



**HAL**  
open science

# COMPLEXES POLYMETALLIQUES DE LANTHANIDES (III) POUR LE DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX LUMINESCENTS

Claire Marchal

► **To cite this version:**

Claire Marchal. COMPLEXES POLYMETALLIQUES DE LANTHANIDES (III) POUR LE DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX LUMINESCENTS. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00414350

**HAL Id: tel-00414350**

**<https://theses.hal.science/tel-00414350>**

Submitted on 8 Sep 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Présentée par

Claire Marchal

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1  
(Spécialité Chimie Inorganique et Biologique)

## Complexes polymétalliques de lanthanides(III) pour le développement de nouveaux matériaux luminescents

Soutenue le 24 septembre 2008 devant le jury composé de

<i>Président :</i>	Pr. Jean-Claude MOUTET	UJF Grenoble
<i>Rapporteurs :</i>	Pr. Katharina FROMM Pr. Claude PIGUET	Université de Fribourg Université de Genève
<i>Examineur :</i>	Dr. Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ	ULP Strasbourg
<i>Directrice de thèse :</i>	Dr. Marinella MAZZANTI	CEA Grenoble



# Merci !

Quel plaisir de pouvoir enfin exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont aidée, soutenue et encadrée au cours de ces trois années de thèse !

L'exercice n'est pas aisé, je vais tout simplement essayer de n'oublier personne ...

Tout d'abord, je tenais à remercier les membres de mon jury, Pr. Katharina Fromm, Pr. Claude Piguet, Pr. Jean-Claude Moutet et Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse.

Je dois bien entendu beaucoup à l'encadrement de ma directrice de thèse, Marinella Mazzanti : merci Marinella de m'avoir poussée à toujours donner le meilleur de moi-même.

Je tiens à remercier infiniment Yaroslav Filinchuk pour sa disponibilité et son efficacité quant à la résolution de mes structures cristallographiques. Merci pour les nombreuses discussions scientifiques et merci de m'avoir permis de découvrir l'ESRF.

Un immense merci à Jacques Pécaut pour sa patience, son optimisme et son soutien sans faille. Le vendredi, jour dédié aux capillaires (je suis sûre qu'un jour, ça va te manquer ...). Merci de m'avoir tant aidée pour la compréhension de mes structures et d'avoir répondu à toutes mes questions métaphysiques ... Ce fut un très grand plaisir de travailler avec toi.

Merci aussi à Christelle Gateau et Lydia Ouadah pour leurs encouragements et leur aide précieuse en synthèse organique. Merci Lydia pour ton soutien des derniers mois. Bon courage pour la suite ...

Merci également à Daniel Imbert pour les mesures de luminescence et pour toutes ses explications concernant la photophysique des lanthanides, à Pierre-Alain Bayle pour sa patience et son aide précieuse en RMN, et merci à Colette pour les mesures de spectrométrie de masse et pour sa disponibilité constante.

Cette thèse doit beaucoup aux membres du laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination : merci à Célia, Laurence et Aline, les copines de la pause thé, à Emilie, pour son écoute et sa disponibilité, à Olivier pour ses délicieux gâteaux, Clément et Marion, mes précieux colocataires de bureau, merci pour votre soutien et tous vos conseils. Merci à Alex ma co-thésarde préférée et Zohra, la secrétaire la plus efficace que je connaisse. Merci Federico pour ton aide (extrêmement précieuse) en informatique. Merci à Fabien, Greg, Flo, Lionel, Eugen, Pawel et Anaïs ... et à tous les membres du laboratoire.

Mes derniers remerciements (mais non les moindres) vont à mes proches : merci à mes parents et mes chères petites soeurs d'avoir toujours cru en moi ; merci à tous mes amis éparpillés un peu partout en France et dans le monde ; merci à ma belle-famille et enfin, merci Virgile pour ta patience et ton soutien sans faille ...

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>Les lanthanides</b>	<b>17</b>
1.1	Propriétés fondamentales des lanthanides . . . . .	17
1.1.1	Chimie de coordination . . . . .	17
1.1.2	Propriétés magnétiques des lanthanides (III) . . . . .	21
1.1.3	Propriétés spectroscopiques des lanthanides (III) . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Luminescence des lanthanides</b>	<b>25</b>
2.1	Définitions . . . . .	25
2.1.1	Fluorescence et phosphorescence . . . . .	25
2.1.2	Rendement quantique . . . . .	26
2.2	Les complexes de Ln(III) luminescents . . . . .	27
2.2.1	Différentes voies de sensibilisation . . . . .	27
2.2.2	Conception de chélates de Ln(III) luminescents . . . . .	32
2.2.3	Exemples de chromophores pour les ions Tb(III) et Eu(III) . .	34
2.2.4	Exemples de chromophores pour les ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge . . . . .	38
2.2.5	Ligands multidentés . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Applications des complexes de lanthanides (III)</b>	<b>45</b>
3.1	Catalyse asymétrique . . . . .	45
3.2	Hydrolyse de la liaison phosphodiester des molécules d'ADN et d'ARN	46

3.3	Complexes de Ln(III) dans le diagnostic biomédical . . . . .	48
3.3.1	Agent de contraste pour l'IRM . . . . .	48
3.3.2	Sondes luminescentes . . . . .	50
3.4	Matériaux électroluminescents . . . . .	54
3.4.1	Exemples d'applications des ions émettant dans le proche infrarouge . . . . .	54
3.4.2	Diodes électroluminescentes . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Contexte et objectifs du travail</b>	<b>63</b>
<b>II</b>	<b>Synthèse et étude de polymères de coordination à base de lanthanides(III)</b>	<b>67</b>
<b>1</b>	<b>Introduction sur les polymères de coordination</b>	<b>71</b>
1.1	Caractéristiques des polymères . . . . .	71
1.1.1	Eléments constitutifs . . . . .	72
1.1.2	Motifs des polymères de coordination . . . . .	75
1.1.3	Synthèse et caractérisation . . . . .	76
1.2	Applications des polymères de coordination avec les Ln(III) . . . . .	77
1.2.1	Composés poreux . . . . .	78
1.2.2	Composés luminescents . . . . .	83
<b>2</b>	<b>Conception des ligands</b>	<b>87</b>
<b>3</b>	<b>Polymères de coordination avec le ligand H<sub>4</sub>tpabn</b>	<b>91</b>
3.1	Stratégie . . . . .	91
3.2	Synthèse et caractérisation du ligand H <sub>4</sub> tpabn . . . . .	92
3.3	Structure des complexes à l'état solide . . . . .	93
3.3.1	Composés à 1D avec Tb(III) et Er(III) . . . . .	93
3.3.2	Composé à 2D avec Eu(III) . . . . .	98
3.3.3	Composé à 1D avec Nd(III) . . . . .	103
3.3.4	Comparaison des structures . . . . .	107

3.3.5	Composés hétérométalliques . . . . .	108
3.4	Caractérisations . . . . .	109
3.4.1	Analyses thermogravimétriques . . . . .	109
3.4.2	Diffraction de poudres . . . . .	111
3.5	Propriétés photophysiques . . . . .	116
3.5.1	Composés émettant dans le visible . . . . .	116
3.5.2	Composés émettant dans le proche infrarouge . . . . .	120
3.6	Conclusion . . . . .	124
<b>4</b>	<b>Etude de la complexation des ligands H<sub>4</sub>tpapn et H<sub>4</sub>tpacn</b>	<b>125</b>
4.1	Ligand H <sub>4</sub> tpapn . . . . .	126
4.1.1	Synthèse et caractérisation du ligand H <sub>4</sub> tpapn . . . . .	126
4.1.2	Etude de la complexation avec les ions Ln(III) . . . . .	126
4.2	Ligand H <sub>4</sub> tpacn . . . . .	129
4.2.1	Synthèse et structure du ligand H <sub>4</sub> tpacn . . . . .	129
4.2.2	Etude de la complexation avec les ions Ln(III) . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Polymères de coordination avec le ligand H<sub>6</sub>trenpa</b>	<b>131</b>
5.1	Stratégie . . . . .	131
5.2	Synthèse et caractérisation du ligand H <sub>6</sub> trenpa . . . . .	132
5.3	Synthèse et structure des complexes à l'état solide . . . . .	133
5.4	Stabilité thermique . . . . .	137
5.5	Propriétés spectroscopiques . . . . .	137
<b>III</b>	<b>Vers la formation d'assemblages polymétalliques discrets</b>	<b>141</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>145</b>
1.1	Assemblages chiraux . . . . .	145
1.1.1	Préambule . . . . .	145
1.1.2	Synthèse diastéréosélective . . . . .	146
1.1.3	Synthèse énantiosélective . . . . .	148

1.1.4	Assemblages chiraux avec les lanthanides (III) . . . . .	149
1.2	Assemblages avec les ions lanthanides . . . . .	150
1.3	Stratégies pour la mise au point d'assemblages supramoléculaires . . .	150
1.3.1	Formation de clusters par hydrolyse contrôlée . . . . .	150
1.3.2	Assemblages contrôlés par les ligands . . . . .	151
<b>2</b>	<b>Travaux antérieurs réalisés au laboratoire</b>	<b>167</b>
<b>3</b>	<b>Etudes du ligand tridentate et dissymétrique H<sub>2</sub>hqa</b>	<b>173</b>
3.1	Choix du ligand . . . . .	173
3.1.1	L'unité 8-hydroxyquinoléine . . . . .	174
3.1.2	Complexes polynucléaires avec l'unité 8-hydroxyquinoléine . .	177
3.2	Etude de la complexation des Ln(III) avec le ligand H <sub>2</sub> hqa . . . . .	178
3.2.1	Etudes en solution . . . . .	178
3.2.2	Complexe {[Nd(H <sub>1/2</sub> hqa) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> } <sup>3-</sup> . . . . .	182
3.2.3	Complexe [Nd(hqa) <sub>3</sub> ]K <sub>3</sub> . . . . .	189
3.2.4	Etudes de la formation d'assemblages . . . . .	194
3.2.5	Propriétés photophysiques . . . . .	195
3.2.6	Conclusion . . . . .	197
<b>4</b>	<b>Assemblages avec des nouveaux ligands tétradentes et dissymétriques</b>	<b>199</b>
4.1	Choix de l'oxazoline . . . . .	200
4.2	Etude des différentes voies de synthèse des ligands HPhoxbipyra et Hoxbipyra . . . . .	203
4.2.1	Première voie de synthèse . . . . .	204
4.2.2	Seconde voie de synthèse . . . . .	207
4.2.3	Synthèse et caractérisation du ligand HPhoxbipyra . . . . .	211
4.2.4	Perspectives . . . . .	211
4.3	Etude de la complexation du ligand HPhoxbipyra avec Eu(III) . . . .	212
4.3.1	Structure en solution dans le méthanol . . . . .	212
4.3.2	Structure en solution dans l'acétonitrile . . . . .	214

4.3.3	Structure à l'état solide . . . . .	218
4.3.4	Conclusion . . . . .	224
<b>IV</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>227</b>
<b>V</b>	<b>Experimental part</b>	<b>235</b>
<b>1</b>	<b>General</b>	<b>239</b>
1.1	Solvents and starting materials . . . . .	239
1.2	Chromatography . . . . .	239
1.3	Characterization . . . . .	240
<b>2</b>	<b>Ligand synthesis</b>	<b>241</b>
2.1	H <sub>4</sub> tpabn ligand . . . . .	241
2.2	H <sub>4</sub> tpapn ligand . . . . .	245
2.3	H <sub>4</sub> tpacn ligand . . . . .	246
2.4	H <sub>6</sub> trenpa ligand . . . . .	248
2.5	HPhoxbipyra ligand . . . . .	249
<b>3</b>	<b>Synthesis of lanthanide(III) complexes</b>	<b>255</b>
3.1	H <sub>4</sub> tpabn ligand . . . . .	255
3.2	H <sub>6</sub> trenpa ligand . . . . .	259
3.3	H <sub>4</sub> tpapn ligand . . . . .	259
3.4	H <sub>2</sub> hqa ligand . . . . .	260
3.5	HPhoxbipyra ligand . . . . .	262
<b>4</b>	<b>Analytical</b>	<b>267</b>
4.1	Potentiometric titrations . . . . .	267
4.2	Photoluminescence measurements . . . . .	268
4.3	Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy . . . . .	270
4.4	Thermogravimetric analyses (TGA) . . . . .	271

<b>5 Crystallography</b>	<b>273</b>
5.1 Single crystal X-ray diffraction . . . . .	273
5.2 Powder X-ray diffraction . . . . .	275
<b>Bibliographie</b>	<b>278</b>
<b>Annexes</b>	<b>296</b>
Annexe A - Spectres de diffraction de poudre . . . . .	299
Annexe B - Spectres d'analyse thermogravimétrique . . . . .	304
Annexe C - Etudes supplémentaires de luminescence . . . . .	307
Annexe D - Tables cristallographiques . . . . .	308
<b>Publications</b>	<b>324</b>





## Avant-propos

Le processus d'auto-assemblage représente une méthodologie de synthèse très puissante pour l'élaboration de structures complexes et de grande taille [1]. La notion d'auto-assemblage est une notion sous-jacente de la «chimie supramoléculaire» qui elle-même définit l'organisation des molécules dans de larges structures, liées entre elles par des interactions faibles telles que les liaisons hydrogène, les interactions  $\pi$ - $\pi$  et les liaisons de Van der Waals. Jean-Marie Lehn définit la chimie supramoléculaire comme une science «informative» : des sous-unités moléculaires contenant certaines informations s'auto-assemblent en un composé spécifique de taille plus importante [2]. Ainsi, un complexe auto-assemblé présente des caractéristiques uniques ne pouvant pas être trouvées chez les molécules individuelles. Ces propriétés dépendent à la fois de la nature des constituants et des interactions existant entre eux. Par conséquent, en chimie de coordination, un choix judicieux du ligand organique et du centre métallique peut permettre l'obtention de matériaux supramoléculaires fonctionnels, pouvant atteindre des tailles nanométriques.

Les métaux de transition sont les métaux les plus communément utilisés pour la construction d'assemblages car leur géométrie de coordination définie permet de prévoir la structure finale de manière relativement précise.

Du fait du contrôle difficile de la coordination des ions Ln(III), la chimie de ces derniers a longtemps été délaissée et les systèmes polymétalliques à base d'éléments  $f$  restent encore peu nombreux. Cependant, les nombreuses applications éventuelles de ces complexes en chimie des matériaux (convertisseurs de lumière) [3, 4], mais aussi en imagerie médicale [5, 6], biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN et de l'ARN) [7, 8, 9], en catalyse asymétrique [10, 11] et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide/lanthanide) [12, 13] rendent ce défi très motivant à relever.

Afin de comprendre les processus d'assemblage des complexes polymétalliques, nous nous sommes intéressés, au cours de mon travail de thèse, à la synthèse et à l'étude de deux différents types d'assemblages à base de lanthanides : des assemblages infinis (ou polymères de coordination) et des assemblages discrets.

Ainsi, après une partie introductive présentant les propriétés des ions lanthanides et de leurs complexes, ainsi que certaines applications de ces derniers, la deuxième partie sera consacrée aux polymères de coordination. Enfin, la troisième partie présentera la mise au point d'assemblages polymétalliques discrets.



# Première partie

## Introduction générale



# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Les lanthanides</b>	<b>17</b>
1.1	Propriétés fondamentales des lanthanides . . . . .	17
1.1.1	Chimie de coordination . . . . .	17
1.1.2	Propriétés magnétiques des lanthanides (III) . . . . .	21
1.1.3	Propriétés spectroscopiques des lanthanides (III) . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Luminescence des lanthanides</b>	<b>25</b>
2.1	Définitions . . . . .	25
2.1.1	Fluorescence et phosphorescence . . . . .	25
2.1.2	Rendement quantique . . . . .	26
2.2	Les complexes de Ln(III) luminescents . . . . .	27
2.2.1	Différentes voies de sensibilisation . . . . .	27
2.2.2	Conception de chélates de Ln(III) luminescents . . . . .	32
2.2.3	Exemples de chromophores pour les ions Tb(III) et Eu(III) . .	34
2.2.4	Exemples de chromophores pour les ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge . . . . .	38
2.2.5	Ligands multidentés . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Applications des complexes de lanthanides (III)</b>	<b>45</b>
3.1	Catalyse asymétrique . . . . .	45

---

3.2	Hydrolyse de la liaison phosphodiester des molécules d'ADN et d'ARN	46
3.3	Complexes de Ln(III) dans le diagnostic biomédical . . . . .	48
3.3.1	Agent de contraste pour l'IRM . . . . .	48
3.3.2	Sondes luminescentes . . . . .	50
3.4	Matériaux électroluminescents . . . . .	54
3.4.1	Exemples d'applications des ions émettant dans le proche in- frarouge . . . . .	54
3.4.2	Diodes électroluminescentes . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Contexte et objectifs du travail</b>	<b>63</b>

---

# Les lanthanides

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc  $f$ , allant du lanthane ( $Z = 57$ ) au lutécium ( $Z = 71$ ). En parcourant la période, la configuration électronique de l'atome varie de  $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$  à  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$  (Tableau 1), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche  $4f$ . La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration  $[\text{Xe}]f^{n+1}6s^2$ .

Ainsi, la perte d'un électron  $4f$  et des deux électrons  $6s$  conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [14]. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou  $\text{Ln}^{3+}$ ) que nous nous intéresserons par la suite.

## 1.1 Propriétés fondamentales des lanthanides

### 1.1.1 Chimie de coordination

Les orbitales  $4f$  présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines  $5s^2$  et  $5p^6$  et sont ainsi protégées des perturbations externes [15]. Ainsi, les électrons de valence  $4f$  sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par une interaction covalente impliquant des électrons  $4f$  est impossible. L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. Une autre conséquence est le faible effet du champ des ligands, qui peut être considéré comme

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
58	Cérium	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Prométhéum	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samarium	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Europium	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Terbium	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Holmium	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Erbium	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Thulium	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

**Tableau 1** – Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

une perturbation de l'ion libre. Cet effet est de l'ordre de 500 cm<sup>-1</sup>, contre 5000 à 30000 cm<sup>-1</sup> pour les métaux de transition.

Ainsi, contrairement aux métaux *d*, les niveaux d'énergie dans les complexes de lanthanides (III) sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés spectroscopiques et magnétiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique coordonné au métal.

Les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson [2]. De ce fait, ils ont plus d'affinité pour les ligands à atomes donneurs «durs» (O, halogènes) que pour les ligands à atomes donneurs plus «mous» (S, P, N aromatique). La liaison métal-ligand est purement ionique, les complexes ainsi formés sont généralement «labiles», impliquant un échange de ligands facilité. Pour former des

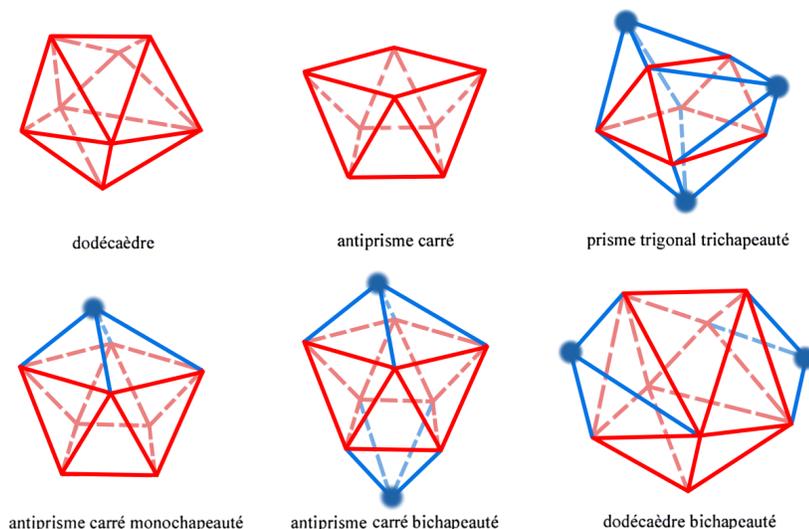
complexes stables en solution aqueuse, les ligands doivent posséder des atomes donneurs qui puissent déplacer les molécules d'eau fortement liées à l'ion Ln(III). Les donneurs durs anioniques de types carboxylates, phosphinates ou phosphonates lient fortement les ions trivalents. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers.

La forte acidité au sens de Lewis des ions Ln(III) conduit également à l'activation des molécules d'eau coordonnées au centre métallique, donnant lieu à la formation, à pH basique, d'hydroxocomplexes insolubles Ln(OH)<sub>3</sub>.

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par une faible préférence stéréochimique dans la coordination. Par conséquent, les nombres de coordination ainsi que leurs géométries associées sont essentiellement contrôlés par des facteurs stériques et électrostatiques [16]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre (6-12) d'atomes donneurs de façon à minimiser l'énergie électrostatique. D'autre part, les contraintes stériques vont avoir une très grande influence sur la sphère de coordination. Un ligand multi-dente donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion en stabilisant le complexe par effet chélate.

A l'état solide, des nombres de coordination variant entre 3 et 14 peuvent être observés, les plus fréquents se situent entre 8 et 10. Les polyèdres de coordination associés sont souvent déformés par rapport aux polyèdres modèles. Pour une coordination de 8, les polyèdres les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre, pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et l'antiprisme carré cappé et enfin pour une coordination de 10, l'antiprisme carré bicappé et le dodécaèdre bicappé (Figure 1).

En solution, les nombres de coordination sont plus difficiles à prévoir [17]. En effet, l'acide dur qu'est l'ion Ln(III) va compléter sa sphère de coordination en se liant à des molécules de solvant ou des anions (eau, chlorure, hydroxyde, ...) si le nombre d'atomes donneurs du ligand est trop petit ou sa densité électronique trop



**Figure 1** – *Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides (III).*

faible. Très souvent, on observe une décroissance globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. En particulier, de nombreuses études ont montré que dans l'eau, les ions lanthanides du début de la série ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus petits ( $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$ ) présentent préférentiellement une coordination de 8 et un équilibre entre des nombres de coordination de 8 et de 9 est observé pour  $\text{Ln} = \text{Nd-Tb}$  [18]. La décroissance systématique du rayon ionique observé le long de la série (de  $\text{Ln} = \text{La}$  à  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ), liée à une contraction progressive des orbitales  $5s$  et  $5p$  et appelée «contraction lanthanidique» [19] peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste très faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs). Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion  $\text{Ln(III)}$  donné. Par ailleurs, le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de  $0,3 \text{ \AA}$  lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (Tableau 2) [20].

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

**Tableau 2** – Rayons ioniques ( $\text{Å}$ ) des ions  $\text{Ln(III)}$  en fonction du nombre de coordination [20].

### 1.1.2 Propriétés magnétiques des lanthanides (III)

Tous les ions lanthanides possédant des électrons  $4f$  non appariés sont paramagnétiques. Parmi eux, l'ion  $\text{Gd(III)}$ , situé au milieu de la série, est particulièrement intéressant. En effet, ses 7 électrons non appariés ( $S = 7/2$ ) lui confèrent un moment magnétique élevé et la symétrie de son état orbital S lui permet de présenter un temps de relaxation électronique long ( $T_{1e} > 10^{-9}$  s) en comparaison des autres  $\text{Ln(III)}$  paramagnétiques ( $\sim 10^{-13}$  s pour  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{Yb(III)}$  et  $\text{Dy(III)}$ ) [21]. De ce fait, les complexes de  $\text{Gd(III)}$  sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique.

### 1.1.3 Propriétés spectroscopiques des lanthanides (III)

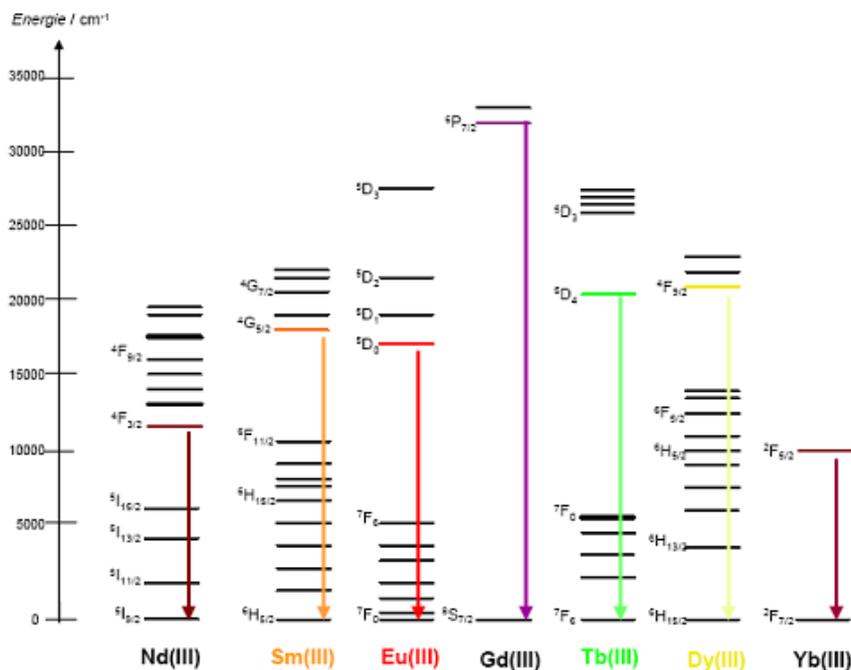
Tous les ions lanthanides, exceptés  $\text{La(III)}$  et  $\text{Lu(III)}$  (de configurations respectives  $4f^0$  et  $4f^{14}$ ) sont luminescents. Les transitions  $f-f$  sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin).

En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques  $J$  ou de différentes parités atténuent cette interdiction. De ce fait, les ions lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire faibles (entre 1 et 10  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et certains ions présentent une durée de vie de luminescence longue (de l'ordre de la milliseconde pour les ions  $\text{Eu(III)}$  et  $\text{Tb(III)}$ ).

Nous avons vu précédemment que du fait du blindage des électrons  $4f$ , le champ cristallin a une faible influence sur les orbitales  $4f$ . Ainsi, la longueur d'onde d'émission du métal est indépendante du ligand organique utilisé et n'est pratiquement pas déplacée. Par ailleurs, l'absorption et l'émission sont quasi-monochromatiques. L'efficacité de la luminescence des ions  $\text{Ln(III)}$  est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental : plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental (que nous nommerons "désexcitation", par la suite) non radiatifs sont probables. Le diagramme partiel d'énergies de certains ions  $\text{Ln(III)}$  aqueux est représenté Figure 2.

Les ions  $\text{Tb(III)}$  et  $\text{Eu(III)}$  ont des temps de vie raisonnables (autour de la milliseconde) et émettent dans le visible (vert  $\lambda_{em} = 550$  nm et rouge  $\lambda_{em} = 620$  nm, respectivement). De ce fait, ce sont les ions les plus utilisés pour leur application comme sondes luminescentes pour l'analyse et le diagnostic biomédical. Dans une moindre mesure,  $\text{Sm(III)}$  (orange  $\lambda_{em} = 590$  nm) et  $\text{Dy(III)}$  (jaune-orange  $\lambda_{em} = 570$  nm) sont également employés. L'utilisation des ions émettant dans l'infrarouge ( $\text{Nd(III)}$  :  $\lambda_{em} = 1065$  nm,  $\text{Er(III)}$  :  $\lambda_{em} = 1550$  nm et  $\text{Yb(III)}$  :  $\lambda_{em} = 978$  nm), délaissée il y a quelque temps, est aujourd'hui en plein essor. Initialement utilisés dans le développement de fibres optiques, de lasers et d'amplificateurs pour les télécommunications,[22, 23] ils suscitent aujourd'hui un intérêt remarquable pour le développement de sondes luminescentes pour l'analyse biomédicale. En effet, une émission dans l'infrarouge permet de s'affranchir de l'absorption de l'eau et du milieu biologique qui deviennent transparents aux longueurs d'ondes supérieures à 900 nm. Cela permet ainsi d'explorer des tissus beaucoup plus profonds (20 cm au lieu de quelques millimètres). L'ion  $\text{Gd(III)}$ , en revanche, est peu utilisé car son émis-

sion dans l'ultraviolet interfère avec les processus d'absorption ou d'émission des composés organiques et biologiques.



**Figure 2** – Diagramme partiel d'énergies pour les ions  $Ln(III)$  aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux [4].



# Luminescence des lanthanides

## 2.1 Définitions

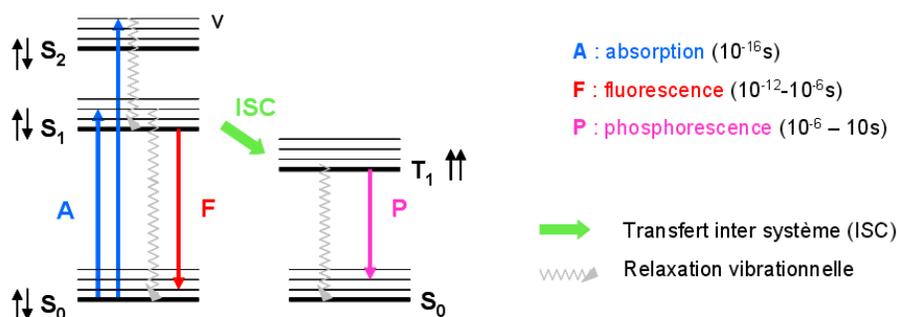
### 2.1.1 Fluorescence et phosphorescence

Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental ( $S_0$ ), absorbe un photon, il en résulte un état électronique d'énergie supérieure appelé «état excité». Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état  $S_0$  peut se faire soit par des processus vibrationnels ( $10^{-12}$  -  $10^{14}$  s), soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée *luminescence*. L'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et le niveau accepteur de l'état fondamental. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre  $S_1 \rightarrow S_0$  sont illustrés par le diagramme de Jablonski (Figure 3).

Après absorption, l'état excité est relaxé de l'état singulet  $S_1$  jusqu'au niveau fondamental. Les processus non radiatifs mis en jeu peuvent impliquer soit des collisions avec les molécules de solvant, soit des échanges vibrationnels avec les molécules environnantes à l'état solide. Ensuite, deux types de mécanisme de luminescence peuvent avoir lieu. Ils sont principalement différenciés par leurs temps caractéristiques :

**La fluorescence** résulte de l'émission d'un photon en association avec le transfert de spin de l'état singulet  $S_1^0$  vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental ( $S_0^*$ ). La durée de vie de l'état excité est comprise entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$ s.

**La phosphorescence** implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires. Cette conversion, plus lente ( $10^{-8}$  s), est appelée *transfert inter système*. Elle est en théorie «interdite» mais favorisée par la présence d'atomes lourds comme les lanthanides. Ensuite, le transfert  $T_1 \rightarrow S_0$  implique des états de multiplicité différente et est également interdit. La durée de vie d'un état phosphorescent est donc relativement longue : de  $10^{-6}$  à 10 s.



**Figure 3** – Diagramme de Jablonski. ( $S$  : état singulet,  $T$  : état triplet,  $v$  : niveaux vibrationnels associés)

### 2.1.2 Rendement quantique

L'efficacité d'un processus luminescent est donnée par son rendement quantique  $\Phi$ . Il est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis par la substance sur le nombre de photons absorbés, à une température donnée. Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus fort que les désexcitations non radiatives sont minimisées.

Cependant, les coefficients d'extinction molaires des ions Ln(III) sont faibles. De ce fait, les ions lanthanides ne peuvent être excités que par des sources lasers de haute énergie. En revanche, lorsqu'ils sont incorporés dans un complexe de struc-

ture adaptée, les ions Ln(III) peuvent être excités au moyen de sources lumineuses classiques.

## 2.2 Les complexes de Ln(III) luminescents

Au sein de ces complexes, le ligand organique possède un (ou plusieurs) chromophores présentant une forte absorption, distincte de celle de l'ion Ln(III), et jouant le rôle d'antenne (Figure 4).

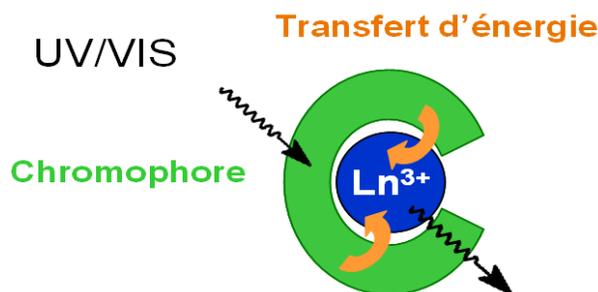


Figure 4 – Principe de l'effet d'antenne.

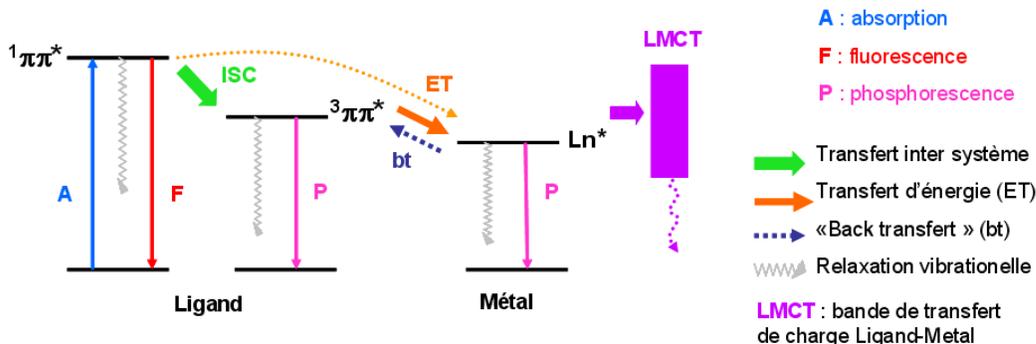
D'autres mécanismes de sensibilisation peuvent être également envisagés.

### 2.2.1 Différentes voies de sensibilisation

#### Effet d'antenne

Le processus le plus souvent impliqué met en jeu l'état triplet du ligand. Il se déroule en quatre étapes illustrées à la Figure 5. Le chromophore organique absorbe l'énergie lumineuse et peuple ses états excités singulets  $^1\pi\pi^*$ . Le ligand est adapté si d'une part, un transfert inter système permet le peuplement de son état excité triplet  $^3\pi\pi^*$  et si, d'autre part, un transfert d'énergie efficace a lieu de cet état triplet vers les états excités du lanthanide. Les états excités du lanthanide sont ensuite relaxés par un processus radiatif, conduisant à l'émission de lumière. Ce mécanisme est communément admis pour tous les complexes de lanthanides, à l'exception de l'ion Ytterbium(III). Le transfert inter système est efficace si le niveau de l'état triplet

du ligand est en adéquation avec l'état excité du métal. Dans le cas d'une différence d'énergie trop faible, un transfert en retour («back transfert») vers l'état triplet a lieu.



**Figure 5** – Sensibilisation des  $Ln(III)$  par le ligand : mécanisme impliquant l'état triplet du ligand.

### Autres voies d'activation

**Transferts par les bandes de transfert de charge.** Le transfert par les bandes de transfert de charge ligand - métal (LMCT) ou métal - ligand (MLCT) permet également de sensibiliser le métal. Cette méthode est largement utilisée pour exciter les métaux de transition. Elle est cependant peu utilisée pour les lanthanides car d'une part, les bandes de transfert de charge sont plus faibles et d'autre part, leur niveau d'énergie doit être parfaitement contrôlé. En effet, un niveau suffisamment élevé permet le transfert vers l'état excité  $Ln^*$  et exacerbe la luminescence; en revanche un niveau d'énergie trop bas l'éteint (Figure 5). Les bandes de transfert de charge sont ainsi impliquées dans les processus de désactivation non radiatifs électriques comme le Transfert Electronique Photo-induit (PET). Ce phénomène est lié à une oxydation ou une réduction du métal associée à l'excitation du ligand. Il est d'autant plus probable que le caractère électro-attracteur ou donneur d'une molécule est exacerbé dans son état excité. En général, une réduction du métal est observée. Elle est d'autant plus favorisée que le métal est facilement réduit :  $Eu(III) > Sm(III) > Yb(III)$  [24].

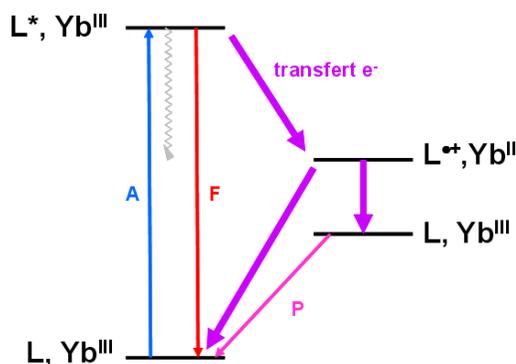
**Sensibilisation par les métaux d.** Le dernier mode d'excitation implique le transfert énergétique  $d \rightarrow f$  depuis un métal de transition. Cette stratégie est particulièrement adaptée pour la sensibilisation des ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge. Deux types de transferts énergétiques sont possibles : transfert à travers les liaisons ou à travers l'espace.

Récemment des complexes bimétalliques  $d-f$  ont été mis au point avec les ions Cr(III), Pt(II) et Ru(II) afin de favoriser le peuplement de l'état excité des ions Ln(III). Dans ce contexte, Guo *et al.* ont reporté le complexe tétramétallique  $\text{Ru}_2\text{Ln}_2$  (Ln = Yb, Nd) où l'état triplet LMCT du système Ru-bipy est particulièrement adapté pour la sensibilisation de l'ion Nd(III), et, dans une moindre mesure, de l'ion Yb(III) [25].

Une autre approche consiste à augmenter le temps de vie de luminescence des ions émettant dans le proche infrarouge. Ainsi, Imbert *et al.* ont réussi à augmenter ce temps de vie de luminescence de l'ordre de la milliseconde en contrôlant la population du niveau excité de Ln(III) par des transferts énergétiques Cr(III)  $\rightarrow$  Ln(III) dans des hélicates bimétalliques où le temps de vie intrinsèque de l'ion Cr(III) est long [26].

### Cas de l'ion Yb(III)

Pour l'ion Yb(III) qui ne possède qu'un état excité ( $^2\text{F}_{5/2}$ ,  $E = 10300 \text{ cm}^{-1}$ ), le mécanisme de transfert d'énergie depuis le chromophore est plus controversé. Deux alternatives ont été proposées. La première suggère un transfert «classique» par l'intermédiaire de l'état triplet du ligand en dépit d'une différence d'énergie importante entre les états  $^3\pi\pi^*$  et  $\text{Ln}^*$ ; l'énergie en excès étant transformée en énergie vibrationnelle et en chaleur [27]. La deuxième explication met en jeu un transfert d'électron associé à un mécanisme d'oxydoréduction impliquant le degré d'oxydation Yb(II). Ce mécanisme est illustré à la Figure 6. Il n'est envisageable que si les deux étapes de transfert d'électron sont thermodynamiquement possibles.



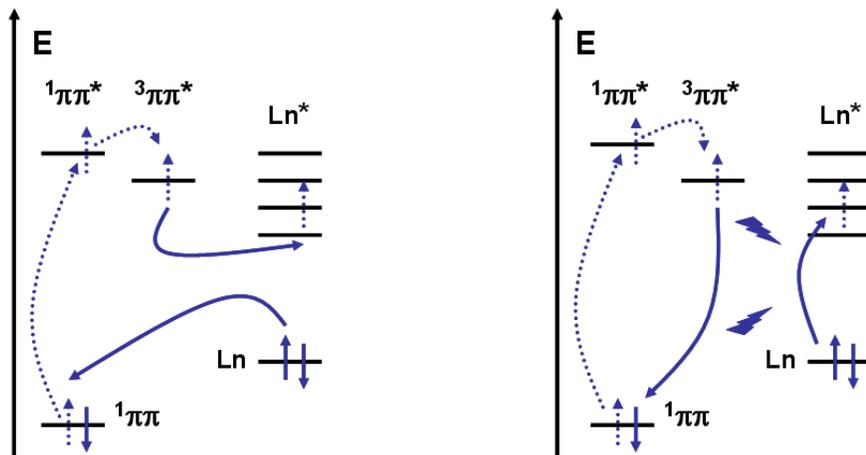
**Figure 6** – Mécanisme par transfert d'électron pour la sensibilisation de l'Yb(III).

Ce mécanisme a été mis en évidence par Horrocks *et al.* [28] en observant la luminescence de l'Yb(III) en présence de parvalbumine après excitation des unités tryptophanes de la protéine. La réduction de l'Yb(III) par le tryptophane dans son état excité singulet  $L^*$  produit un radical cationique  $L^{\cdot+}$  et Yb(II). Le radical cation, oxydant très puissant, va oxyder à nouveau l'Yb(II) pour donner le ligand L dans son état fondamental et le métal trivalent, soit dans son état fondamental  $L_n$ , soit dans son état excité  $L_n^*$ . La fraction de  $L_n^*$  obtenue est à l'origine de la phosphorescence observée.

### Les mécanismes de transfert

Le transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers les états excités du métal est un phénomène très complexe qui implique plusieurs mécanismes. Deux mécanismes limites ont été proposés et sont représentés Figure 7 : celui de Dexter et celui de Förster.

- Le mécanisme de Dexter [29] repose sur un échange électronique entre le ligand et le métal. Ce transfert nécessite un contact entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur. Ainsi, son efficacité dépend exponentiellement de la distance  $R$  entre le donneur et l'accepteur ( $e^{-R}$ ). On peut considérer qu'il cesse d'être impliqué au delà de  $R = 3 \text{ \AA}$ .



**Figure 7** – Représentation schématique des mécanismes de Dexter (à gauche) et de Förster (à droite).

- Le mécanisme de Förster [30] s’appuie sur le couplage entre le moment dipolaire associé à l’état triplet et celui des orbitales  $4f$ . Dans le cas d’un mécanisme purement dipolaire, l’efficacité du transfert peut être estimée à partir de l’équation simplifiée suivante :

$$\eta_{sph} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (2.1)$$

avec  $R$  la distance donneur-accepteur et  $R_0$  la distance de Förster, correspondant à une efficacité de transfert moyenne de 50%. Elle dépend de plusieurs paramètres comme le rendement quantique du donneur (en absence d’accepteur), l’indice de réfraction du milieu étudié, l’intégrale de recouvrement entre le spectre d’émission du donneur et le spectre d’absorption de l’accepteur.

Ainsi, les deux mécanismes impliquent l’intégrale de recouvrement spectrale. Leurs dépendances spécifiques envers la distance donneur-accepteur  $R$  (i.e.  $e^{-R}$  pour l’échange électronique et  $R^{-6}$  pour le couplage dipolaire), limite souvent le mécanisme de Dexter à des distances courtes où le recouvrement orbitalaire est significatif, alors que le mécanisme de Förster peut être efficace sur de plus longues distances.

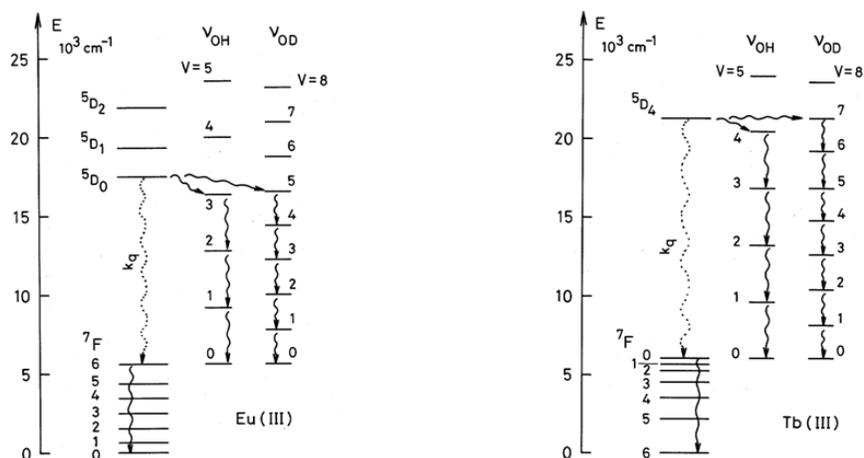
### 2.2.2 Conception de chélates de Ln(III) luminescents

A la lumière de ces mécanismes, plusieurs points doivent attirer notre attention lors de la conception de composés luminescents :

- Les désexcitations non radiatives vibrationnelles liées aux oscillateurs O-H du solvant ou aux vibrations des liaisons du ligand devront être minimisées. Pour cela, la présence d'oscillateurs moléculaires de type O-H ou N-H dans la première sphère de coordination du lanthanide est à éviter. En effet, les modes vibrationnels peuvent interagir avec les niveaux électroniques excités de l'ion, conduisant à une atténuation («quenching») de la luminescence. Ainsi, lorsque des molécules de solvants protiques ( $\text{H}_2\text{O}$ , et dans une moindre mesure  $\text{MeOH}$ ) sont coordonnées au centre métallique, la durée de vie de luminescence et le rendement quantique se trouvent généralement fortement affectés. L'efficacité du processus est fortement influencée par la nature du vibreur. Ainsi, la désactivation par les vibreurs O-H est supérieure à celle provoquée par les vibreurs O-D. Afin d'éviter ces vibrations, les complexes dont la sphère de coordination est saturée sont privilégiés. De plus, pour un vibreur donné, la désactivation est d'autant plus faible que la différence d'énergie  $\Delta E$  entre l'état émissif du lanthanide et son état fondamental est grande. Par exemple, l'extinction de luminescence est plus importante pour l'ion  $\text{Eu(III)}$  ( $\Delta E(^5\text{D}_0-^7\text{F}_6) = 12300 \text{ cm}^{-1}$ ) que pour l'ion  $\text{Tb(III)}$  ( $\Delta E(^5\text{D}_4-^7\text{F}_0) = 14800 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 8).

Elle l'est plus encore pour les ions  $\text{Yb(III)}$ ,  $\text{Er(III)}$  et  $\text{Nd(III)}$  pour lesquels les différences d'énergie  $\Delta E$  sont beaucoup plus faibles (de  $10400 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ion  $\text{Yb(III)}$  à  $4400 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ion  $\text{Nd(III)}$ ). Pour ces ions émettant dans l'infrarouge, les vibrations dues au ligand organique sont aussi à prendre en compte. En particulier, dans le cas de l'erbium, les liaisons C-H, N-H ou O-H propres au ligand peuvent entraîner un «quenching» total de la luminescence.

- Le niveau énergétique de l'état triplet du ligand doit être correctement positionné par rapport aux états excités de l'ion étudié. Une étude détaillée a été



**Figure 8** – Désexcitations vibrationnelles des complexes d'Eu(III) et de Tb(III) dans l'eau légère et dans  $D_2O$ .

réalisée par Latva et ses collaborateurs sur une série de complexes de Tb(III) et d'Eu(III). Ils ont démontré que le transfert était irréversible à partir d'une différence d'énergie entre les deux états supérieure à  $1850\text{ cm}^{-1}$  [31]. Dans le cas d'une différence énergétique plus faible, un processus de transfert en retour a lieu, conduisant à une désactivation de la luminescence. Pour l'ion Tb(III), la corrélation entre le rendement quantique et l'énergie de l'état triplet du ligand est claire ; le transfert énergétique devient impossible lorsque la position de l'état triplet est situé sous le niveau  $^5D_4$  de Tb(III).

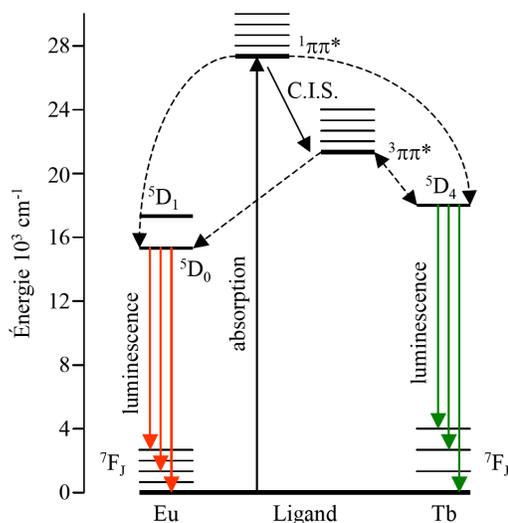
En revanche, pour les complexes d'Eu(III), la relation entre la position énergétique de l'état triplet du ligand et l'efficacité du transfert semble moins bien comprise. Néanmoins, cette même étude a révélé un transfert efficace pour un état triplet du ligand positionné autour de  $22000\text{ cm}^{-1}$ .

Ainsi, le rendement quantique d'un complexe est fortement influencé par les propriétés de son ligand. Celui-ci doit être bien adapté pour limiter les processus de désactivation non radiatifs et ses niveaux d'énergie doivent être en bonne adéquation avec ceux du métal utilisé.

### 2.2.3 Exemples de chromophores pour les ions Tb(III) et Eu(III)

Comme nous venons de le voir, le peuplement d'un état excité de l'ion Ln(III) est facilité par la présence d'un ligand organique agissant comme collecteur d'énergie (effet d'antenne). Deux critères sont indispensables à l'émission d'une luminescence intense : protection par rapport aux désactivations non-radiatives du milieu et transfert d'énergie du ligand au métal efficace. De plus, la stabilité thermodynamique et cinétique du complexe est à prendre en compte.

Le choix des chromophores pour les complexes de terbium et d'euprium sont limités par la grande différence d'énergie existant entre l'état excité et l'état fondamental. Ainsi, le gap énergétique de Tb(III) ( $14800 \text{ cm}^{-1}$ ) nécessite une sensibilisation par des chromophores présentant un état triplet de haute énergie. Un choix plus large de chromophores peut être utilisé pour sensibiliser l'ion Eu(III) dont l'écart énergétique est plus faible que pour Tb(III) ( $12300 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 9).



**Figure 9** – Diagramme d'énergie schématique représentant les transferts d'énergie conduisant à la luminescence des ions Eu(III) et Tb(III).

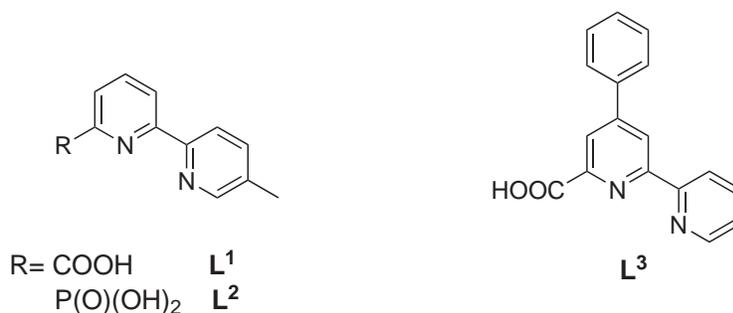
De très bons résultats de luminescence ont été obtenus avec l'unité picolinate.

Notamment, les complexes  $\text{Cs}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$  et  $\text{Cs}_3[\text{Tb}(\text{dpa})_3]$  (avec dpa= acide 2,6-dipicolinique) se sont révélés de très bonnes références pour la détermination des rendements quantiques en solution. Dans l'eau à  $\text{pH} = 7$ , leurs rendements quantiques sont respectivement de  $24 \pm 2,5\%$  et  $22 \pm 2,5\%$  [32].

Le ligand bidente 2,2'-bipyridine (bipy) peut aussi jouer le rôle de chromophore efficace pour la sensibilisation de la luminescence des ions  $\text{Eu}(\text{III})$  et  $\text{Tb}(\text{III})$ . Ainsi, le cryptate de Lehn  $\text{Eu}(\text{bipy}\cdot\text{bipy}\cdot\text{bipy})$  est utilisé commercialement en tant que sonde luminescente depuis une vingtaine d'années [33].

Ziessel et ses collaborateurs ont étudié différents ligands  $\mathbf{L}^1$  et  $\mathbf{L}^2$  dérivés de l'unité bipy (Figure 10). Ils ont montré que malgré une différence d'énergie importante entre l'état triplet des ligands et les états excités des ions  $\text{Eu}(\text{III})$  et  $\text{Tb}(\text{III})$ , la luminescence des ions métalliques est bien sensibilisée, en particulier celle du terbium ( $\Phi = 45,5$  et  $42,2\%$  pour les complexes  $\text{TbL}_3$  dans l'eau avec les ligands  $\mathbf{L}^1$  et  $\mathbf{L}^2$ , respectivement) [34]. En revanche, aucun complexe n'a été isolé à l'état solide.

Récemment, la structure du complexe neutre  $[\text{Eu}(\mathbf{L}^3)_3]$  a été reportée par De Cola et ses collaborateurs. L'incorporation d'un groupement phényle sur l'unité bipy abaisse l'énergie de l'état triplet du ligand. De ce fait, la sensibilisation de la luminescence de l'euporium est plus efficace que celle du terbium :  $\Phi(\text{Eu}) = 60\%$  et  $\Phi(\text{Tb}) = 7\%$  dans l'acétonitrile [35].



**Figure 10** – Ligands dérivés de l'unité bipyridine (bipy).

De même, l'unité terpyridine (terpy) a été largement étudiée et des systèmes très luminescents basés sur le motif  $[\text{Ln}(\text{terpy})_3]^{3+}$  ont été développés par Bünzli et ses

collaborateurs [36]. En particulier, ils ont montré que la substitution en position 4 des trois unités pyridine par un groupement *t*-butylique permettait d'accélérer le transfert inter système et d'augmenter le rendement quantique des complexes 3L : M dérivés. Le complexe Tb(terpy-*t*-Bu)<sub>3</sub> présente un rendement quantique de 67% dans l'acétonitrile anhydre, à comparer aux 4,7% obtenus pour le ligand terpy).

Il a été récemment montré au laboratoire que le ligand terpytz composé d'une unité terpyridine prolongé par deux cycles tétrazoles sensibilise efficacement l'ion Eu(III) : le rendement quantique à l'état solide du complexe 2L : 1Eu est de 35,3% [37].

Le remplacement des pyridines terminales par des groupements benzimidazole conduit au ligand **mbzimpy** (Figure 11) dont les complexes 1 : 1 [Ln(mbzimpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)] (Ln = Eu, Tb) présentent des propriétés de luminescence dans l'acétonitrile similaires aux complexes [Ln(terpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> [38]. Un des grands avantages de l'unité pyridine-benzimidazole est la versatilité de sa chimie. De ce fait, la géométrie du ligand a été peu à peu modifiée pour permettre l'auto-assemblage d'hélicates *d-f* [39] et *f-f* luminescents [40, 41]. Dans tous les cas, l'incorporation d'un groupement carboxamide permet d'améliorer la stabilité et les rendements quantiques des complexes.

Le chromophore 1,10-phénanthroline (phen) (Figure 12) est aussi un photosensibilisateur très efficace pour les ions Ln(III) émettant dans le visible [42]. Des ligands dérivés de l'unité 1,10-phénanthroline ont été mis au point par Reinhoudt, Verhoeven et leurs collaborateurs dont les complexes 2 : 1 de terbium présentent des rendements quantiques parmi les plus élevés de la littérature [43]. En particulier, le complexe dérivé du ligand **L<sup>I</sup>** (Figure 12) présente un rendement quantique de 67% dans l'acétonitrile. De même, les rendements quantiques des complexes d'euporium sont très élevés : le meilleur résultat ( $\Phi = 43\%$ ) est observé avec le ligand **L<sup>II</sup>** (Figure 12).

Une autre unité coordinante est largement utilisée avec les lanthanides : l'unité  $\beta$ -dicétonate. La sphère de coordination des complexes tris hexacoordinés ainsi obtenus peut être complétée par un chromophore (1,10-phénanthroline, bipyridine, bipyrimidine) pour former des complexes hautement luminescents [44]. Par exemple,

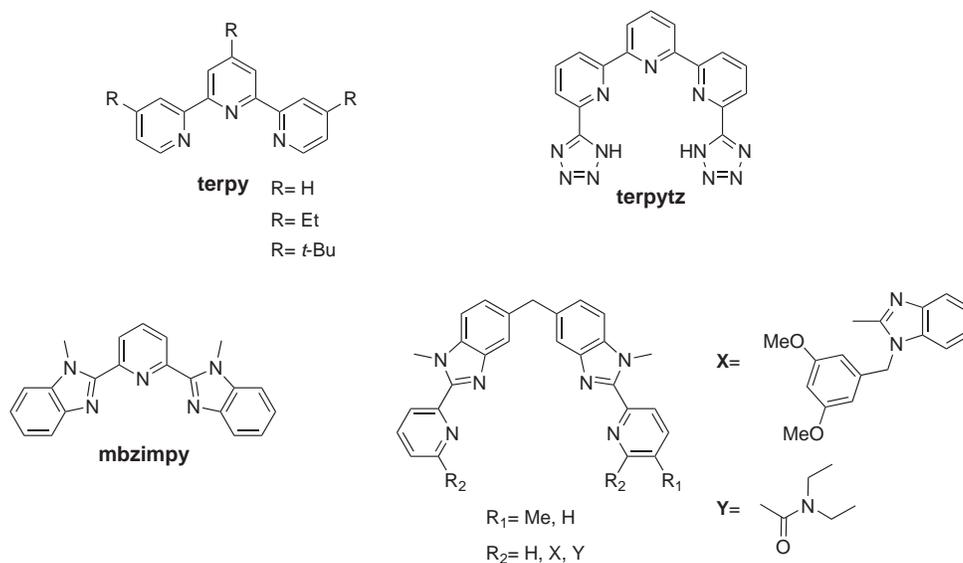


Figure 11 – Ligand terpyridine et ligands dérivés de l'unité benzimidazole.

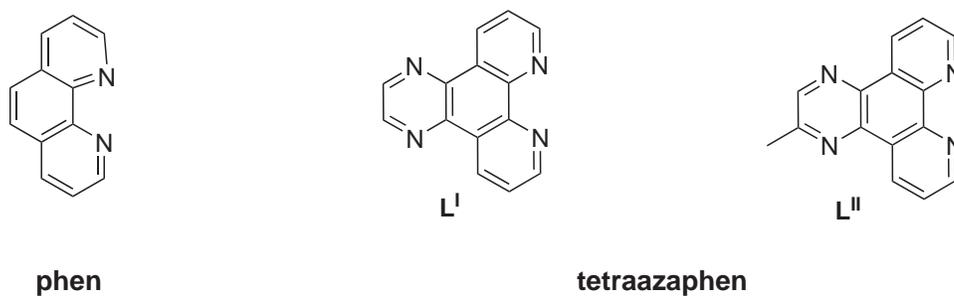
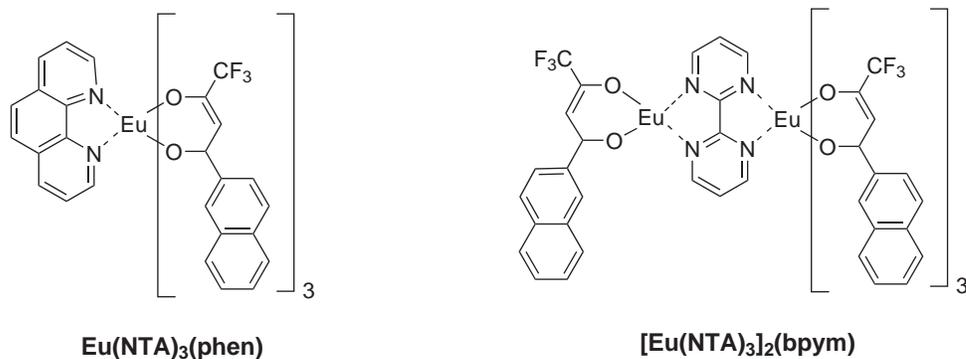


Figure 12 – Ligand 1,10-phénanthroline (*phen*) et ligands dérivés de l'unité tetraazatriphenylene (*tetraazaphen*).

Fernandes *et al.* ont récemment étudié les propriétés photophysiques des complexes d'euprium  $\beta$ -dicétonato présentés Figure 13. A l'état solide, les complexes ont des rendements quantiques de 40% et 39%, respectivement [45]. De plus, de tels ligands sont largement utilisés pour la mise au point de complexes électroluminescents [23, 46].



**Figure 13** – Exemples de complexes dérivés de l'unité  $\beta$ -dicétonate [45].

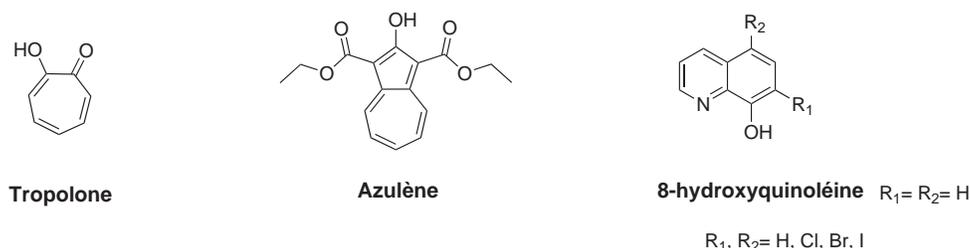
### 2.2.4 Exemples de chromophores pour les ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge

Les ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge présentent un intérêt de plus en plus grand du fait de leurs nombreuses applications éventuelles en optoélectronique ou dans le diagnostic biomédical.

Les ions Yb(III), Nd(III) et Er(III) sont les plus luminescents. Dans une moindre mesure, les ions Pr(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III) et Tm(III) donnent également lieu à des transitions émettant dans le proche infrarouge.

La photophysique de ces ions est similaire à celle du terbium et de l'euporium. Cependant, comme la différence d'énergie entre l'état excité luminescent et l'état fondamental est plus faible ( $10400\text{ cm}^{-1}$  pour l'ion Yb(III),  $5900\text{ cm}^{-1}$  pour l'ion Er(III) et  $4400\text{ cm}^{-1}$  pour l'ion Nd(III), au lieu de  $14800\text{ cm}^{-1}$  et  $12300\text{ cm}^{-1}$  pour les ions Tb(III) et Eu(III), respectivement), les désactivations non-radiatives liées aux oscillateurs O-H du solvant et aux vibrations du ligand (O-H, N-H, C-H) sont augmentées, se traduisant par un rendement quantique intrinsèque faible. Le contrôle de la sphère de coordination des complexes est donc primordial afin de minimiser ces désactivations. De plus, une sensibilisation efficace de ces ions n'est possible que si l'état triplet du ligand est déplacé vers les faibles énergies ( $\lambda_{exc} > 300\text{-}350\text{ nm}$ ). Des chromophores différents de ceux couramment utilisés pour la sensibilisation de

la luminescence dans le visible sont donc utilisés. Certains de ces chromophores sont présentés Figure 14. Ainsi, la tropolone [47], les dérivés des quinoléines [48, 49, 50] et l'azulène [51] sensibilisent efficacement la luminescence des ions Yb(III), Nd(III) et Er(III). Très récemment, Petoud et ses collaborateurs ont, en effet, montré que ce dernier ligand formait des complexes  $\text{LnL}_4$  présentant parmi les meilleurs rendements quantiques en solution (3,8% et 0,45% dans l'acétonitrile pour Yb(III) et Nd(III), respectivement) [51].



**Figure 14** – Exemples de chromophores utilisés pour sensibiliser la luminescence des ions Yb(III), Nd(III) et Er(III).

L'unité 1,10-phénantroline est aussi un bon chromophore pour les ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge [52, 53]. Certains complexes dérivés des  $\beta$ -dicétones présentent des propriétés photophysiques très intéressantes [54, 55]. Quelques colorants, tels que la fluorescéine [56], sensibilisent également la luminescence des ions Yb(III), Nd(III) et Er(III).

Malgré l'utilisation de chromophores adaptés, les temps de vie de luminescence restent plus courts (ns à  $\mu\text{s}$ ) que pour les ions Tb(III) et Eu(III). Notons que plusieurs méthodes ont été mises au point pour s'affranchir des vibrations de haute énergie dans la structure du ligand, telles que la fluorination [57] ou la deutération [58] des chaînes alkyles. En effet, les liaisons C-F et C-D présentent des énergies vibrationnelles beaucoup faibles que les liaisons C-H.

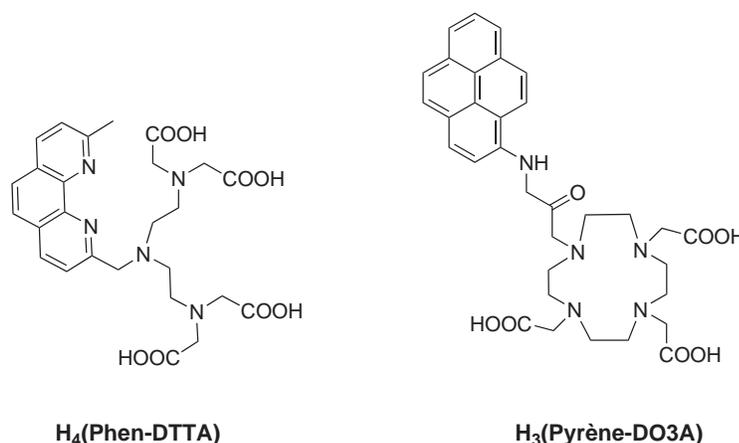
Une autre méthode consiste à incorporer les ions Ln(III) au sein d'architecture polymétallique  $d-f$  afin de peupler les états excités des ions par transferts intermé-

talliques (voir paragraphe 2.2.1, page 29).

## 2.2.5 Ligands multidentés

Très souvent, l'utilisation de ligands possédant un nombre d'atomes donneurs (que nous nommerons par la suite "dentité") faible conduit à la coordination de molécules de solvant qui désactivent la luminescence des ions Ln(III). Les complexes ainsi formés sont donc peu luminescents et peu stables.

Afin d'augmenter la stabilité des complexes, une approche classique consiste à greffer un groupement chromophore sur un ligand polydente connu pour posséder de bonnes propriétés de coordination (généralement des ligands polyaminocarboxylates). Cette méthode a été largement employée pour le développement de complexes stables et solubles dans l'eau destinés à l'imagerie médicale. Par exemple, Quici et ses collaborateurs ont attaché l'unité 1,10-phénanthroline sur les plateformes DTTA [52] (Figure 15) ou DO3A [59]. De même, Faulkner *et al.* ont incorporé un chromophore pyrène sur la plateforme DO3A (Figure 15) pour sensibiliser la luminescence des ions Nd(III) et Yb(III) [60].



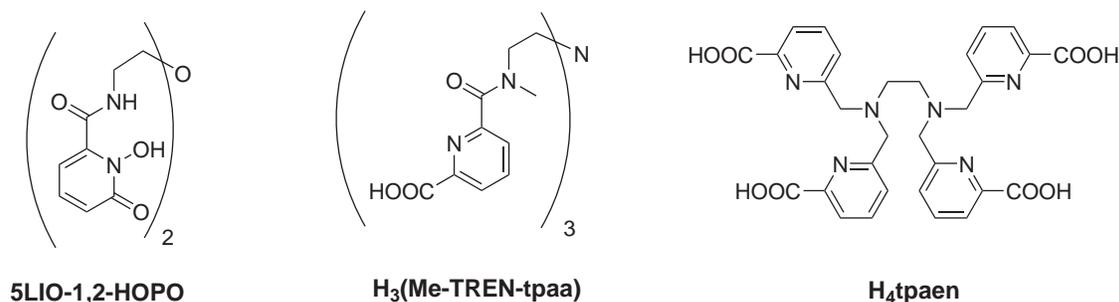
**Figure 15** – Exemples de ligands incorporant un chromophore sur des plateformes polyaminocarboxylates.

Notons que de très nombreux ligands utilisés pour sensibiliser la luminescence des ions Ln(III) émettant dans le proche infrarouge incorporent des chromophores sur des plateformes de type cyclène [60, 61], terphényles [62] ou calixarène [63].

Une deuxième approche consiste à incorporer directement plusieurs chromophores, coordinant et faisant office d'antenne, au sein d'un ligand polydente. Les complexes dérivés présentent souvent de meilleurs rendements quantiques car la haute denticité du ligand protège le métal des molécules de solvant. Par ailleurs, les distances L-Ln au sein de tels complexes sont souvent plus faibles, ce qui facilite le transfert énergétique L→Ln.

Par exemple, alors que le complexe d'euprium, obtenu avec une unité HOPO seule, présente deux molécules d'eau en première sphère de coordination et un rendement quantique de 0,3% dans le méthanol [64], le complexe  $[\text{Eu}(\text{5LIO-1,2-HOPO})]^-$ , où aucune molécule d'eau n'est coordonnée au métal et où 5LIO-1,2-HOPO est le ligand podant présenté Figure 16, a un rendement quantique de 21,5% dans l'eau [65].

Des ligands podants possédant des unités picolinates ont été développés (Figure 16).

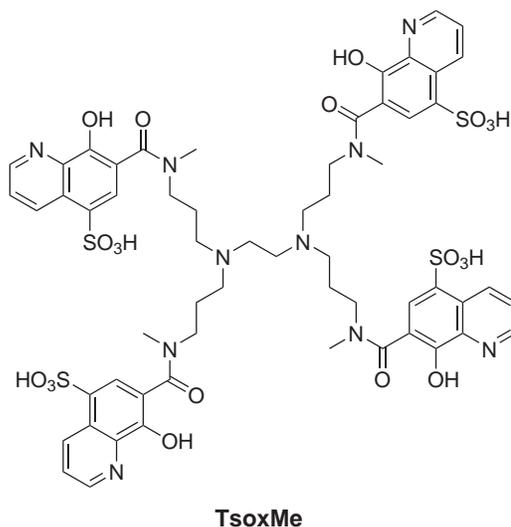


**Figure 16** – Exemples de ligands podants utilisés pour la sensibilisation des ions  $\text{Eu}(\text{III})$  et  $\text{Tb}(\text{III})$ .

Il est important de noter que, au sein même de cette série, de très grandes variations des rendements quantiques sont observées en fonction de l'architecture du complexe. Le tripode  $\text{H}_3(\text{Me-TREN-tpaa})$  a été étudié par Piguet et ses collabora-

teurs. Les rendements quantiques des complexes d'Eu(III) et de Tb(III) dans l'eau sont plus faibles que ceux des complexes obtenus avec le ligand  $\text{dpa}^{2-}$  seul : 0,18% et 0,89%, respectivement [66]. En revanche, l'incorporation du picolinate dans une structure rigide tétrapodale conduit à des rendements quantiques élevés en solution. Les complexes avec le ligand  $\text{tpaen}^{4-}$  ont été récemment étudiés au laboratoire. Leurs rendements quantiques sont élevés : 7% pour le complexe  $[\text{Eu}(\text{tpaen})]^-$  et 45% pour  $[\text{Tb}(\text{tpaen})]^-$ , soit l'un des rendements quantiques les plus élevés de la littérature pour un complexe de Tb(III) en solution aqueuse [67, 68].

D'autres ligands podants sont utilisés pour la sensibilisation des ions émettant dans le proche infrarouge et présentent des propriétés très intéressantes [48, 69, 70]. Ainsi, le ligand **TsoxMe** (Figure 17) possédant quatre unités 8-hydroxyquinoléines forme des complexes 1 : 1 parmi les plus luminescents dans l'infrarouge en solution aqueuse (en particulier  $\Phi(\text{Yb}) = 0,37\%$ ) [48].



**Figure 17** – Ligand podant **TsoxMe** dérivé de l'unité 8-hydroxyquinoléine [48].

L'utilisation de ligands podants est une stratégie très importante pour la mise au point de complexes luminescents stables dont la structure et les propriétés de

luminescence sont parfaitement caractérisées. Ceci est primordial pour les applications en imagerie médicale mais aussi pour la mise au point de nouveaux dispositifs luminescents plus performants. En effet, la plupart des complexes luminescents utilisés dans ces dispositifs sont très peu caractérisés, rendant la compréhension de la corrélation structure-propriétés difficile, voire impossible.



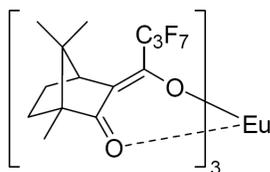
# Applications des complexes de lanthanides (III)

Les propriétés spectroscopiques, électroniques et magnétiques particulières des lanthanides permettent leur utilisation dans de nombreux domaines en tant que catalyseurs, sondes magnétiques, marqueurs ou matériaux luminescents. Dans ce cadre, après avoir passé en revue quelques exemples de développements récents pour diverses applications, nous aborderons le domaine qui nous intéresse tout particulièrement, à savoir les applications de la luminescence des lanthanides.

## 3.1 Catalyse asymétrique

L'intérêt des lanthanides pour la catalyse asymétrique [10, 11] a été démontré pour la première fois par Danishefsky et ses collaborateurs avec une réaction de Diels-Alder, activée par le complexe  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  (Figure 18), dont les excès énantiomériques pouvaient atteindre 58% [71].

Les propriétés catalytiques des lanthanides proviennent principalement de leur acidité selon Lewis. Par conséquent, les plus petits ions de la série permettent généralement d'obtenir de meilleurs rendements. L'ion Yb(III) est souvent préféré à l'ion Lu(III) du fait de son moindre coût. L'ion Sc(III) présente aussi de très bonnes propriétés catalytiques.



**Figure 18** – Structure du complexe  $[Eu(hfc)_3]$  dérivé du 3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-(+)-camphorate (*hfc*).

L'activité des sels de lanthanides triflates  $Ln(OTf)_3$  en tant que catalyseur pour de nombreuses formations de liaisons C-C (réactions de Diels-Alder, de Michael, allylation de carbonyles) est largement reconnue [72, 73]. Les sels  $Ln(Cl)_3$  sont moins utilisés mais présentent tout de même des propriétés catalytiques très utiles pour, par exemple, la silylcyanation des aldéhydes.

Depuis le travail initial de Kobayashi sur la conception de catalyseurs  $Ln(OTf)_3$  modifiés par des ligands chiraux binaphtolates [74], de nombreux catalyseurs asymétriques ont été mis au point avec des ligands chiraux neutres tels que les dérivés du binaphtol ou du ligand pybox [75, 76, 77].

Par ailleurs, de nombreux autres complexes chiraux ont été mis au point pour la catalyse énantiosélective de réactions telles que la réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley [78], des réactions d'hydrogénation et d'hydroamination [79] ou encore de Mukaiyama [80].

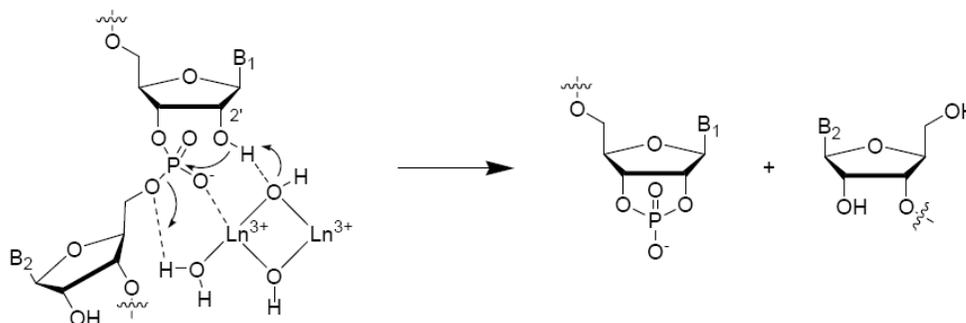
## 3.2 Hydrolyse de la liaison phosphodiester des molécules d'ADN et d'ARN

Actuellement, l'ADN de bactéries ou virus est manipulé à l'aide d'enzymes naturelles. Dans le but d'exploiter l'ADN d'animaux ou de plantes d'ordres supérieurs, la conception d'enzymes artificielles permettant la coupure spécifique de certaines séquences de l'ADN et de l'ARN est nécessaire. Jusqu'à récemment, l'hydrolyse de l'ADN n'était pas possible en l'absence d'enzymes naturelles, et l'hydrolyse non en-

zymatique de l'ARN était ardue. Cela provient de l'extrême inertie de la liaison phosphodiester qui, à pH= 7 et à 30 ° C, présente des demi-vies estimées à 1000 ans pour l'ARN et 200 millions d'années pour l'ADN [81]!

Il y a quelques années, la remarquable activité catalytique d'ions lanthanides pour l'hydrolyse d'acides nucléiques a été découverte, permettant ainsi l'hydrolyse de l'ADN [8] et de l'ARN [9, 82] dans des conditions physiologiques avec des vitesses raisonnables.

Sur l'exemple de l'ARN, l'hydrolyse de la liaison phosphodiester débute par la coordination de l'ARN au cation Ln(III) (acide de Lewis oxophile) du complexe bimétallique  $[(Ln)_2(OH)_2]^{4+}$ , ce qui accentue le caractère électrophile de l'atome de phosphore (Figure 19). Une addition nucléophile du groupement OH en position 2' a ensuite lieu sur le centre phosphoré, l'hydroxyde coordonné au lanthanide jouant le rôle de catalyseur basique. L'autre alternative est que le groupement OH en position 2' soit directement coordonné au lanthanide, la formation de l'alcoolate correspondant étant alors facilitée. Sous l'influence d'une molécule d'eau coordonnée au lanthanide (ou de l'ion lanthanide lui-même) se comportant comme un catalyseur acide, l'intermédiaire avec un atome de phosphore pentavalent libère les deux riboses conduisant à l'hydrolyse de la fonction phosphodiester de l'ARN.



**Figure 19** – Mécanisme proposé pour l'hydrolyse de l'ARN catalysée par un ion Ln(III) [81].

L'ion Ce(IV) est le plus actif pour l'hydrolyse de l'ADN [83, 84], alors que les trois derniers ions de la série des lanthanides (Tm(III), Yb(III), Lu(III)) constituent d'excellents catalyseurs pour l'hydrolyse de l'ARN [85]. Avec ces ions métalliques des accélérations de l'ordre de  $10^8$  à  $10^{16}$  sont obtenus. La meilleure efficacité observée pour ces ions Ln(III) est liée à leur acidité de Lewis plus importante, qui améliore la déprotonation de la molécule d'eau liée au centre métallique.

Ainsi, les ions lanthanides sont particulièrement adaptés à la mise au point d'enzymes artificielles qui constituent des outils incontournables pour de nouvelles applications en biotechnologie, biologie moléculaire et thérapeutique [7].

### 3.3 Complexes de Ln(III) dans le diagnostic biomédical

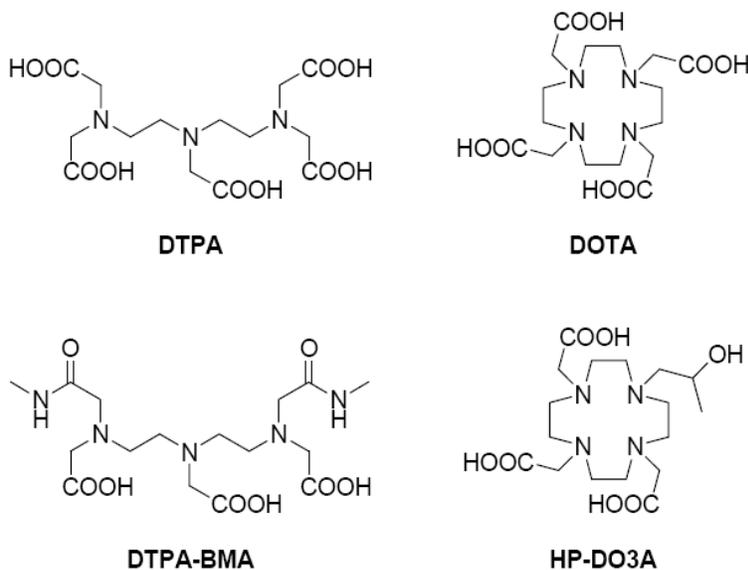
#### 3.3.1 Agent de contraste pour l'IRM

L'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) est une technique d'investigation médicale permettant d'observer la répartition de l'eau dans le corps d'un patient. Elle est basée sur le principe de résonance (RMN) des spins nucléaires des protons de l'eau dans un champ magnétique. Les variations des temps de relaxation nucléaires des protons de l'eau vont permettre de contraster l'image obtenue. Cependant, la sensibilité offerte par cette méthode est insuffisante pour de nombreuses applications. L'administration au patient d'un *agent de contraste* paramagnétique va permettre d'augmenter le contraste de l'image, par exemple entre les tissus sains et les tissus altérés, en augmentant les vitesses de relaxation des protons des molécules d'eau environnantes. Notons que l'efficacité d'un agent de contraste est donnée par sa valeur de *relaxivité*.

Aujourd'hui, environ 30% des examens d'IRM utilisent des agents de contraste. Les complexes de Gd(III) sont des agents de contraste de choix, du fait du nombre important d'électrons non appariés du cation métallique ( $S = 7/2$ ) et de son temps de relaxation électronique élevé. En revanche, l'ion Gd(III) est toxique pour l'or-

ganisme. La complexation du gadolinium par un chélate organique permet d'éviter toute toxicité et de garantir l'excrétion rapide de l'agent paramagnétique de l'organisme. La conception du ligand organique est, ici encore, primordiale car c'est lui qui, par son architecture et sa composition chimique, va déterminer les propriétés du complexe.

De nombreux agents de contraste ont été développés au cours de ces vingt dernières années et plusieurs sont commercialisés. Le complexe  $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  est le premier agent de contraste à avoir été approuvé pour une utilisation clinique chez l'homme. Il est commercialisé depuis 1988 sous le nom de Magnevist. Depuis lors, au moins six autres complexes de gadolinium avec des ligands polyaminocarboxylates ont été commercialisés. Certains d'entre eux sont présentés Figure 20. Pour tous ces complexes, la sphère de coordination du métal est complétée par les huit atomes donneurs des ligands et une molécule d'eau. Leur relaxivité reste faible (4 à  $5 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 20 MHz), ce qui est caractéristique des petits complexes ne possédant qu'une molécule d'eau dans leur sphère de coordination.



**Figure 20** – Structure de quelques ligands formant des agents de contraste usuels avec  $\text{Gd}(\text{III})$ .

Les recherches sont actuellement tournées vers la mise au point d'agents de contraste de plus haute relaxivité et «intelligents», c'est-à-dire dont le signal est sensible à leur environnement. Plusieurs stimuli comme le pH [86], la présence d'enzyme [87] ou de cations métalliques [88] ont été exploités. Dans ce dernier cas, l'agent de contraste est basé sur un complexe dimétallique de gadolinium.

### 3.3.2 Sondes luminescentes

La plupart des systèmes de détection non isotopiques ayant connu un développement commercial reposent sur la détection d'un signal lumineux émis dans le domaine du visible après excitation de l'échantillon. Les molécules organiques jouant ce rôle sont appelées «fluorophores». Comme exemples de fluorophores classiques, nous pouvons citer la famille composée de la fluorescéine et de ses dérivés halogénés, l'éosine, l'érythrosine et le rose Bengale

Même si les fluorophores présentent de grands avantages (domaine spectral très large et rendements quantiques élevés) leur application reste limitée du fait de leur faible déplacement de Stokes (conduisant à des domaines d'excitation et d'émission très proches) mais surtout de leur temps de vie court. Comme nous l'avons vu précédemment (section 1.1.3, page 21), les ions lanthanides possèdent des bandes d'émission et d'absorption fines (quasi-monochromatiques) mais surtout, ils sont phosphorescents et leurs temps de vie de luminescence sont significativement plus longs que ceux des chromophores organiques (de l'ordre de la ms pour Eu(III) et Tb(III)).

Ainsi, leur utilisation permet de s'affranchir de la luminescence intrinsèque du milieu biologique en utilisant la méthode de luminescence en temps résolu (Figure 21)

Le lanthanide est d'abord excité avec une lampe ou un laser pulsé. La mesure n'est effectuée qu'après un bref délai, ce qui permet de s'affranchir de l'auto-fluorescence du milieu dont la durée de vie est sensiblement plus courte (ns) que celle du lanthanide ( $\mu$ s-ms). De cette manière, le rapport signal/bruit est amélioré.

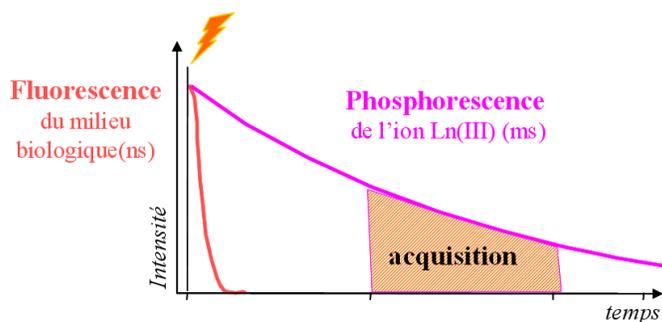


Figure 21 – Principe de la luminescence en temps résolu.

### Tests immunologiques

La première technique de tests immunologiques basée sur la luminescence des lanthanides, DELFIA (**D**issociation **E**nhanced **L**anthanide **F**luoro **I**mmuno**A**ssay), a été développée en Finlande dans les années 1980 et repose sur les travaux de Hemmilä *et al.* [89].

Il s'agit d'une méthode dissociative, adaptée aux dosages hétérogènes. Le principe du test est représenté Figure 22. Dans un premier temps, un anticorps spécifique marqué à l'aide d'un chélate d'euprium permet la reconnaissance de l'analyte. L'entité analyte-anticorps marqué est mise en présence d'un second anticorps fixé sur un support solide. Notons que le ligand employé, dérivé de l'EDTA (acide éthylènediaminotétracétique), ne comporte pas de chromophore mais confère au chélate une excellente stabilité chimique et photochimique. L'excès de réactif marqué est éliminé par une étape de lavage puis les ions  $\text{Eu(III)}$  sont relargués en milieu acide. Ils sont alors complexés par un photosensibilisateur (de type  $\beta$ -dicétone) et la luminescence de ce nouveau complexe est mesurée. Ainsi, la concentration de l'ion lanthanide (et donc de l'analyte de départ) peut être déterminée à partir de l'intensité de la luminescence.

Un deuxième type de test immunologique est aujourd'hui commercialisé : les tests homogènes impliquant, pour la plupart, la réaction d'un antigène avec deux anticorps différents. Le premier est marqué par un chélate de  $\text{Ln(III)}$ , le second par un accepteur organique. Après excitation, l'énergie émise par le complexe de lanthanide

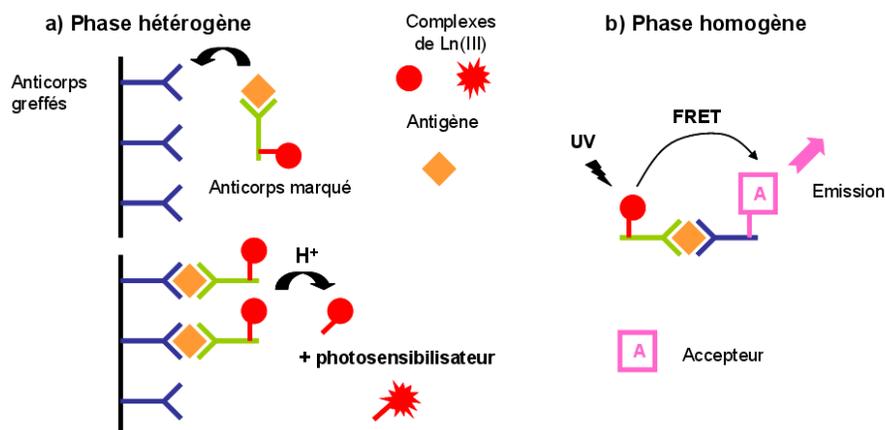


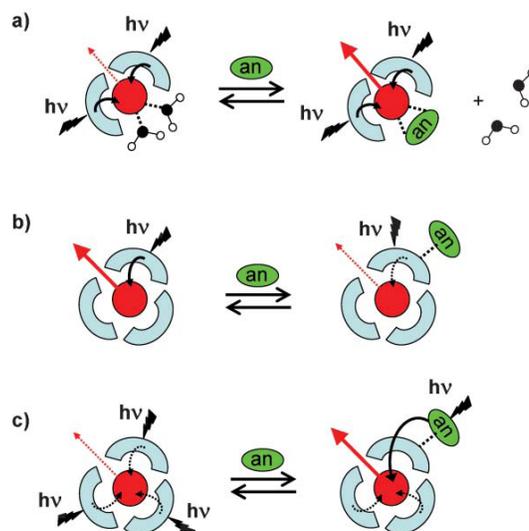
Figure 22 – Principe des tests immunologiques.

est transférée sur l'accepteur qui émet à une longueur d'onde caractéristique (Figure 22). Le transfert TR-FRET (**T**ime-**R**esolved **F**luorescence **R**esonance **E**nergy **T**ransfer) n'a lieu que si le donneur et l'accepteur sont suffisamment proches, c'est-à-dire s'ils sont fixés sur même antigène. Des complexes d'Eu(III) avec les cryptants de Lehn sont aujourd'hui utilisés avec des accepteurs cyanine et d'autres systèmes [90, 91] ; ils sont commercialisés par la société CisBio International.

### Sondes luminescentes

Par ailleurs, les complexes de lanthanides luminescents peuvent être envisagés pour la détection de différents substrats. Ici, la détection d'analytes s'effectue par la présence ou l'absence d'un signal lumineux (système «on-off»). La modulation de la luminescence peut être induite par trois mécanismes principaux (Figure 23) [4].

Premièrement, l'analyte peut interagir directement dans la sphère de coordination du métal (Figure a). Nous avons vu que la luminescence du métal est «quenchée» par la présence de molécules d'eau liées au centre métallique. Lorsque ces molécules d'eau sont déplacées par l'analyte (souvent des anions), la luminescence est restaurée. Ce mécanisme est ainsi mis à profit pour la détection d'anions. Un travail important a été réalisé dans ce domaine par Parker et ses collaborateurs [24].



**Figure 23** – Modulation de la luminescence d'un complexe de lanthanide par l'interaction avec un analyte (**an**). D'après la référence [4].

Deuxièmement, la luminescence du complexe peut être modifiée lorsque les états excités du ligand sont perturbés par un environnement ionique ou moléculaire différent (Figure b et c). Ce processus est souvent utilisé pour la détection de cations métalliques et l'élaboration de systèmes sensibles au pH ou au dioxygène [92, 93].

### Imagerie cellulaire

Actuellement la technique d'imagerie par luminescence est applicable uniquement *in vitro*. Deux types de marqueurs sont utilisés pour l'imagerie par fluorescence en temps résolu : les complexes de lanthanides émettant dans le visible (Eu(III) et Tb(III) principalement) et ceux émettant dans le proche infrarouge (en particulier, Yb(III)). Ces derniers sont particulièrement intéressants car leur longueur d'onde d'émission permet une exploration de tissus beaucoup plus profonds (20 mm au lieu de quelques millimètres), due aux faibles coefficients d'absorption de l'eau et des milieux biologiques aux longueurs d'onde élevées ( $720 \text{ nm} < \lambda < 920 \text{ nm}$ ) [94]. En revanche, leur temps de vie de luminescence reste en deçà de ceux obtenus avec les ions Eu(III) et Tb(III).

## 3.4 Matériaux électroluminescents

La forme la plus commune de luminescence est la photoluminescence où l'excitation d'un composé se fait à travers l'absorption de lumière. Le principe d'électroluminescence quant à lui consiste à transformer directement un courant électrique en lumière.

Grâce à leurs propriétés uniques de luminescence, les ions lanthanides ont depuis toujours joué un rôle prépondérant dans le domaine des matériaux luminescents [95]. En effet, les différents ions lanthanides permettent de couvrir toute la gamme utile du spectre, du proche infrarouge (Pr(III), Nd(III), Er(III)) au rouge (Sm(III), Eu(III)), jaune (Dy(III)), vert (Tb(III)) et bleu (Ce(III), Tm(III)). Ainsi, les composés  $Y_2O_3 : Eu$  et  $Y_2SiO_5 : Tb$  ont été largement employés en tant que phosphores respectivement rouge et vert dans les tubes cathodiques de télévision.

Les technologies actuelles tels que les écrans plats à plasma ou les téléphones portables nécessitent des dispositifs luminescents plus versatiles et performants, qui demandent une faible énergie d'excitation.

En ce sens, l'incorporation de complexes de lanthanides dans différents types de matrices est d'un grand intérêt pour le développement de nouveaux dispositifs optoélectroniques [96].

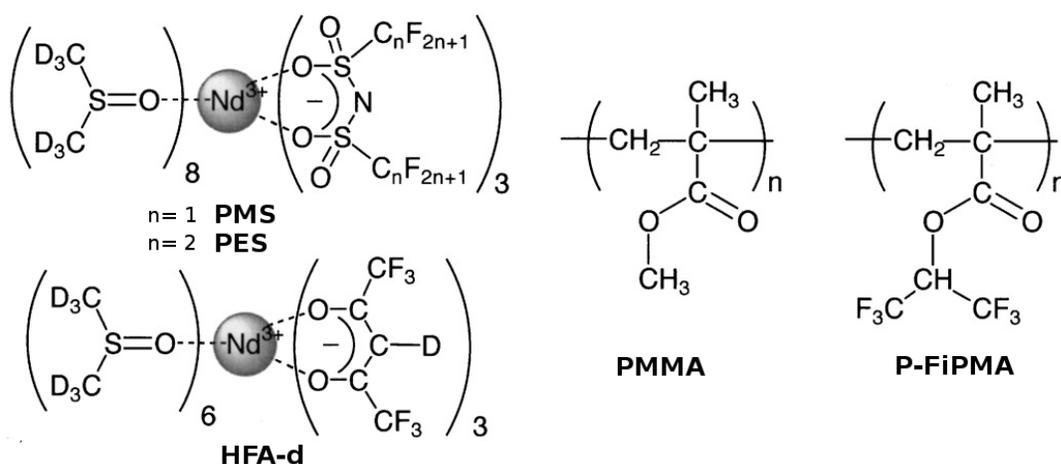
### 3.4.1 Exemples d'applications des ions émettant dans le proche infrarouge

Les complexes émettant dans l'infrarouge sont particulièrement intéressants pour le développement de systèmes optiques ou électro-optiques, à savoir des lasers, des amplificateurs ou des fibres optiques car leur longueurs d'onde d'émission sont compatibles avec celles utilisées dans le domaine des télécommunications.

Ainsi, l'ion Nd(III) est l'ion le plus populaire pour la mise au point de lasers [22]. Par exemple, des matrices dopées au Nd(III), telles que  $Y_3Al_5O_{12} : Nd$ , présentent des propriétés laser avec l'émission d'un rayon lumineux très intense et monochromatique à 1060 nm [14].

Par ailleurs, l'incorporation de complexes de néodyme au sein de matrices polymé-

riques est très avantageux pour le développement de nouvelles fibres optiques. Afin d'éviter les désexcitations de la luminescence de l'ion Nd(III) par les vibrations O-H ou C-H, des ligands et des matrices fluorés ou deutérés sont quelque fois utilisés [97] (Figure 24). Ainsi, les complexes  $[\text{Nd}(\text{PMS})_3(\text{DMSO-}d_6)_8]$  et  $[\text{Nd}(\text{PES})_3(\text{DMSO-}d_6)_8]$  incorporés dans la matrice fluorée **P-FiPMA** (Figure 24) présentent des rendements quantiques de 1,3 et 1,6%, respectivement [98]. Ces bons résultats restent encore rares et souvent l'incorporation des complexes de lanthanides dans les matrices organiques résulte en une diminution drastique du rendement quantique [99].



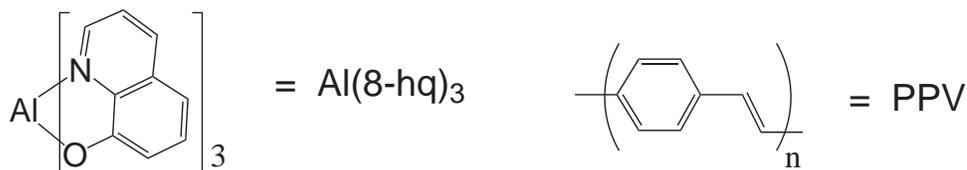
**Figure 24** – Complexes de néodyme intégrés dans les matrices **PMMA** et **P-FiPMA** et utilisés pour la mise au point de fibres optiques [98, 99].

L'ion Er(III) est le plus intéressant dans le domaine des télécommunications. En effet, le verre de silice entourant les fibres optiques est transparent à sa longueur d'onde d'émission (1550 nm). Récemment, Binnemans et ses collaborateurs ont montré que le complexe d'erbium  $[\text{Er}(\text{DBM})_3(\text{Phen})]$  pouvait jouer le rôle d'amplificateur optique au sein de guides d'onde polymériques [100, 101].

### 3.4.2 Diodes électroluminescentes

Même si le principe d'électroluminescence a été observé dans des semi-conducteurs organiques dès 1963 par Pope *et al.* [102], le potentiel des composés organo-métalliques

n'a été vraiment révélé qu'en 1987, après la découverte de Tang et VanSlyke sur les propriétés d'électroluminescence du complexe  $[\text{Al}(\mathbf{8-hq})_3]$  [103]. Par la suite, Burroughes et ses collaborateurs ont reporté la mise au point d'un matériau électroluminescent à partir d'un polymère organique conjugué (**PPV**) (Figure 25) [104].



**Figure 25** – Molécules constituant les premières diodes électroluminescentes organiques.

Jusqu'à présent, les complexes de lanthanides ont été moins étudiés que les composés organiques ou les complexes de métaux de transition [23, 105]. Cependant, du fait des caractéristiques intrinsèques de leur luminescence, ils sont d'excellents candidats pour ce type d'application.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le blindage des électrons  $f$  permet d'obtenir des bandes d'émission monochromatiques et indépendantes de l'environnement du cation métallique. De ce fait, l'utilisation de filtres n'est pas nécessaire, à la différence des molécules organiques ou des complexes de métaux  $d$ . Les ions  $\text{Ln}(\text{III})$  les plus étudiés actuellement sont les ions  $\text{Eu}(\text{III})$  et  $\text{Tb}(\text{III})$ , émettant de la lumière rouge et verte, et les ions  $\text{Tm}(\text{III})$  pour leur émission de couleur bleue. Les ions  $\text{Nd}(\text{III})$  et  $\text{Er}(\text{III})$  connaissent un succès croissant du fait de leur compatibilité avec les longueurs d'onde d'émission utilisées dans le domaine des télécommunications.

Une représentation schématique d'une diode électroluminescente est montrée Figure 26. L'anode, déposée sur un substrat en verre, est généralement constituée d'un oxyde de zinc dopé à l'indium (ITO). L'application d'un potentiel positif à son niveau résulte en l'injection de trous au sein du dispositif. Ces derniers migrent jusqu'à la couche d'émission pour se recombiner avec les électrons injectés par la cathode.

Cette recombinaison résulte en la formation d'excitons.

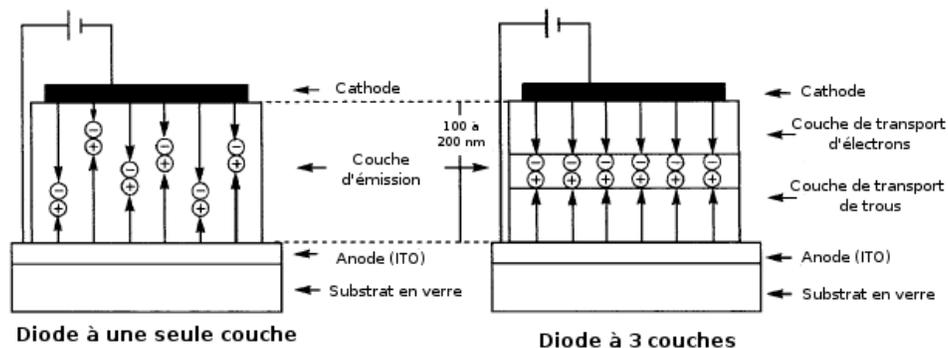


Figure 26 – Représentation schématique d'une diode électroluminescente.

Pour faciliter le transport et l'injection des charges, les diodes sont souvent constituées de plusieurs couches et notamment d'une couche de transport de trous et d'une de transport d'électrons. Les composés **PVK** et **TPD** (Figure 27) sont très souvent utilisés en tant que transporteurs de trous. A l'inverse, le composé (**butyl-PBD**) ou le complexe  $[\text{Al}(\mathbf{8}\text{-hq})_3]$  peuvent jouer le rôle de transporteurs d'électrons.

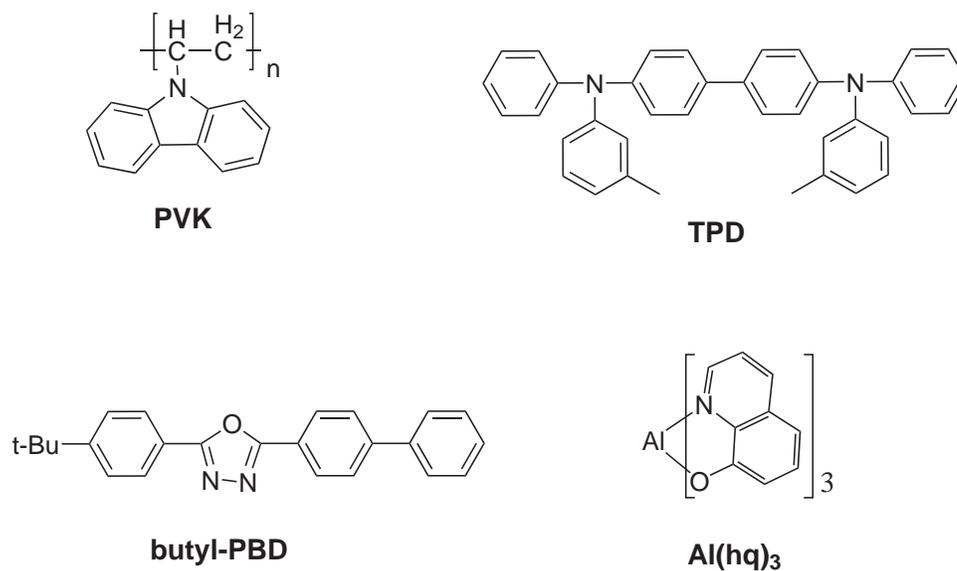


Figure 27 – Exemples de transporteurs de trous et d'électrons.

L'efficacité quantique interne d'un dispositif électroluminescent  $\eta_{int}$  correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre d'excitons formés. Elle est donc directement proportionnelle au rendement quantique du complexe luminescent.

L'efficacité quantique externe  $\Phi_{ext}$  tient compte du fait que tous les photons formés au sein du dispositif ne sont pas nécessairement émis. Elle quantifie donc de manière plus précise les performances du système. Elle correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre d'électrons injectés.

Pour un polymère dopé, les deux efficacités sont reliées par l'équation 3.1 :

$$\Phi_{ext} = \frac{\eta_{int}}{2n^2} \quad (3.1)$$

où  $n$  correspond à l'indice de réfraction du polymère hôte.

La *luminance* est souvent mentionnée pour décrire les propriétés du dispositif électroluminescent. Elle correspond au rapport de l'intensité de la lumière émise dans une certaine direction sur la surface du dispositif dans cette direction. Elle s'exprime en candelas par  $m^2$  ( $cd/m^2$ ).

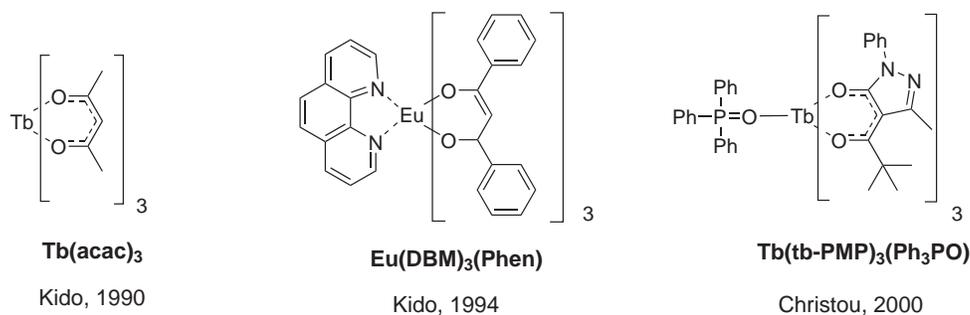
Les excitons formés par recombinaison des électrons et des trous sont sous forme à la fois d'excitons singulets ( $\sim 25\%$ ) et d'excitons triplets ( $\sim 75\%$ ). En absence d'ions Ln(III), seuls les excitons singulets émettent des photons. De ce fait, l'efficacité quantique interne des systèmes à base de chromophores organiques est limitée à 25%. En revanche, lorsque des complexes de lanthanides sont incorporés au sein de la couche d'émission, les deux types d'excitons, singulets et triplets, peuvent peupler les états excités du cation métallique. En effet, le cation lourd facilite le transfert singulet $\rightarrow$ triplet et, par conséquent, le transfert énergétique de l'état triplet vers le niveau excité  $f^*$ . L'efficacité interne théorique des systèmes à base de complexes de Ln(III) est donc de 100% [23].

Le premier complexe de lanthanide utilisé en tant qu'émetteur dans une diode électroluminescente a été un complexe de terbium  $[Tb(acac)_3]$  préparé par Kido *et al.* [106] (Figure 28). Le dispositif présentait alors une luminance de  $7 \text{ cd/m}^2$  pour une densité de courant de  $0,4 \text{ mA/cm}^2$ . Par la suite, des chromophores ont été ajou-

tés pour compléter la sphère de coordination du métal et de ce fait améliorer les propriétés de photoluminescence et la stabilité des complexes (Figure 28) [107].

Cependant, il a été très vite reconnu que l'utilisation de complexes purs au sein de la couche d'émission conduisait à la désactivation de la luminescence par la formation d'aggrégats. De ce fait, la méthode la plus employée aujourd'hui est l'incorporation des complexes de lanthanides au sein de polymères organiques, tendant à éloigner les centres métalliques les uns des autres. Ces polymères peuvent jouer le rôle de transporteurs de charges pour faciliter le confinement des excitons. L'incorporation des complexes de Ln(III) au sein des polymères se fait généralement par évaporation ou par méthode de «spin-coating».

Néanmoins, même si les complexes de lanthanides utilisés présentent de bonnes propriétés de photoluminescence, les rendements d'électroluminescence restent faibles. Ceci est généralement dû à une mauvaise adéquation entre les états triplets du polymère hôte et ceux du complexe de lanthanide. A ce jour, les meilleures propriétés d'électroluminescence ont été obtenues par Christou et ses collaborateurs avec le complexe de terbium  $\text{Tb}(\text{tb-PMP})_3(\text{Ph}_3\text{PO})$  (Figure 28) incorporé dans une structure multi-couche et présentant une luminance de  $2000 \text{ cd/m}^2$  à 14 V [108].



**Figure 28** – Complexes de lanthanides utilisés pour la mise au point de composés électroluminescents.

Des ligands dérivés de l'unité 8-hydroxyquinoléine ont été utilisés pour la mise

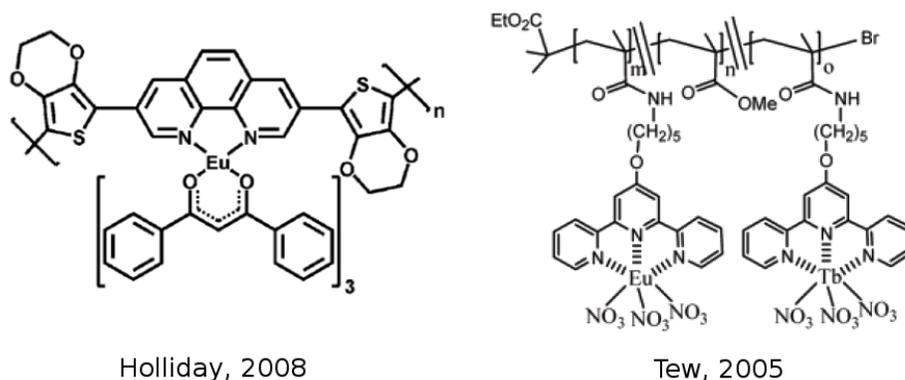
au point de diodes électroluminescentes émettant dans le proche infrarouge. Ainsi, Curry et ses collaborateurs ont obtenu, avec un complexe d'erbium tris(-8-hq), une diode électroluminescente intégrée sur un substrat en silicone et émettant à  $1,5 \mu\text{m}$  [109, 110]. Ce résultat est particulièrement intéressant car le silicone reste transparent à cette longueur d'onde. Mais une fois encore, l'efficacité interne reste faible (0,01%). Très récemment le groupe de Binnemans a étudié les propriétés d'électroluminescence du complexe  $[\text{Nd}(5,7\text{-dichloro-8-hydroxyquinoléine})_4]^-$  intégré au sein du polymère PVK. Seule l'émission du néodyme est observée, ce qui suggère un transfert énergétique efficace entre le polymère hôte et le complexe de lanthanide. En revanche, des améliorations sont à apporter afin d'augmenter l'efficacité externe ( $1.10^{-3} \%$ ) du dispositif.

Même si certains mécanismes de «quenching» de la luminescence ont été compris [111], il reste encore beaucoup à faire pour optimiser l'adéquation entre les états triplets des polymères hôtes et des complexes de lanthanides afin d'obtenir de meilleurs transferts énergétiques [112].

Une approche récente, destinée à améliorer les transferts énergétiques et éviter les phénomènes d'aggrégation, consiste à lier de manière covalente une matrice polymérique aux complexes luminescents [46]. Bien que très attrayante, cette méthode reste encore très peu développée et les polymères utilisés jusqu'à présents étaient non conducteurs [113, 114]. Holliday et ses collaborateurs ont très récemment reporté le premier exemple de métallopolymère conducteur et photoluminescent (Figure 29) [115]. Ce résultat est extrêmement encourageant pour la conception de nouveaux dispositifs électroluminescents très efficaces.

Par ailleurs, les complexes hétérométalliques  $d-f$  (tels que Ir-Eu) ou  $f-f$  constituent vraisemblablement des matériaux d'avenir car ils permettent d'embrasser tout le domaine spectral [105]. Dans ce sens, De Cola et ses collaborateurs ont reporté l'assemblage d'un complexe mixte Ir/Eu/Ir où l'ion iridium sensibilise la luminescence de l'ion Eu(III) par effet d'antenne [116]. Ainsi, l'excitation sélective de l'ion iridium résulte en l'émission de lumière blanche, due à la combinaison de l'émission

bleue-verte de l'iridium avec l'émission rouge de l'euporium. Un complexe hétérochimique Tb/Eu a récemment permis d'obtenir une diode émettant de la lumière blanche grâce à l'émission de couleur bleue du polymère hôte [117]. Enfin, la coordination des ions Eu(III) et Tb(III) au sein du même polymère (Figure 29) conduit à une émission inattendue de couleur jaune [118]. Cette émission n'est observée que lorsque les deux ions sont introduits en quantité stoechiométrique. Même si l'origine exacte de cette émission n'a pas été trouvée, les auteurs supposent qu'un complexe hétérochimique faiblement associé se forme au sein de la matrice polymérique.



**Figure 29** – Copolymères luminescents à base de complexes de lanthanides (III).



## Contexte et objectifs du travail

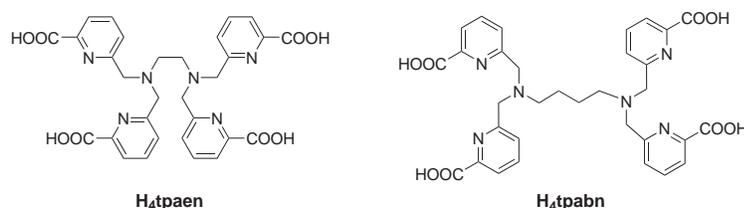
A travers ces différents exemples, nous voyons que les applications potentielles des complexes de lanthanides sont nombreuses dans le domaine des matériaux luminescents. La mise au point d'assemblages polymétalliques pourrait conduire à des composés plus performants. Par exemple, la luminescence d'un complexe homopolymétallique peut être augmentée du fait de la présence de plusieurs centres émetteurs. En effet, dans de tels assemblages, la distance entre les métaux peut être contrôlée plus finement afin d'éviter l'auto-désactivation inter-métallique. A l'inverse, la communication intermétallique au sein d'assemblages hétéropolymétalliques  $d-f$  permet d'améliorer les propriétés de luminescence des ions émettant dans le proche infrarouge [26].

Par ailleurs, le développement de complexes hétéropolymétalliques  $f-f$  offre de nouvelles perspectives quant à la mise au point de composés fonctionnels tels que, par exemple, des sondes «bimodales» jouant le rôle de sonde luminescente et magnétique, ou encore de sondes luminescentes émettant à des longueurs d'ondes différentes.

Or, les systèmes polymétalliques à base d'éléments  $f$  restent encore peu nombreux du fait des difficultés liées au contrôle de leur sphère de coordination. Par ailleurs, les processus de formation des assemblages ne sont pas toujours bien compris.

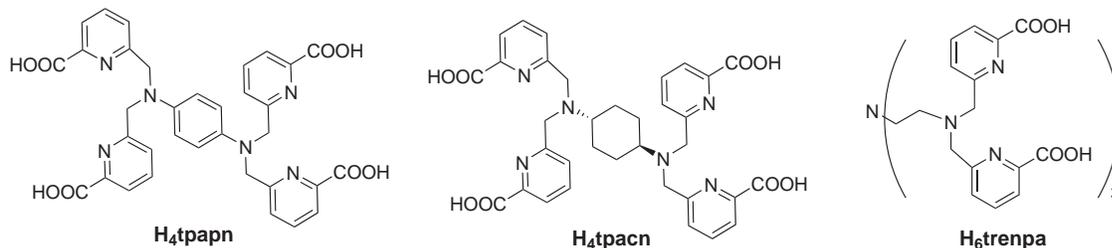
Ainsi, au cours de mon travail de thèse, nous avons voulu essayer de contrôler l'assemblage de complexes polymétalliques luminescents à base de lanthanides (III), en utilisant des ligands appropriés. Nous nous sommes dirigés vers deux axes de recherche : l'assemblage de composés infinis ou « polymère de coordination » et la mise au point de complexes polymétalliques discrets.

De ce fait, une partie de mon travail de thèse a été dédiée à la synthèse de polymères de coordination luminescents, à partir de ligands organiques multidentés et flexibles. La géométrie du ligand tétrapode **H<sub>4</sub>tpaen** formant des complexes monomériques de terbium et d'euprium très luminescents dans l'eau [67] a été modifiée (ligand **H<sub>4</sub>tpabn**) afin de favoriser l'assemblage de polymères de coordination luminescents à 1D.



Par la suite, la géométrie de l'espaceur liant les quatre unités picolinate a été modifiée (ligands **H<sub>4</sub>tpacn** et **H<sub>4</sub>tpapn**) afin de voir l'influence de celle-ci sur l'architecture finale du réseau polymérique.

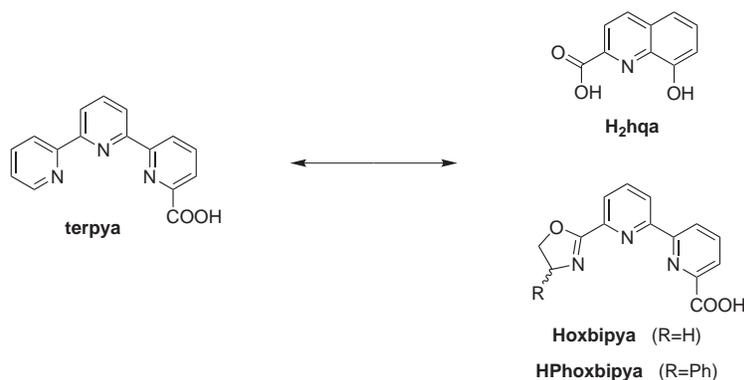
Le ligand tripode **H<sub>6</sub>trenpa**, de denticité plus élevée, a été conçu pour favoriser la formation de réseaux de plus haute dimensionnalité.



Pour le second axe de recherche de ma thèse, consacré à la mise au point de complexes polymétalliques discrets, nous avons voulu mettre en lumière les paramètres

responsables de l'assemblage heptamétallique obtenus avec le ligand tétradente et dissymétrique **terpya** [119]. Dans cette optique, trois ligands dissymétriques et de faible denticité ont été mis au point :

- un ligand tridente et potentiellement dianionique **H<sub>2</sub>hqa** afin d'étudier l'influence de la charge du ligand sur l'assemblage final
- des ligands tétradentes dérivés de la bipyridine acide et possédant un cycle oxazoline, ligands **HPhoxbipyra** et **Hoxbipyra**, afin d'étudier l'influence de la basicité et de la géométrie du ligand.



La suite du manuscrit est organisée de la manière suivante : la deuxième partie est consacrée à l'étude des polymères de coordination. Après un chapitre introductif sur les polymères, nous verrons les structures ainsi que les propriétés photophysiques des différents composés obtenus avec les ligands flexibles et multidentés dérivés de l'unité picolinate. Enfin, dans un premier temps, la troisième partie présente les différentes stratégies existant pour la mise au point d'assemblages polymétalliques discrets à base de Ln(III). Dans un deuxième temps, nous verrons les structures des complexes obtenues avec le ligand H<sub>2</sub>hqa puis la synthèse ainsi que l'étude de la complexation des ligands dérivés de l'oxazoline.



## Deuxième partie

# Synthèse et étude de polymères de coordination à base de lanthanides(III)



# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Introduction sur les polymères de coordination</b>	<b>71</b>
1.1	Caractéristiques des polymères . . . . .	71
1.1.1	Eléments constitutifs . . . . .	72
1.1.2	Motifs des polymères de coordination . . . . .	75
1.1.3	Synthèse et caractérisation . . . . .	76
1.2	Applications des polymères de coordination avec les Ln(III) . . . . .	77
1.2.1	Composés poreux . . . . .	78
1.2.2	Composés luminescents . . . . .	83
<b>2</b>	<b>Conception des ligands</b>	<b>87</b>
<b>3</b>	<b>Polymères de coordination avec le ligand H<sub>4</sub>tpabn</b>	<b>91</b>
3.1	Stratégie . . . . .	91
3.2	Synthèse et caractérisation du ligand H <sub>4</sub> tpabn . . . . .	92
3.3	Structure des complexes à l'état solide . . . . .	93
3.3.1	Composés à 1D avec Tb(III) et Er(III) . . . . .	93
3.3.2	Composé à 2D avec Eu(III) . . . . .	98
3.3.3	Composé à 1D avec Nd(III) . . . . .	103
3.3.4	Comparaison des structures . . . . .	107
3.3.5	Composés hétérométalliques . . . . .	108

---

3.4	Caractérisations . . . . .	109
3.4.1	Analyses thermogravimétriques . . . . .	109
3.4.2	Diffraction de poudres . . . . .	111
3.5	Propriétés photophysiques . . . . .	116
3.5.1	Composés émettant dans le visible . . . . .	116
3.5.2	Composés émettant dans le proche infrarouge . . . . .	120
3.6	Conclusion . . . . .	124
<b>4</b>	<b>Etude de la complexation des ligands H<sub>4</sub>tpapn et H<sub>4</sub>tpacn</b>	<b>125</b>
4.1	Ligand H <sub>4</sub> tpapn . . . . .	126
4.1.1	Synthèse et caractérisation du ligand H <sub>4</sub> tpapn . . . . .	126
4.1.2	Etude de la complexation avec les ions Ln(III) . . . . .	126
4.2	Ligand H <sub>4</sub> tpacn . . . . .	129
4.2.1	Synthèse et structure du ligand H <sub>4</sub> tpacn . . . . .	129
4.2.2	Etude de la complexation avec les ions Ln(III) . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Polymères de coordination avec le ligand H<sub>6</sub>trenpa</b>	<b>131</b>
5.1	Stratégie . . . . .	131
5.2	Synthèse et caractérisation du ligand H <sub>6</sub> trenpa . . . . .	132
5.3	Synthèse et structure des complexes à l'état solide . . . . .	133
5.4	Stabilité thermique . . . . .	137
5.5	Propriétés spectroscopiques . . . . .	137

---

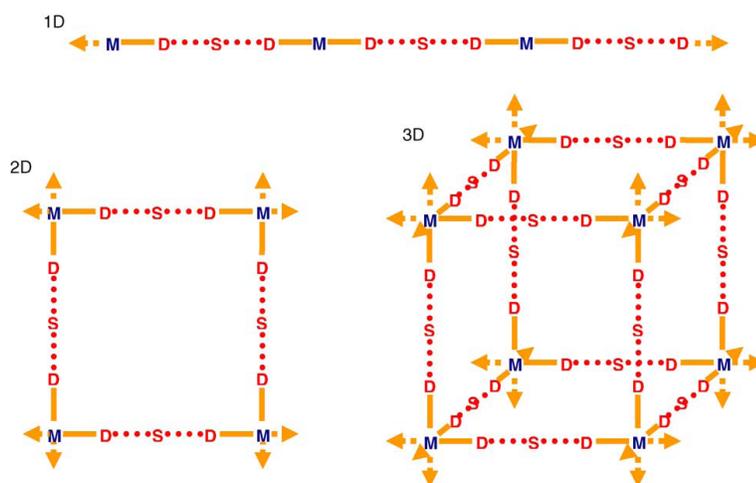
# Introduction sur les polymères de coordination

Au cours de ces quinze dernières années, le nombre de publications concernant les polymères de coordination a considérablement augmenté, grâce, notamment, à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications éventuelles.

L'expression «polymère de coordination» a été employée pour la première fois en 1967 par J. C. Bailar alors qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. Il énuméra alors les différentes caractéristiques auxquelles devaient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques [120].

## 1.1 Caractéristiques des polymères

Les polymères de coordination, encore appelés «Metal-organic coordination networks» (MOCNs) ou «Metal-organic frameworks» (MOFs), dans le cas de structures ordonnées [121], sont des systèmes infinis construits à partir d'ions métalliques et de ligands organiques. Ils peuvent s'étendre dans une, deux ou trois dimensions (respectivement 1D, 2D ou 3D) (Figure 30) *via* des liaisons de coordination mais aussi des liaisons chimiques faibles telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van de Waals ou les interactions  $\pi$ - $\pi$  [122].



**Figure 30** – Dimensionnalité des polymères de coordination ( $M$ , ion métallique ;  $D$ , groupement donneur du ligand ;  $S$ , espaceur au sein du ligand [121]).

Les polymères de coordination doivent répondre à certains critères. Tout d'abord, le ligand organique doit posséder au moins un atome de carbone et jouer le rôle de «pont» entre les ions métalliques, généralement désignés en tant que «noeuds» du réseau (Figure 30) [121]. Le ligand organique joue un rôle très important dans l'élaboration de polymères de coordination, et permet notamment une grande diversité de topologies et d'applications éventuelles.

### 1.1.1 Éléments constitutifs

Les polymères de coordination sont constitués de quatre éléments de base («noeuds» du réseau, élément pontant, molécules de solvant et contre-ions), ayant chacun une grande influence sur les caractéristiques et les propriétés du composé final.

#### Ion métallique

Les métaux de transition sont les métaux les plus utilisés pour la mise au point de polymères de coordination.

Les systèmes à base de lanthanides ont été moins étudiés [122, 123, 124], probable-

ment à cause des plus grandes difficultés de contrôle de leur sphère de coordination. Cependant, le couplage de leur nombre de coordination élevé et de leurs propriétés photophysiques, magnétiques ou catalytiques permet la formation de structures originales et variées [125] présentant de nombreuses fonctionnalités.

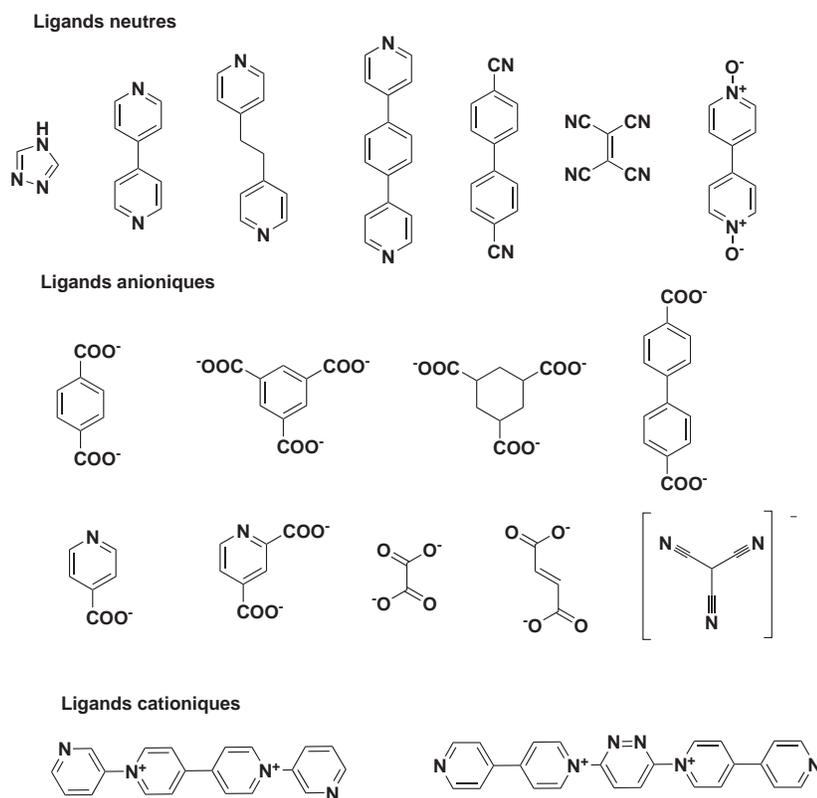
### Ligand organique

Dans les polymères de coordination, le ligand joue le rôle de «pont» entre les ions métalliques. Pour que l'expansion infinie soit possible, le ligand doit être multidenté.

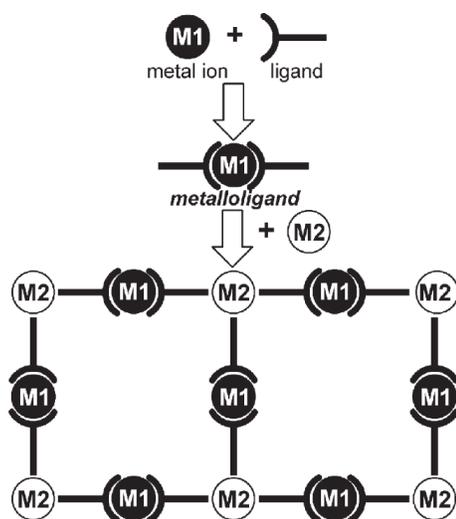
Ses autres caractéristiques vont avoir des conséquences très importantes sur la structure ainsi que sur les propriétés du réseau final. Ainsi, par exemple, sa longueur va déterminer la distance entre les sites de coordination et son architecture va favoriser la formation de réseaux plus ou moins flexibles, de dimensionnalités différentes. S'il possède des substituants (dérivés halogénés, cycles aromatiques, chaînes alkyles ...), ces derniers pourront interagir avec les autres molécules présentes au sein du réseau, par liaisons faibles. Les ligands organiques les plus communément utilisés pour la mise au point de polymères de coordination sont présentés Figure 31. La grande majorité de ces ligands est rigide et de type hétérocyclique. A contrario, très peu de polymères de coordination ont été synthétisés à l'aide de ligands flexibles, probablement à cause du moindre contrôle pouvant s'exercer avec de tels ligands.

### Métalloligand

Un deuxième type de «pont» est parfois utilisé pour relier les ions métalliques : les métalloligands. Ces derniers sont des systèmes hybrides organiques-inorganiques, en général composés d'un ou plusieurs ligands organiques et d'un ion métallique. L'addition d'un deuxième ion métallique permet alors l'assemblage de complexes infinis (Figure 32). Les métalloligands présentent le grand avantage de pouvoir mettre au point des polymères hétérométalliques dont les propriétés sont plus facilement contrôlées [127, 128, 129].



**Figure 31** – Ligands organiques les plus communs pour les polymères de coordination [126].



**Figure 32** – Représentation schématique de la synthèse de polymères hétérométalliques à partir de metalloligands.

## Contre-ions

Selon leur nature plus ou moins coordinante, ils peuvent influencer l'environnement de l'ion métallique mais aussi la structure globale du polymère, en interagissant avec ce dernier par des liaisons faibles ou en jouant le rôle de molécules hôtes dans des cavités du réseau. Les polymères de coordination possédant des anions au sein de leur chaîne peuvent présenter des propriétés d'échange d'anions (Voir section 1.2).

## Molécules de solvant

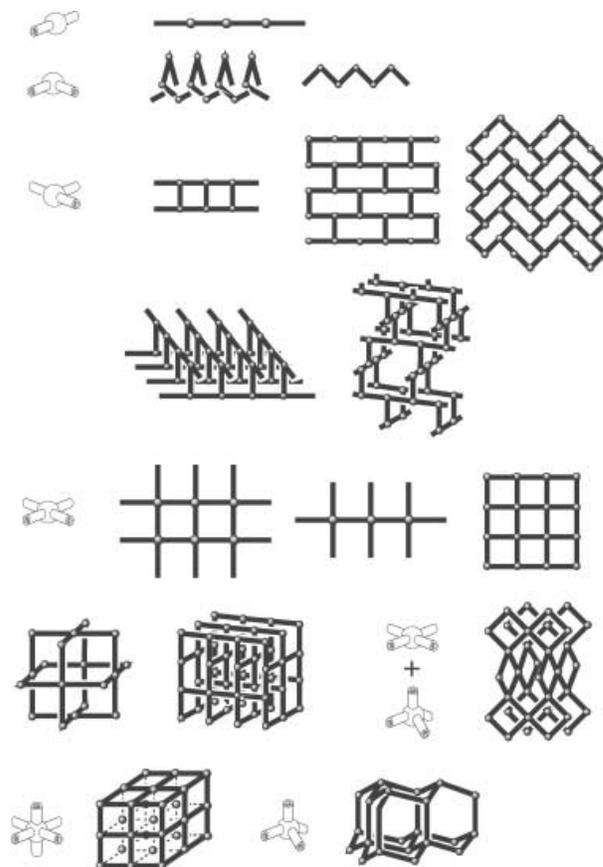
Souvent, elles co-cristallisent, augmentant de ce fait le nombre d'interactions faibles possibles avec le réseau polymérique. Elles jouent un rôle crucial lors de la mise au point de composés poreux, en emplissant les cavités de ces derniers.

Le processus d'assemblage des polymères de coordination est donc principalement dirigé par les liaisons de coordination entre l'ion métallique et le ligand organique. Mais les liaisons plus faibles (liaisons hydrogène, de Van der Waals, interactions  $\pi$ - $\pi$ ) jouent aussi un rôle essentiel sur la formation du réseau final.

### 1.1.2 Motifs des polymères de coordination

Nous avons vu précédemment que les polymères de coordination pouvaient présenter des structures à 1, 2 ou 3 dimensions. Les principaux motifs des structures obtenues avec des métaux  $d$  sont présentés Figure 33. Dans tous les cas, la géométrie du ligand ainsi que le mode de coordination de l'ion métallique jouent un rôle primordial.

Les nombres de coordination élevés des ions Ln(III) permettent la formation de structures encore plus originales [125, 130, 131].



**Figure 33** – Principaux motifs des polymères de coordination construits à partir de différents noeuds.

### 1.1.3 Synthèse et caractérisation

La plupart des polymères de coordination n'existe qu'à l'état solide ; ils sont en général insolubles dans les solvants organiques les plus communément utilisés au laboratoire et se décomposent en fragments oligomériques par dissolution. Ainsi, leur structure est essentiellement déterminée par diffraction des rayons X.

Deux méthodes de synthèse principales peuvent être répertoriées dans la littérature pour l'obtention de monocristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X [126].

## Méthode hydro(solvo)thermale

A l'origine, cette méthode était utilisée pour la synthèse de zéolithes, mais elle a été largement employée pour la mise au point de polymères de coordination. La synthèse se fait généralement à haute température (120-260 ° C) et sous atmosphère pressurisée afin de bénéficier de l'autoassemblage du polymère à partir de précurseurs solubles. Cette méthode de synthèse est très efficace pour l'obtention de monocristaux mais elle ne laisse pas un grand champ de manoeuvre quant au contrôle des espèces formées.

La méthode micro-onde, fondée sur le même principe que la méthode précédente, reste encore peu exploitée. Elle permet de réduire les temps de réaction et de cristallisation de manière drastique, et surtout favorise la formation de composés ne pouvant pas être obtenus par la méthode hydrothermale traditionnelle.

## Autoassemblage en conditions douces

La méthode de diffusion lente est communément employée pour l'obtention de monocristaux. Deux types de diffusion sont possibles :

- diffusion de contre-solvant
- diffusion lente des réactifs

La diffusion à travers des gels est parfois utilisée, essentiellement pour ralentir le processus de diffusion.

Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de cristallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou les solvants ...). En revanche, l'obtention de monocristaux dans ces conditions est plus difficile.

## 1.2 Applications des polymères de coordination avec les Ln(III)

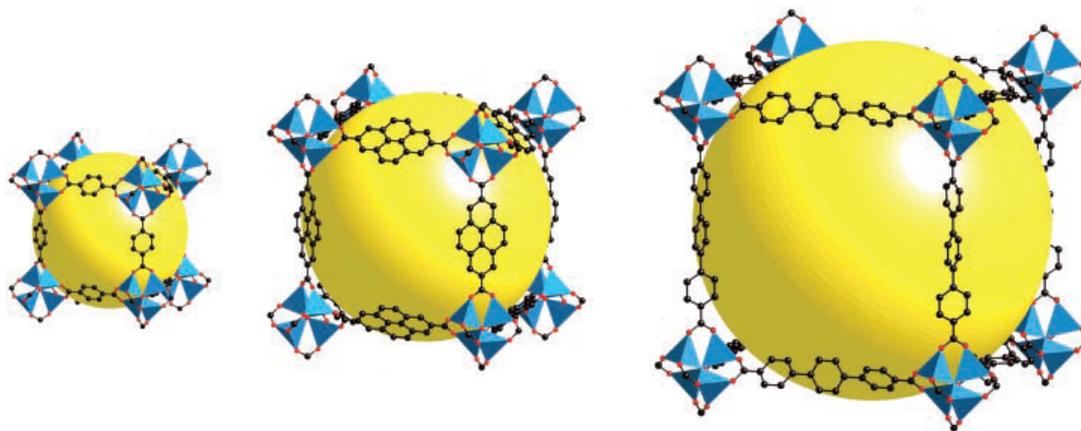
L'intérêt croissant porté aux polymères de coordination construits à partir des ions Ln(III) est lié à leur capacité à former des matériaux multifonctionnels présentant des structures originales et des propriétés optiques, magnétiques ou catalytiques

[125, 127, 132, 133].

### 1.2.1 Composés poreux

Depuis la découverte des excellentes propriétés des zéolites aluminosilicates et de leurs applications dans les domaines d'échange d'ions, de séparation et de catalyse [134, 135], la science des matériaux poreux connaît un énorme succès. En parallèle des progrès réalisés avec les composés purement inorganiques, l'intérêt des polymères de coordination pour la synthèse de matériaux poreux a émergé au début des années 1990. Un des exemples les plus représentatifs de polymères de coordination poreux est la famille de complexes découverts par Yaghi et ses collaborateurs [136, 137], formés par des clusters de zinc octaédriques  $Zn_4O$  représentés en bleu sur la Figure 34 et reliés entre eux par des ligands rigides et linéaires possédant des groupements carboxylates.

Des structures robustes présentant diverses tailles de pores (de 3,8 à 28,8 Å) et diverses fonctionnalités ont été obtenues en changeant la longueur et la nature des ligands. Cette méthode de synthèse rationnelle a alors ouvert la voie à la synthèse de très nombreux composés poreux «modulables».



**Figure 34** – Exemples de structures des composés IRMOF-*n* mis au point par Yaghi et ses collaborateurs [137]. La sphère jaune représente le plus grand volume interne disponible au sein de la structure.

Le faible coût, le très grand nombre de ligands organiques synthétisables, la chimie versatile des ions métalliques et les applications très importantes trouvées à ces composés poreux (stockage de gaz, catalyse hétérogène, sondes, échange d'anions ou de cations ... [124]) peuvent être les raisons expliquant le succès croissant de cette recherche.

### Définition

Les composés poreux traditionnels sont des zéolites possédant des cavités qui permettent le passage réversible de molécules hôtes.

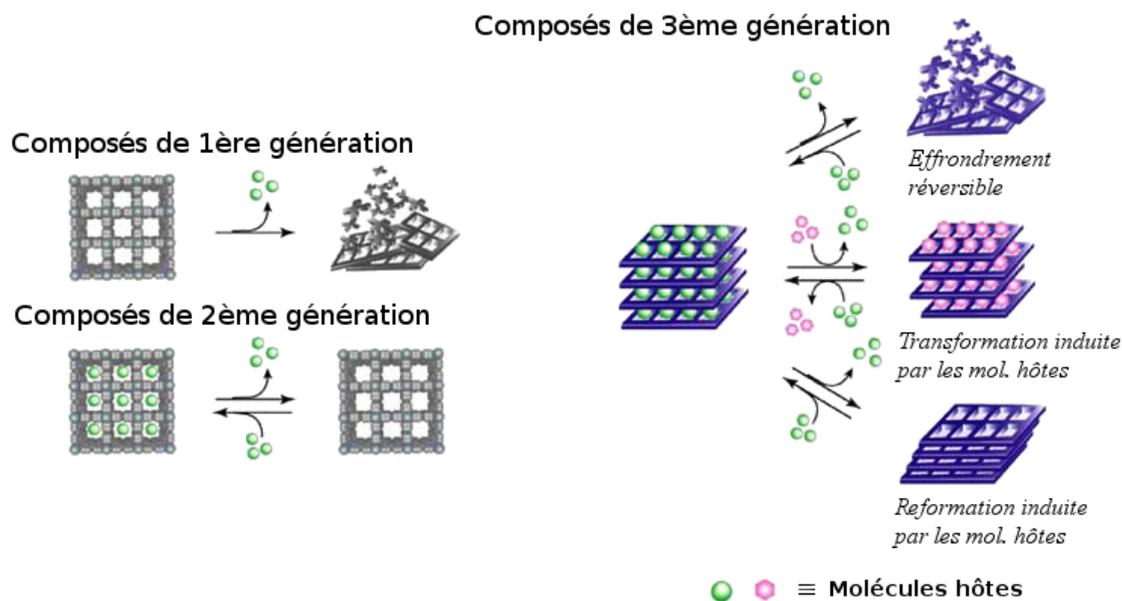
Les polymères de coordination sont des réseaux cristallins possédant des cavités remplies par des molécules neutres (molécules de solvant) ou des contre-ions. Si les molécules neutres peuvent être enlevées, le composé est considéré comme étant poreux. Ainsi, une des difficultés majeures lors de la synthèse de polymères de coordination poreux est la stabilité de la structure lors de l'enlèvement des molécules hôtes. En effet, la plupart des réseaux possédant des cavités perdent leur cristallinité, changent de phase ou encore s'effondrent lors de la perte des molécules hôtes (*Composés de 1ère génération*). La désorption et l'absorption réversibles de ces molécules sans effondrement du réseau, bien connues pour les zéolites, sont encore assez rares pour les composés de coordination.

Deux familles de composés poreux peuvent être répertoriées (Figure 35) [138] :

*Composés de 2ème génération* : La structure de ces composés reste intacte lors de la perte ou de la réabsorption de molécules hôtes.

*Composés de 3ème génération* : Les polymères de 3ème génération sont des composés flexibles présentant un changement de structure dynamique en réponse à un stimuli externe.

Ces derniers connaissent un succès croissant car leur flexibilité leur permet de présenter des propriétés catalytiques ou des propriétés d'absorption encore très sélectives [123, 124, 139].



**Figure 35** – Représentation des différentes générations de polymères poreux [138].

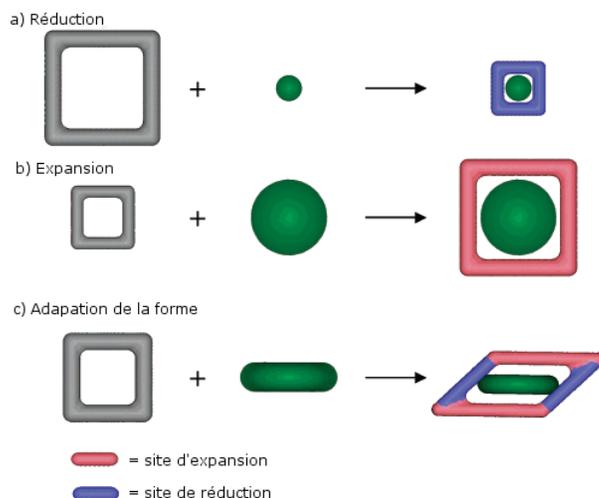
### Composés flexibles

L'intérêt est, ici, de mettre au point des matériaux capables de changer leur structure en réponse aux molécules hôtes introduites. Une représentation schématique du concept est présentée Figure 36.

Cette flexibilité de la structure est primordiale pour une meilleure reconnaissance moléculaire [140, 141, 142]. Elle a permis très récemment au groupe de Férey de reporter le premier exemple de polymère poreux et flexible pouvant délivrer de l'ibuprofène de façon contrôlable [143].

Dans la plupart des cas, la flexibilité des polymères est liée aux diverses interactions existant au sein de la structure telles que des liaisons hydrogène [144] ou des interactions  $\pi$ - $\pi$  ou CH- $\pi$  [142].

L'utilisation de ligands flexibles reste encore peu employée à ce jour du fait des risques d'interpénétration conduisant à la formation de petits pores ou de composés non poreux.



**Figure 36** – Représentation schématique de polymères poreux dont la taille des pores s'adapte aux molécules hôtes.

Très récemment, le groupe de Kitagawa a mis au point un polymère de coordination  $\{[\text{Ln}(\text{tci})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  à 3D avec le ligand flexible tris(2-carboxyethyl)isocyanurate (tci) représenté Figure 37. Ce polymère montre un changement structural réversible lorsque les molécules d'eau de cristallisation sont enlevées. Grâce aux liaisons hydrogène formées entre le ligand et les molécules de solvant, le complexe montre une absorption sélective envers l'eau et le méthanol par rapport à l'acétonitrile [145].



**Figure 37** – Sorption sélective de molécule hôte par une transformation structurale dynamique du polymère  $\{[\text{Ln}(\text{tci})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  [145].

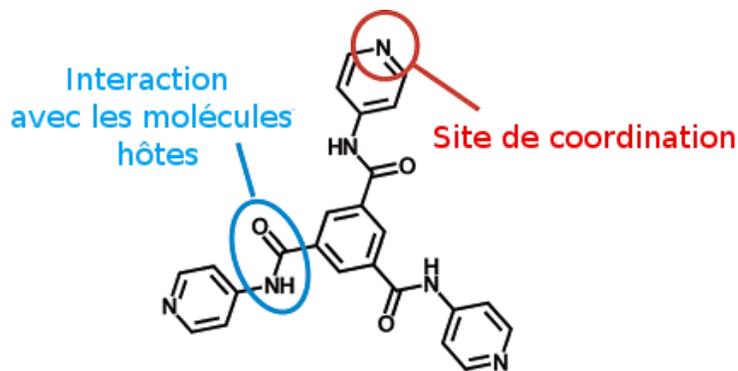
Plus récemment, les recherches se sont tournées vers la mise au point d'une

nouvelle génération de composés poreux, possédant des surfaces de pores *fonctionnalisées*.

### Fonctionnalisation de la surface des pores

La fonctionnalisation de la surface des pores consiste à inclure des sites de reconnaissance spécifique ou des sites catalytiques au sein de la structure polymérique. Deux stratégies sont généralement employées pour la fonctionnalisation de la surface des pores. La première consiste à l'introduction d'un groupement fonctionnel, accessible aux molécules hôtes, au niveau du ligand organique. Cette stratégie reste encore peu employée avec les ions lanthanides du fait des difficultés liées au contrôle de leur sphère de coordination.

Un exemple représentatif de cette stratégie est le polymère à 3D synthétisé par le groupe de Kitagawa avec le ligand tripode possédant des groupements amides représenté Figure 38. Ces derniers jouent un rôle crucial pour la sélectivité du polymère lors de l'absorption de molécules hôtes ou de la catalyse de la réaction de condensation de Knoevenagel [146].



**Figure 38** – Ligand tripode utilisé par Kitagawa et ses collaborateurs pour la mise au point de polymères poreux fonctionnalisés.

La seconde stratégie consiste à créer des sites métalliques insaturés en enlevant, par exemple, une molécule de solvant coordonnée au métal [131, 147, 148, 149] ou en utilisant des métalloligands [150].

Peu de polymères de coordination poreux à base de lanthanides ont été reportés à ce jour. Par ailleurs, la majorité des composés poreux ne réabsorbe que des molécules de solvant. Or l'absorption de gaz présente un des grands intérêts des composés poreux, en particulier pour des processus de dépollution.

Cependant, les propriétés photophysiques des ions Ln(III) permettent la mise au point de polymères de coordination luminescents, dont certains présentent aussi des propriétés de porosité.

## 1.2.2 Composés luminescents

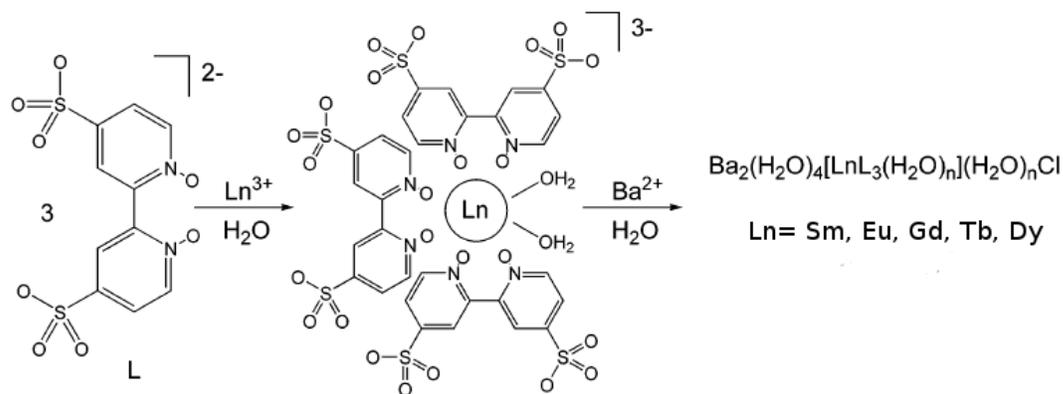
Nous avons vu en introduction que les domaines d'applications des complexes de lanthanides luminescents étaient très nombreux du fait des propriétés photophysiques uniques des ions Ln(III). De par leur grande versatilité, les polymères de coordination luminescents sont des candidats très intéressants pour la mise au point de diodes électroluminescentes [46]. En effet, l'incorporation de composés polymériques au sein de la couche émettrice de matériau électroluminescent présente plusieurs avantages :

- grande résistance thermique
- contrôle de la distance entre les métaux par le ligand organique

Le contrôle de la distance intermétallique est primordial pour éviter la désactivation de la luminescence pouvant être provoquée par des transferts énergétiques. En revanche, la faible solubilité des polymères de coordination limite encore leur déposition de manière efficace au sein de la couche d'émission.

Par ailleurs, nous avons vu que les complexes de lanthanides étaient parfaitement adaptés au développement de sondes du fait de la dépendance de leur luminescence à la présence de «quencheurs». La mise au point de polymères de coordination couplant à la fois des propriétés de porosité et de luminescence est extrêmement intéressante pour le développement de sondes luminescentes spécifiques. Les exemples restent encore peu nombreux du fait des difficultés liées à la synthèse de tels compo-

sés. Cependant, le groupe de Yaghi a reporté la synthèse d'un polymère de terbium  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3]$  (BDC= 1,4-benzènedicarboxylate) où le métal possède un site vacant et peut de ce fait réabsorber des molécules d'eau ou d'ammoniaque pour donner les composés  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  et  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{NH}_4)_4]$  présentant des temps de luminescence différents [147]. Chandler et ses collaborateurs ont mis au point une méthode de synthèse de composés hétérométalliques Na/Ln et Ba/Ln, microporeux et luminescents, par autoassemblage à partir des métalloligands luminescents  $[\text{LnL}_4]^{5-}$  ou  $[\text{LnL}_3]^{3-}$  (L= 4,4'-disulfo-2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide) (Figure 39) [128, 129].



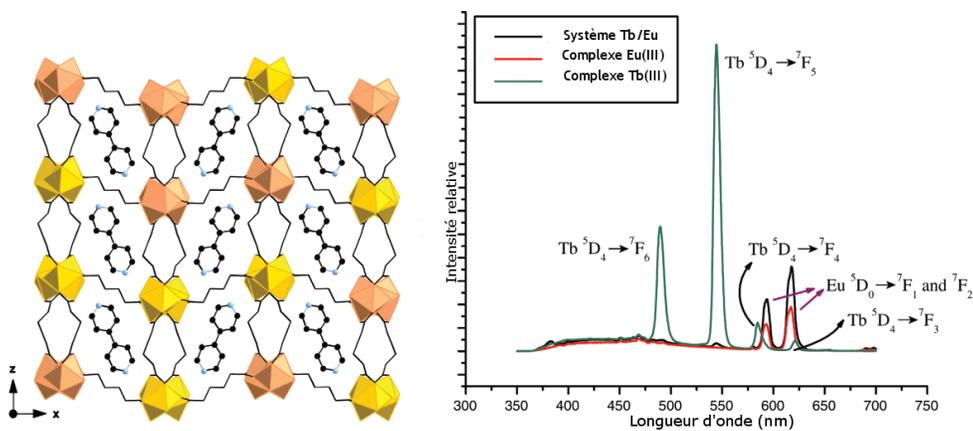
**Figure 39** – Exemple de la méthode de synthèse de polymères microporeux employée par Chandler et al. [128].

Par ailleurs, très récemment, des polymères luminescents capables de détecter des molécules de solvant [151], d'anions [152] ou de cations [153] ont été reportés.

Cependant, dans la plupart des cas, très peu de données quantitatives permettant de relier les propriétés photophysiques et les propriétés structurales sont reportées.

Le groupe de Cahill et de Bettencourt-Dias a récemment reporté la formation de plusieurs polymères de coordination luminescents [154, 155, 156], et notamment les composés homo- et hétérométalliques à 3D  $[\text{Ln}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}')$  (avec  $\text{Ln} = \text{Eu, Tb}$ ,  $\text{L} = \text{adipate}$ ,  $\text{L}' = 4,4'$ -dipyridyl), où l'unité non-coordinante  $\text{L}'$  se trouve au sein des cavités du réseau (Figure 40). Les études de luminescence à l'état solide des

complexes de terbium et d'euprium ont montré que l'unité 4,4'-dipyridyl sensibilisait efficacement la luminescence des deux ions Ln(III). De plus, ces mêmes études réalisées sur le composé mixte Tb/Eu ont démontré l'existence d'un transfert énergétique Tb→Eu très efficace, permettant d'augmenter la luminescence d'Eu(III) d'un facteur 2 [155, 156].



**Figure 40** – Gauche : Structure du complexe mixte  $[EuTb(L)_3(H_2O)_2] \cdot (L')$  synthétisé par Cahill et de Bettencourt-Dias. Les polyèdres colorés représentent  $TbO_9$  et  $EuO_9$  et les lignes noires, le ligand adipate. Droite : Spectre d'émission des complexes de terbium, d'euprium et du composé mixte [156].

Cependant, la plupart des études de photoluminescence des polymères de coordination restent qualitatives et restreintes à la présentation des spectres d'émission. Ceci est en partie lié au fait que l'accent est encore beaucoup mis sur la synthèse des composés et non sur leurs propriétés finales. Par ailleurs, la plupart des polymères à base de Ln(III) possèdent des molécules d'eau qui «quenchent» la luminescence et conduisent ainsi à des propriétés spectroscopiques médiocres [123, 157]. De plus, aucun effort n'a été fait vers la conception de ligands capables de conduire à des structures prédéterminées.

Ainsi, nous avons décidé de concevoir différents ligands multidentés et prédisposés, destinés à la mise au point contrôlée de nouveaux polymères de coordination

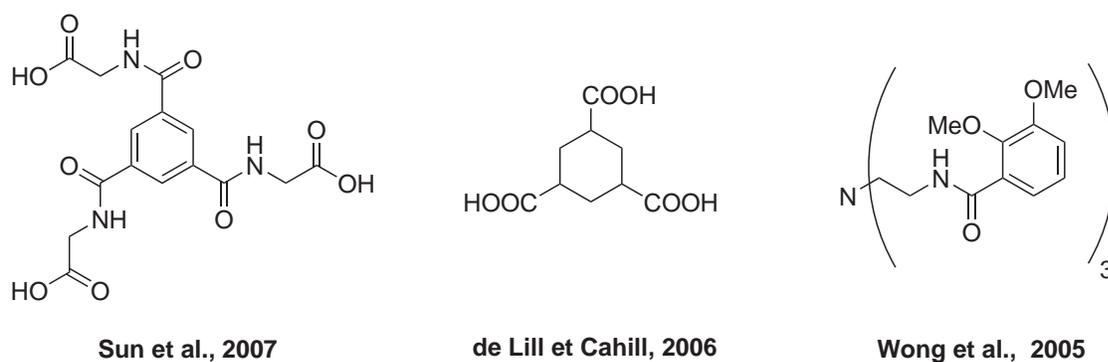
luminescents à base d'ions lanthanides.

## Conception des ligands

La majorité des polymères de coordination à base de terres rares est préparée à partir de ligands organiques rigides et de faible denticité. Les lanthanides montrant peu de préférence quant à leur nombre ou géométrie de coordination, la structure finale du complexe reste, dans ces cas, très difficile à prévoir, empêchant de ce fait une étude systématique de la relation structure-propriétés. Par ailleurs, la faible denticité du ligand conduit souvent à la coordination de molécules de solvant, pouvant résulter à la désactivation de la luminescence et à une plus faible stabilité thermique liée aux changements structuraux considérables associés au retrait de ces molécules.

La complexation des éléments  $f$  avec des ligands multidentés a été largement étudiée pour l'introduction sélective des cations métalliques au sein d'architectures monométalliques ou polymétalliques discrètes pour le développement de sondes luminescentes solubles dans l'eau [4, 92, 93, 158]. Nous avons vu en introduction que la complexation des ions lanthanides avec des ligands multidentés possédant des chromophores pouvant efficacement absorber l'énergie et la transférer au centre métallique («effet d'antenne») permet d'améliorer grandement l'intensité d'émission des métaux. En effet, la haute denticité du ligand permet de protéger le centre métallique des oscillateurs O-H, provenant des molécules de solvant coordonnées ou diffusant en première sphère de coordination, et qui conduisent à une désactivation non-radiative des états excités du métal.

Des ligands prédisposés, flexibles et multidentés, dans lesquelles un espaceur permet l'orientation d'unités chélatantes, ont déjà été utilisés pour l'élaboration contrôlée de complexes monométalliques [67, 68, 159, 160, 161]. A contrario, très peu de polymères de coordination ont été mis au point à l'aide de tels ligands malgré les propriétés très avantageuses des composés obtenus : meilleure stabilité thermique [162], nouvelles topologies [163, 164] ou dynamisme structural [145].



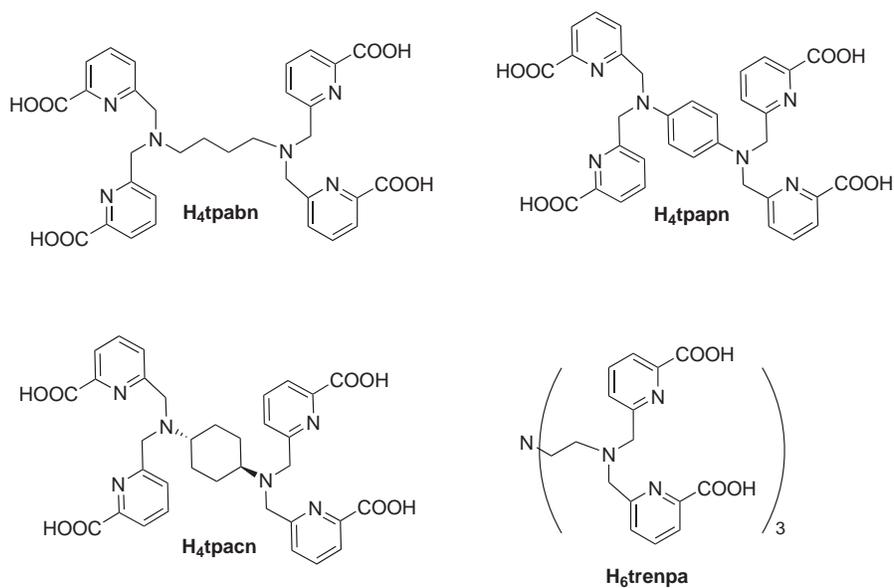
**Figure 41** – Exemples de ligands flexibles utilisés pour la mise au point de polymères de coordination.

Pour bénéficier des connaissances acquises avec les systèmes monométalliques, nous avons envisagé la conception de polymères de coordination luminescents à partir d'une approche topologique : des chromophores appropriés sont incorporés au sein d'un ligand multidenté, possédant un espaceur, flexible ou non et permettant la formation de réseaux étendus. Notre objectif était de pouvoir diriger la géométrie et la dimensionnalité du réseau final afin de mettre en lumière les facteurs déterminant l'assemblage de complexes de lanthanides finis ou infinis.

Le chromophore choisi est le groupement picolinate pour sa sensibilisation efficace de la luminescence des éléments  $f$  [32, 67, 165] et pour la chimie versatile de l'unité pyridinique. Deux types de ligands ont ainsi été préparés :

- des ligands tétrapodes possédant quatre groupements picolinate et différents types d'espaceurs afin de favoriser l'assemblage de réseaux à 1D.

- un ligand tripode flexible pour favoriser l'assemblage de structures de plus haute dimensionnalité.



**Figure 42** – Ligands tétrapodes et tripode synthétisés pour la mise au point de polymères de coordination.

Après avoir présenté les études de la complexation des différents ligands tétrapodes, nous verrons les résultats obtenus avec le ligand tripode **H<sub>6</sub>trenpa** .

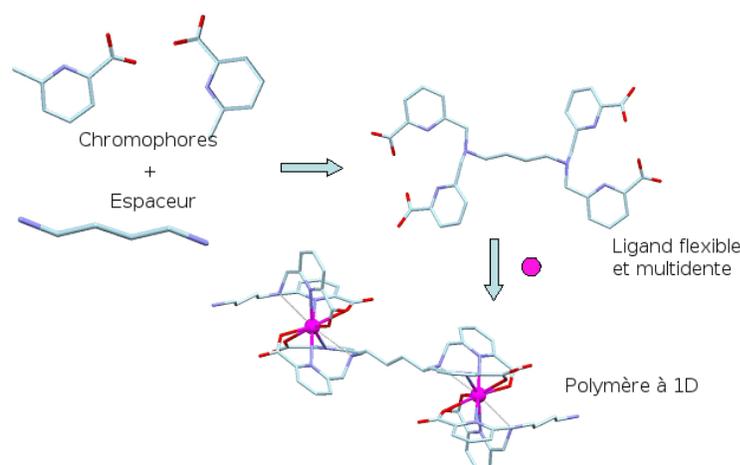


# Polymères de coordination avec le ligand $\text{H}_4\text{tpabn}$

## 3.1 Stratégie

Il a été montré au laboratoire que le ligand tétrapode et décadente  $\text{H}_4\text{tpaen}$  formait des complexes 1 : 1 rigides et hautement luminescents en solution aqueuse [67]. En effet, les quatre groupements picolines bidentes encapsulent l'ion métallique et de ce fait le protègent d'éventuelles interactions avec les molécules de solvant. Afin de favoriser l'assemblage de complexes infinis, nous avons modifié l'espaceur éthylène diamine du ligand  $\text{H}_4\text{tpaen}$  en espaceur plus long (1,4-butane diamine) pour synthétiser le ligand potentiellement décadente  $\text{H}_4\text{tpabn}$ .

La stratégie pour contrôler la géométrie et la dimensionalité des polymères de coordination à base de lanthanides (III) avec le ligand multidente  $\text{H}_4\text{tpabn}$  est schématisée Figure 43 : la connexion des quatre motifs picolines par l'espaceur flexible et linéaire, à quatre atomes de carbones, devrait favoriser la formation de composés infinis à 1D. En effet, la présence de deux unités chélatantes dianioniques et chacune potentiellement pentadente apporte un effet chélate important qui devrait empêcher la formation de complexes de plus haute dimensionalité.



**Figure 43** – Approche topologique pour la synthèse de polymères de coordination à 1D à base de Ln(III).

## 3.2 Synthèse et caractérisation du ligand H<sub>4</sub>tpabn

Le ligand décadente *N,N,N',N'*-tetrakis[6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]-1,4-butane diamine (H<sub>4</sub>tpabn) est obtenu en cinq étapes à partir de l'acide 2,6-dipicolinique et du 1,4-diaminobutane commerciaux avec un rendement global de 27%. La formation du tétrapode protégé est réalisée par substitution nucléophile du dérivé chloré (**3**) (4,05 éq.) sur le diaminobutane diprotoné (1 éq.) en présence de KI (4,05 éq.) et d'un excès de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6,8 éq.). Après purification du composé sur colonne chromatographique, les fonctions esters sont saponifiées en milieu acide concentré (HCl 6M). Le ligand H<sub>4</sub>tpabn est alors obtenu sous forme bis-protonée par cristallisation dans l'eau à pH acide, avec un rendement de 39% sur les deux dernières étapes (Figure 44).

Pour le composé H<sub>6</sub>tpabn<sup>2+</sup>, quatre constantes de protonation ont été déterminées par dosage potentiométrique : p*K*<sub>a,1</sub> = 3,2(3) ; p*K*<sub>a,2</sub> = 3,7(2) ; p*K*<sub>a,3</sub> = 6,99(4) ; p*K*<sub>a,4</sub> = 8,082(3). Les deux p*K*<sub>a</sub> les plus élevés ont été assignés aux deux azotes aliphatiques, en accord avec le dosage effectué par RMN <sup>1</sup>H.

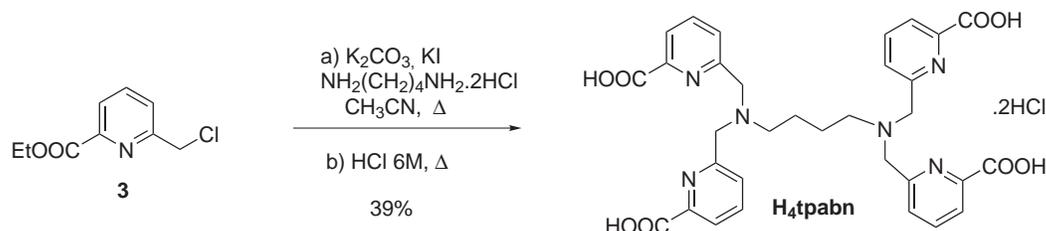


Figure 44 – Synthèse du ligand  $H_6tpabnCl_2$ .

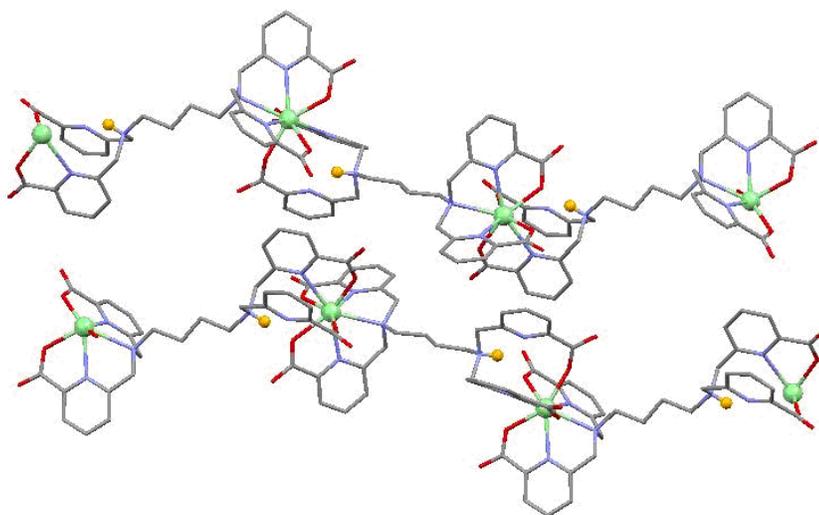
### 3.3 Structure des complexes à l'état solide

L'addition d'une solution équimolaire de  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  dans la solution aqueuse de ligand à pH= 6-7 résulte en la formation immédiate d'un précipité, qui reste insoluble dans tous les solvants organiques. En revanche, les complexes (2L : 1M) et (1L : 2M) sont solubles dans l'eau à pH= 6-7. Ainsi, la méthode de cristallisation nous ayant permis d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour l'analyse aux rayons X du complexe (1L : 1M) consiste en la diffusion de 1 équivalent de  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  dans la solution du complexe (2L : 1M) dans l'eau à pH neutre.

#### 3.3.1 Composés à 1D avec Tb(III) et Er(III)

Des monocristaux ont été ainsi obtenus avec les ions Tb(III) et Er(III) par lente diffusion de 1 équivalent de  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ , en solution dans un mélange EtOH/ $H_2O$ , dans une solution aqueuse de 2 équivalents du ligand  $H_4tpabn$  et 1 équivalent de  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  à pH= 6,5 ajusté par l'addition de triéthylamine, pour favoriser la déprotonation du ligand. Les études de diffraction des rayons X ont montré la présence d'un polymère de coordination à 1D cristallisant dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ , de formule générale  $\{[Ln(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty$  ( $Ln = Tb$  (I),  $Ln = Er$  (II)). Les deux chaînes polymériques sont isostructurales, ainsi, seul l'arrangement de la structure cristalline du complexe de Tb(III) est montré Figure 45.

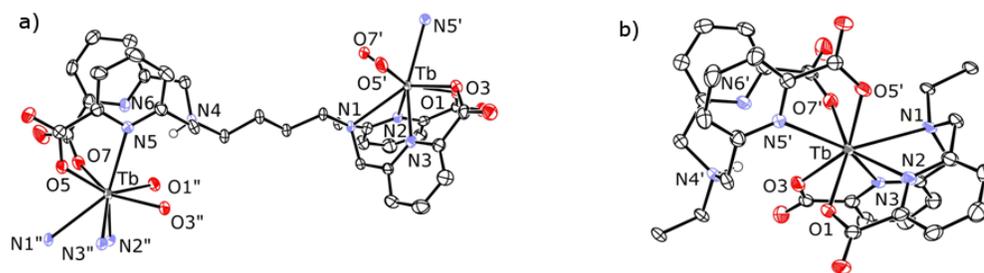
L'étude par diffraction des rayons X montre la présence d'une chaîne en zig-zag se propageant le long de la diagonale  $(a+c)/2$  de l'unité asymétrique (Figure 45).



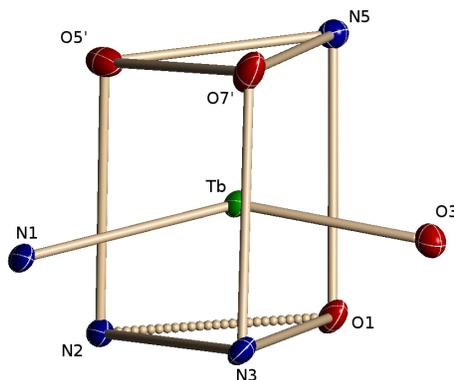
**Figure 45** – *Vue de l'arrangement cristallin et de la chaîne à 1D du complexe I. Vert : atome de Tb(III); rouge : atomes d'oxygène; bleu : atomes d'azote; orange : atome d'hydrogène de l'azote aliphatique N(4); gris : atomes de carbone. Les autres atomes d'hydrogène et les molécules d'eau ont été enlevés par souci de clarté.*

Le ligand monoproté Htpabn<sup>3-</sup> pontre deux ions lanthanides symétriquement liés par un miroir glissant (Figure 46a). Dans ces deux structures, les ions métalliques présentent un nombre de coordination de 8. Leur sphère de coordination est occupée par deux oxygènes carboxylates, deux azotes pyridiniques et un azote aliphatique d'un premier ligand et deux oxygènes carboxylates et un azote pyridinique d'un deuxième ligand (Figure 46b).

La géométrie du polyèdre des coordination est celle d'un prisme trigonal bicappé légèrement déformé (angle entre les faces triangulaires  $\sim 2^\circ$ ). Une des faces triangulaires est formée par les deux azotes pyridiniques (N(2) et N(3)) et un oxygène carboxylate (O(1)) d'un ligand, l'autre face par les trois atomes donneurs (O(5'), O(7') et N(5')) du second ligand. Deux faces rectangulaires sont cappées par l'atome d'azote aliphatique (N(1)) et un atome d'oxygène carboxylate (O(3)) (Figure 47).



**Figure 46** – Diagrammes ORTEP du complexe de terbium (**I**) : a) Mode de coordination du ligand  $Htpabr^{3-}$  ; b) Environnement de coordination de  $Tb(III)$ . Ellipsoïdes de probabilité à 50%



**Figure 47** – Polyèdre de coordination de l'ion  $Tb(III)$  au sein du complexe (**I**). Ellipsoïdes de probabilité à 30%

Les distances moyennes Ln-L sont très similaires pour les deux métaux (Tableau 3), avec des distances légèrement plus longues pour  $Tb(III)$ , en accord avec la taille plus élevée de ce dernier.

Un azote pyridinique N(6) et un azote aliphatique protoné N(4) restent non coordonnés, avec des distances  $Ln-N_{pyr}$  de  $3,8 \text{ \AA}$  et  $Ln-N_{aliph}$  de  $4,2 \text{ \AA}$  pour les deux métaux. Par ailleurs, il est à noter qu'aucune molécule d'eau ne coordine les ions métalliques.

Le fait que l'azote aliphatique N(4) reste protoné, casse la symétrie du ligand et ré-

	M=Tb	M=Er
M-O	2,313	2,299
M-N <sub>pyr</sub>	2,553	2,542
M-N <sub>aliph</sub>	2,672	2,671

**Tableau 3** – Longueurs moyennes des liaisons ( $\text{\AA}$ ) M-L pour les complexes **I** et **II**.

sulte en la présence de deux sites de coordination distincts. La chaîne linéaire ainsi formée est directionnelle. Mais l'arrangement centrosymétrique des chaînes dans la phase cristalline résulte en un solide globalement apolaire (Figure 45).

De plus, la présence d'interactions C-H... $\pi$  et  $\pi$ ... $\pi$  fortes entre les cycles pyridiniques appartenant à différentes chaînes conduit à la formation d'un réseau en trois dimensions contenant des cavités à une dimension emplies de molécules d'eau de cristallisation. Ces molécules d'eau forment un réseau étendu de liaisons hydrogène entre elles et avec les oxygènes carboxylates du ligand Htpabn<sup>3-</sup>.

La distance la plus courte entre deux ions lanthanides au sein d'une même chaîne polymérique est de 12,27  $\text{\AA}$  et 12,19  $\text{\AA}$  avec un angle Ln-Ln-Ln de 150,1 ° et 149,4 ° pour les complexes d'Er(III) et de Tb(III), respectivement. Par ailleurs, la distance Ln-Ln inter-chaîne la plus courte est de 8,18  $\text{\AA}$  pour Er(III) et de 8,13  $\text{\AA}$  pour Tb(III).

Les deux polymères ont été synthétisés de la même façon que les monocristaux avec de bons rendements ( $\sim 60\%$ ) ; les analyses de diffraction de poudre ont confirmé la pureté et l'identité des deux composés (voir section 3.4.2).

Une synthèse du complexe de terbium a été effectuée à pH= 9 pour favoriser la complète déprotonation du ligand. Mais l'analyse élémentaire du composé a montré la présence d'un mélange d'espèces partiellement et totalement déprotonées.

De plus, la lente évaporation de la solution-mère du complexe d'erbium (**II**) a conduit à l'isolation d'un second type de monocristaux contenant un nombre réduit

de molécules d'eau de cristallisation.

Les études de diffraction des rayons X ont, en effet, révélé la présence d'une nouvelle chaîne à 1D  $\{[\text{Er}(\text{Htpabn})] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**III**). La structure de **III**, ainsi que les différences structurales liées à la différence de solvation seront discutées au paragraphe 3.4.2.

Les distances sélectionnées des structures **I**, **II** et **III** sont présentées Tableau 4 et Tableau 5, respectivement.

	M = Tb ( <b>I</b> )	M = Er ( <b>II</b> )	M = Er ( <b>III</b> )
M-O(5')	2,290(3)	2,276(7)	2,230(9)
M-O(7')	2,293(3)	2,268(7)	2,249(10)
M-O(1)	2,329(3)	2,316(6)	2,296(8)
M-O(3)	2,342(3)	2,336(6)	2,293(9)
M-N(3)	2,475(3)	2,469(8)	2,441(10)
M-N(2)	2,495(3)	2,477(8)	2,494(9)
M-N(1)	2,672(3)	2,671(7)	2,710(8)
M-N(5')	2,691(3)	2,679(8)	2,759(10)
M-N(6')	3,796(3)	3,801(7)	3,545(9)
M-N(4')	4,206(3)	4,234(7)	4,185(9)

**Tableau 4** – Longueurs des liaisons ( $\text{\AA}$ ) M-L pour les composés **I**, **II** et **III**.

	Tb (I)	Er (II)	Er (III)		Tb (I)	Er (II)	Er (III)
O(5')-M-O(7')	81,9(1)	81,8(3)	83,2(4)	N(3)-M-N(2)	92,7(1)	92,5(2)	94,6(3)
O(5')-M-O(1)	114,8(1)	116,5(3)	111,8(3)	O(5')-M-N(1)	73,7(1)	72,7(2)	76,2 (3)
O(7')-M-O(1)	149,0(1)	147,7(2)	152,0(3)	O(7')-M-N(1)	84,3(1)	84,2(2)	82,1(3)
O(5')-M-O(3)	145,9(1)	145,2(2)	144,8(4)	O(1)-M-N(1)	124,4(1)	125,4(2)	123,6(3)
O(7')-M-O(3)	77,6(1)	77,1(2)	79,8(3)	O(3)-M-N(1)	130,1(1)	131,1(2)	130,8(3)
O(1)-M-O(3)	74,6(1)	73,4(2)	74,6(3)	N(3)-M-N(1)	65,2(1)	65,7(2)	65,1(3)
O(5')-M-N(3)	136,7(1)	136,5(2)	139,5(3)	N(2)-M-N(1)	62,8(1)	63,0(2)	62,7 (3)
O(7')-M-N(3)	81,2(1)	81,9(3)	80,3(4)	O(5')-M-N(5')	64,49(9)	64,9(2)	63,1(3)
O(1)-M-N(3)	99,5(1)	98,1(2)	99,6(3)	O(7')-M-N(5')	88,7(1)	88,8(2)	97,4(3)
O(3)-M-N(3)	66,3(1)	67,1(2)	66,9(3)	O(1)-M-N(5')	77,04(9)	77,2(2)	71,1(3)
O(5')-M-N(2)	79,7(1)	79,4(3)	77,0(3)	O(3)-M-N(5')	87,88(9)	87,1(2)	88,8(3)
O(7')-M-N(2)	145,7(1)	145,8(2)	142,6(3)	N(3)-M-N(5')	153,70(10)	154,0(2)	155,7(3)
O(1)-M-N(2)	65,2(1)	66,4(2),	65,4(3)	N(2)-M-N(5')	108,73(10)	108,4(2)	101,3(3)
O(3)-M-N(2)	130,6(1)	131,5(2)	132,3(3)	N(1)-M-N(5')	138,17(9)	137,6(2)	138,9(3)

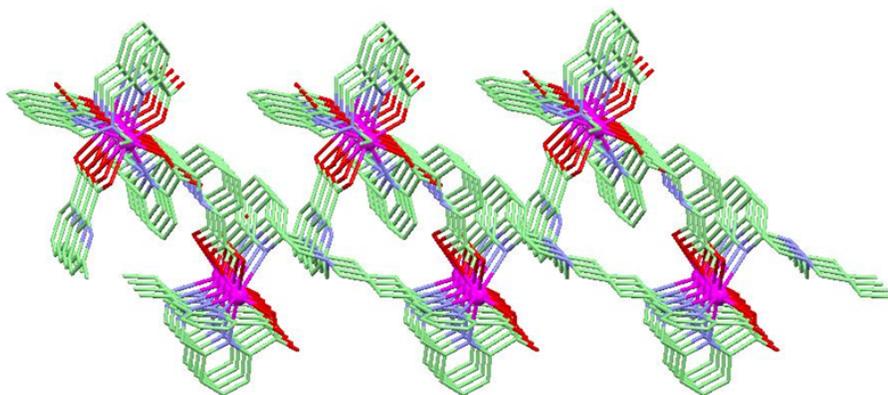
**Tableau 5** – Angles ( ° ) entre les atomes donneurs et l'ion métallique M pour les composés I, II et III.

### 3.3.2 Composé à 2D avec Eu(III)

Les différents essais réalisés pour l'obtention de monocristaux du complexe d'europium avec le ligand H<sub>4</sub>tpabn, en utilisant la même méthode de synthèse que pour les composés I et II sont restés infructueux. La poudre obtenue dans ces conditions

a été étudiée par diffraction de rayons X. Le réaffinement des paramètres de maille a donné cinq solutions dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  mais ces dernières ne correspondent à aucune structure cristallographique déjà isolée.

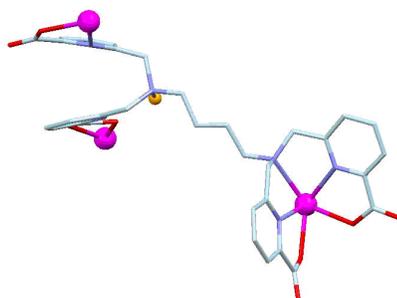
En revanche, la diffusion d'une solution aqueuse de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans la solution du complexe 2L : 1M à pH= 6,5 ajusté par une solution aqueuse de KOH, a permis la formation de monocristaux pouvant être étudiés par diffraction des rayons X. Ces études ont révélé la présence d'un complexe polymérique d'euprium nona-coordiné, cristallisant dans le groupe d'espace  $C2/c$  et présentant un réseau en 2D  $\{[\text{Eu}(\text{Htpabn})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (IV) (Figure 48).



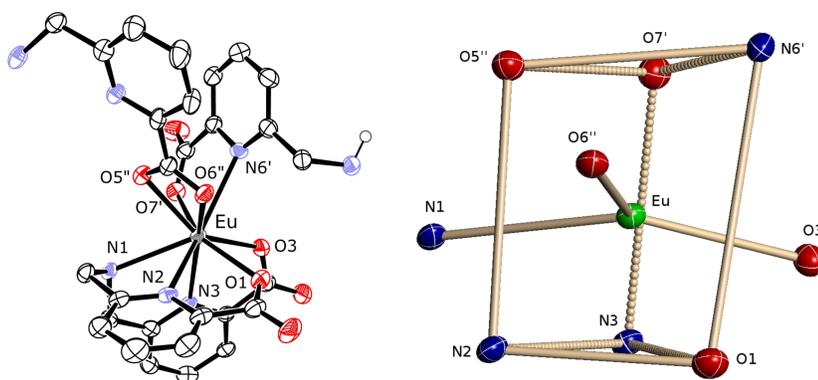
**Figure 48** – Vue de l'arrangement cristallin à 2D du complexe IV. Rose : atomes d'Eu(III); rouge : atomes d'oxygène; bleu : atomes d'azote; vert : atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau ont été enlevés par souci de clarté.

Dans cette structure, le ligand monoprotoné  $\text{Htpabn}^{3-}$  est nonadente et ponte trois ions Eu(III) différents, pour générer le réseau en 2D (Figure 49). La sphère de coordination de l'ion Eu(III) est occupée par deux atomes d'azote pyridiniques, un atome d'azote aliphatique et deux atomes d'oxygène carboxylates d'un ligand, un azote pyridinique (N(6')) et un oxygène carboxylate (O(7')) d'un deuxième ligand et deux oxygènes carboxylates (O(5'') et O(6'')) d'une unité picolinique d'un troisième ligand  $\text{Htpabn}^{3-}$  (Figure 50).

Le polyèdre de coordination peut être représenté par un prisme trigonal tricappé assez distordu. En effet, l'angle entre les deux faces triangulaires formées par les plans (O(5''), O(7'), N(6')) et (N(2), N(3), O(1)) est de  $11,2^\circ$ , et les angles entre ces faces et le plan formés par les atomes tricappés (N(1), O(3), O(6'')) sont de  $13,7^\circ$  et  $18,7^\circ$ , respectivement.



**Figure 49** – Diagramme ORTEP montrant le mode de coordination du ligand  $Htpabn^{3-}$  dans le complexe **IV**. Rose : atomes d'Eu(III) ; rouge : atomes d'oxygène ; bleu : atomes d'azote ; orange : atome d'hydrogène de l'azote aliphatique N(4) ; gris : atomes de carbone.



**Figure 50** – Diagramme ORTEP de l'environnement de coordination et polyèdre de coordination de l'atome d'euprium dans le complexe **IV**. Ellipsoïdes de probabilité à 50%

Les molécules d'eau présentes dans le réseau ne sont pas liées au centre métallique mais forment un réseau étendu de liaisons hydrogène.

La même procédure a permis d'isoler le complexe d'euprium  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$  avec un rendement de 66%. Des études de diffraction de poudres, réalisées sur le composé cristallin en suspension dans sa solution-mère, ont confirmé la présence d'une seule phase correspondant au réseau à 2D (voir section 3.4.2).

Le fait que le complexe préparé avec la triéthylamine n'ait pas pu être identifié montre que la base utilisée a un effet relativement important sur la formation des différentes structures. Afin de mieux comprendre cet effet, un complexe de terbium a été préparé dans les mêmes conditions que le polymère **IV**. Deux différents types de monocristaux ont été alors isolés, correspondant à deux polymorphes du complexe  $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]$  : le réseau polymérique en 2D  $\{[\text{Tb}(\text{Htpabn})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**V**) isostructural au complexe **IV** et un polymère à 1D  $\{[\text{Tb}(\text{Htpabn})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**VI**).

Dans les deux structures polymériques à deux dimensions, **IV** et **V**, la distance Ln-Ln la plus courte est de  $10,40 \text{ \AA}$ . Les distances et angles sélectionnés des deux complexes sont montrés Tableaux 6 et 7, respectivement.

	M= Eu ( <b>IV</b> )	M= Tb ( <b>V</b> )
M-O(7')	2,345(3)	2,314(4)
M-O(1)	2,379(4)	2,360(4)
M-O(3)	2,388(3)	2,374(4)
M-O(5'')	2,505(3)	2,492(4)
M-O(6'')	2,609(4)	2,572(5)
M-N(2)	2,507(4)	2,483(5)
M-N(3)	2,541(4)	2,508(5)
M-N(6')	2,676(4)	2,647(5)
M-N(1)	2,715(4)	2,702(5)

**Tableau 6** – Longueurs des liaisons ( $\text{\AA}$ ) M-L pour les composés **IV** et **V**.

Les distances Ln-L sont légèrement plus longues dans le cas de l'euporium, en accord avec un rayon ionique plus élevé que celui du terbium.

	M = Eu ( <b>IV</b> )	M = Tb ( <b>V</b> )		M = Eu ( <b>IV</b> )	M = Tb ( <b>V</b> )
O(7')-M-N(6')	64,82(12)	65,28(15)	O(5'')-M-N(3)	135,71(12)	136,22(15)
O(1)-M-N(6')	99,73(13)	98,91(16)	O(6'')-M-N(3)	154,74(12)	154,43(14)
O(3)-M-N(6')	76,17(12)	74,85(15)	O(7')-M-O(1)	148,83(13)	148,36(16)
O(5)-M-N(6')	71,81(12)	72,08(16)	O(7')-M-O(3)	78,40(12)	77,91(15)
O(6'')-M-N(6')	68,70(11)	68,88(15)	O(7')-M-O(5'')	77,70(11)	77,94(14)
O(7')-M-N(1)	82,30(12)	81,92(15)	O(7')-M-O(6'')	118,88(11)	119,56(14)
O(1)-M-N(1)	122,12(12)	122,80(15)	O(5'')-M-O(1)	125,06(12)	125,09(15)
O(3)-M-N(1)	126,42(12)	126,99(16)	O(5'')-M-O(3)	145,92(12)	144,92(14)
O(5'')-M-N(1)	73,53(12)	73,70(16)	O(5'')-M-O(6'')	51,11(10)	51,51(14)
O(6'')-M-N(1)	107,77(11)	108,22(15)	O(3)-M-O(1)	71,44(12)	71,33(15)
O(7 $\check{S}$ )-M-N(2)	143,88(13)	143,64(16)	O(3)-M-O(6'')	125,37(11)	124,42(15)
O(1)-M-N(2)	65,42(13)	66,24(16)	O(1)-M-O(6'')	74,82(12)	74,35(15)
O(3)-M-N(2)	127,12(13)	128,57(15)	N(2)-M-N(3)	85,23(12)	85,98(16)
O(5'')-M-N(2)	85,74(12)	85,05(15)	N(2)-M-N(6')	138,88(12)	138,32(17)
O(6'')-M-N(2)	70,37(12)	69,60(16)	N(2)-M-N(1)	62,17(12)	62,42(16)
O(7')-M-N(3)	84,71(12)	84,58(15)	N(3)-M-N(6')	134,63(12)	134,33(16)
O(1)-M-N(3)	89,40(12)	89,24(15)	N(3)-M-N(1)	63,95(12)	64,22(16)
O(3)-M-N(3)	64,85(12)	65,45(15)	N(6')-M-N(1)	136,16(12)	136,45(15)

**Tableau 7** – Angles ( ° ) entre les atomes donneurs et l'ion métallique M pour les composés **IV** et **V**.

Contrairement aux complexes **I** et **II** où, malgré la présence d'un atome d'azote protoné, les deux groupements picolines sont liés au même centre métallique, dans les structures **IV** et **V**, la protonation de l'azote aliphatique provoque la coordination des motifs picolines à deux métaux différents, dans deux directions différentes. Une explication de cette variation peut être le plus grand nombre de coordination (9) favorisé pour l'euporium et le terbium dans ces conditions. Ainsi, lorsqu'un atome d'azote aliphatique de l'espaceur est protoné, l'effet directionnel du ligand est perdu. Par ailleurs, la faible basicité des azotes pyridiniques conduit à une faible affinité pour les acides durs que sont les ions Ln(III) lorsqu'ils ne sont pas incorporés dans

une unité fortement chélatante. Par conséquent, le nombre de coordination de 9 est ici complété grâce à la coordination d'une unité carboxylate bidente, résultant en la formation d'un réseau en 2D.

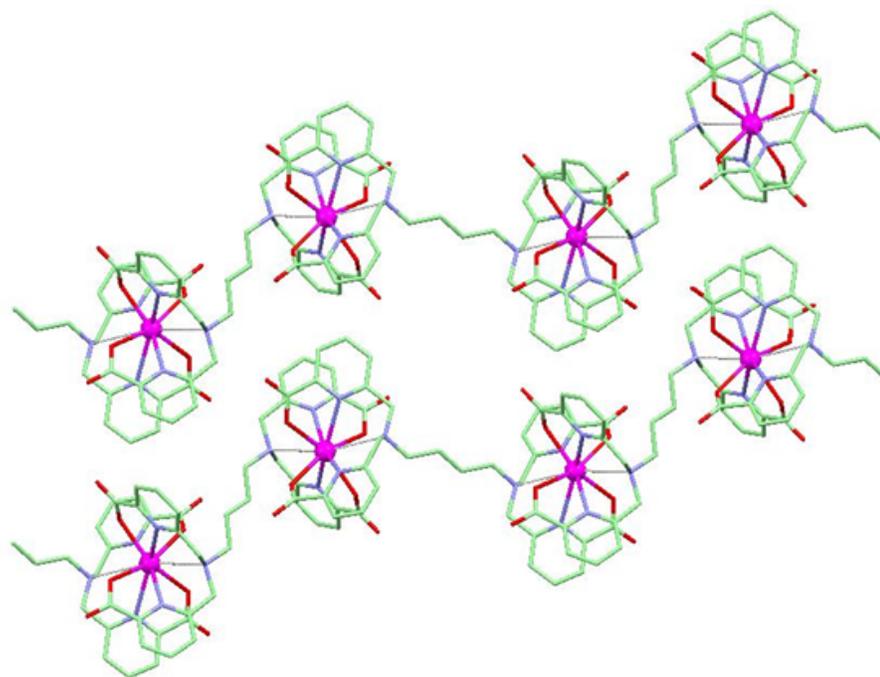
La nature de la base a aussi probablement son importance. Seules des structures à 1D ont été obtenues pour le complexe de Tb avec la triéthylamine alors que des monocristaux des deux polymères ont été isolés en présence de KOH. Ces résultats montrent que le ligand flexible et multidentate  $\text{Htpabn}^{3-}$  peut conduire à la formation d'isomères supramoléculaires avec l'ion  $\text{Tb(III)}$  pour lequel les formes octa- et nonacoordinée sont stables. Cependant, un choix judicieux des conditions expérimentales permet de favoriser un isomère par rapport à un autre. Une explication possible de l'effet de la base pourrait être la présence d'intermédiaires coordonnés dérivés du potassium.

### 3.3.3 Composé à 1D avec Nd(III)

Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle la taille du cation métallique (et donc son nombre de coordination favorisé) résulterait en la formation de différents réseaux, nous avons voulu étudier la complexation du ligand  $\text{H}_4\text{tpabn}$  avec l'ion  $\text{Nd(III)}$ .

La lente diffusion de 1 équivalent de  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en solution dans un mélange  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ , dans la solution du complexe 2L : 1Nd dans l'eau à  $\text{pH} = 6,5$ , ajusté par l'addition de triéthylamine ou de KOH aqueux, conduit, dans les deux cas, à la formation du complexe analytiquement pur  $[\text{Nd}(\text{tpabn})]\text{H}_3\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec un rendement de 55%. Seule la synthèse avec la triéthylamine nous a permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour la diffraction de rayons X.

Ces études ont montré la présence d'un polymère de coordination à 1D, de formule générale  $\{[\text{Nd}(\text{tpabn})]\text{H}_3\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**VII**), cristallisant dans le groupe d'espace  $P(-1)$  du système triclinique et présentant une structure en zig-zag (Figure 51).

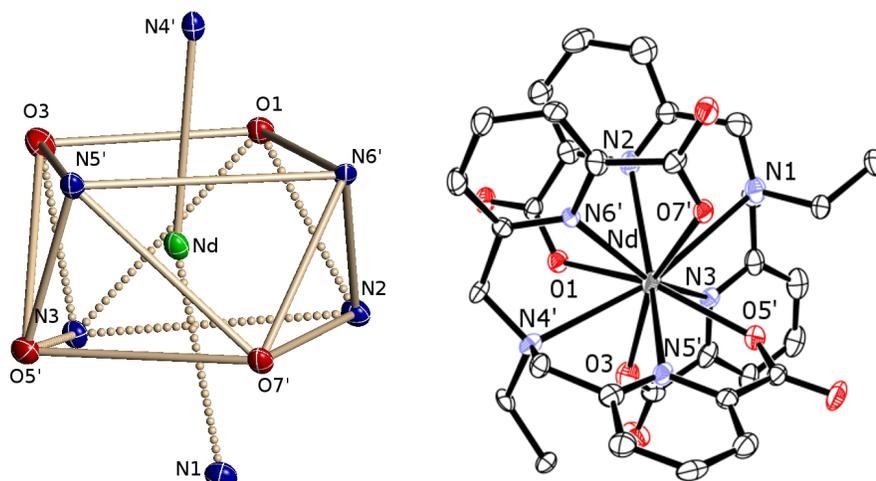


**Figure 51** – *Vue de l'arrangement cristallin et de la chaîne à 1D du complexe VII. Rose : atome de Nd(III); rouge : atomes d'oxygène; bleu : atomes d'azote; vert : atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau ont été enlevées par souci de clarté.*

Les études de diffraction de poudre ont confirmé la pureté et l'identité des composés synthétisés par les deux méthodes de cristallisation (Voir spectres de poudre en Annexe A, Figure 133).

Dans cette structure, le ligand est sous forme entièrement déprotonée  $\text{tpabn}^{4-}$  et se coordine au centre métallique en tant que ligand décadente. Il pontre deux atomes de Nd(III) symétriquement liés par un centre de symétrie, pour conduire à la formation d'une chaîne à 1D se propageant le long de l'axe  $(b+c)$  de l'unité asymétrique (Figure 51). Les ions Nd(III) ont un nombre de coordination de 10, occupé par quatre oxygènes carboxylates, deux azotes pyridiniques et deux azotes aliphatiques de deux ligands différents (Figure 52).

Le polyèdre de coordination de l'atome de néodyme peut être décrit comme un



**Figure 52** – Polyèdre de coordination et diagramme ORTEP de l'environnement de l'atome de Nd(III) dans le complexe **VII**. Ellipsoïdes de probabilité à 50%

anti-prisme carré bicappé par les deux atomes d'azote aliphatiques N(1) et N(4') (Figure 52). La première face rectangulaire (O(5')O(7')N(2)N(3)) présente une déviation moyenne de 0,09 Å et la seconde (N(5')N(6')O(1)O(3)) de 0,02 Å. L'angle entre ces deux faces est relativement faible (4,2°). Ces résultats montrent la faible déformation du polyèdre.

Les angles et distances sélectionnés du complexe **VII** sont présentés dans le Tableau 8. Les distances Nd-O et Nd-N<sub>pyr</sub> sont équivalentes aux valeurs déjà rapportées dans la littérature alors que des distances plus longues sont trouvées pour les azotes aliphatiques (Nd-N(1)= 2,97 Å et Nd-N(4)= 3,06 Å). Des distances similaires Ln-N ont déjà été observées pour les complexes monométalliques décacoordinés [Ln(tpaen)]K (avec Ln= Eu, Ce) où les distances moyennes Ln-N<sub>aliph</sub> étaient de l'ordre de 2,9 Å [67].

Pour contre-balancer la charge négative du complexe [Nd(tpabn)]<sup>-</sup>, le rôle du contre-ion n'est pas joué par Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> mais par une molécule d'eau protonée H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Ow(7), H(71w), H(72w), H(43w)) localisée entre les chaînes. Cette molécule donne lieu à de fortes liaisons hydrogène entre Ow(4) et Ow(7) (Ow(4)-H(43w)= 1,32 Å et

Nd-O(7')	2,495(4)	O(7')-Nd-N(3)	119,82(14)	O(3)-Nd-O(7')	158,17(13)
Nd-O(1)	2,491(4)	O(1)-Nd-N(3)	84,80(13)	O(5')-Nd-O(7')	79,50(13)
Nd-O(3)	2,411(4)	O(3)-Nd-N(3)	62,20(14)	O(1)-Nd-O(7')	129,57(13)
Nd-O(5')	2,430(4)	O(5')-Nd-N(3)	67,82(13)	N(2)-Nd-N(3)	85,73(14)
Nd-N(5')	2,708(5)	O(7')-Nd-N(5')	78,33(13)	N(2)-Nd-N(6')	69,95(14)
Nd-N(2)	2,699(5)	O(1)-Nd-N(5')	127,93(13)	N(2)-Nd-N(4')	112,75(14)
Nd-N(3)	2,701(5)	O(3)-Nd-N(5')	82,86(14)	N(2)-Nd-N(5')	149,60(15)
Nd-N(6')	2,675(5)	O(5')-Nd-N(5')	62,14(14)	N(2)-Nd-N(1)	55,81(14)
Nd-N(4')	2,969(5)	O(7')-Nd-N(4')	105,99(13)	N(3)-Nd-N(6')	155,10(14)
Nd-N(1)	3,056(5)	O(1)-Nd-N(4')	70,21(12)	N(3)-Nd-N(4')	133,69(14)
		O(3)-Nd-N(4')	72,88(13)	N(3)-Nd-N(5')	121,84(14)
O(7')-Nd-N(6')	60,67(13)	O(5')-Nd-N(4')	117,90(13)	N(3)-Nd-N(1)	60,18(13)
O(1)-Nd-N(6')	78,99(13)	O(7')-Nd-N(1)	62,84(13)	N(4')-Nd-N(5')	59,09(13)
O(3)-Nd-N(6')	127,93(14)	O(1)-Nd-N(1)	108,03(13)	N(4')-Nd-N(6')	56,96(13)
O(5')-Nd-N(6')	131,87(13)	O(3)-Nd-N(1)	122,13(13)	N(4')-Nd-N(1)	164,14(13)
O(7')-Nd-N(2)	76,41(14)	O(5')-Nd-N(1)	72,26(12)	N(5')-Nd-N(6')	83,05(14)
O(1)-Nd-N(2)	61,34(14)	O(3)-Nd-O(5')	81,98(14)	N(5')-Nd-N(1)	123,96(14)
O(3)-Nd-N(2)	124,67(14)	O(3)-Nd-O(1)	71,33(13)		
O(5')-Nd-N(2)	128,06(14)	O(5')-Nd-O(1)	148,54(13)		

**Tableau 8** – Distances ( $\text{\AA}$ ) et Angles ( $^\circ$ ) entre les atomes donneurs et l'ion Nd(III) pour le composé **VII**.

Ow(7)-H(43w) = 1,22  $\text{\AA}$ ). Ainsi, malgré le  $pK_a$  élevé du ligand Htpabn<sup>3-</sup>, sa complète déprotonation est possible en présence de l'ion néodyme qui, de par sa taille importante, favorise les nombres de coordination élevés. Par ailleurs, la stabilité de la structure finale facilite probablement la déprotonation.

Dans cette structure, encore une fois, les molécules d'eau ne se coordinent pas au centre métallique et sont seulement présentes en tant que molécules hôtes. Un réseau de fortes liaisons hydrogène peut être observé entre ces molécules d'eau et les groupements carboxylates du ligand tpabn<sup>4-</sup>.

La distance la plus courte entre deux ions métalliques est de 9,57  $\text{\AA}$  au sein d'une même chaîne et de 10,75  $\text{\AA}$  entre deux chaînes parallèles. Des interactions CH... $\pi$

(2,82 Å) et  $\pi\dots\pi$  (3,47 Å) peuvent être observées entre les cycles pyridiniques des différentes chaînes. L'espaceur flexible du ligand permet un petit repliement de la chaîne qui présente un angle Nd-Nd-Nd de 143,2°.

### 3.3.4 Comparaison des structures

Les différentes structures observées entre le polymère de néodyme **VII**, les composés à 1D de terbium **I** et d'erbium **II** et le complexe d'euporium à deux dimensions **IV** sont probablement dues aux tailles différentes des ions métalliques et ainsi à leurs nombres de coordination favorisés.

Alors que des nombres de coordination élevés ont pu être trouvés pour les plus petits ions lanthanides en présence de ligand prédisposé [166] ou de ligand multi-dente préorganisé, la plupart du temps, en absence de fort effet chélate, ils préfèrent un nombre de coordination plus faible que pour les premiers lanthanides de la série. Pour un même ligand, le changement de nombre de coordination est généralement observé au niveau de l'ion gadolinium. Dans le cas du tétrapode H<sub>4</sub>tpabn, même si les conditions de pH étaient identiques pour la synthèse de tous les polymères, le ligand reste monoproté dans les composés de Tb(III), d'Er(III) et d'Eu(III). Pour ces trois ions, le complexe décacoordiné est probablement moins stable que l'octacoordiné (Tb, Er) ou le nonacoordiné (Eu).

Une comparaison des paramètres structuraux des complexes de néodyme **VII** et d'erbium **III** qui contiennent tous les deux un nombre similaire de molécules d'eau de solvatation montre que la différence dans le nombre de coordination et dans la charge du complexe ne conduit pas à de changements structuraux drastiques. En effet, les deux chaînes à 1D présentent des distances intermétalliques très proches. En revanche l'angle Ln-Ln-Ln est plus petit pour Nd(III) (~143°) que pour Er(III) (~150°), du fait de la coordination des deux azotes aliphatiques dans le cas du néodyme.

Ces résultats montrent que l'approche topologique proposée utilisant un ligand

flexible à haute denticité est efficace pour la promotion d'assemblages polymériques à une dimension, même lorsque la denticité du ligand n'est pas parfaitement appropriée à la taille de l'ion métallique. Par ailleurs, une parfaite adéquation entre la taille de l'ion Ln(III) et le nombre d'atomes donneurs du ligand permet de prévoir la structure finale du composé de manière précise. Cela montre que même avec des ligands flexibles, une approche rationnelle est possible.

### 3.3.5 Composés hétérométalliques

La méthode de diffusion lente employée pour la synthèse des polymères avec le ligand H<sub>4</sub>tpabn, nous a permis de mettre au point de composés hétérométalliques.

Les conditions de cristallisation favorisant l'assemblage de polymères à 1D ont été utilisées pour la synthèse de complexes mixtes Er/Nd, Yb/Nd, Er/Yb et Eu/Tb.

Ainsi, la diffusion de 1 équivalent de LnCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Ln= Er (**VIII**, **IX**), Yb (**X**), Eu (**XI**)) dans un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O, dans les solutions aqueuses des complexes 2L : 1Ln' (Ln'= Nd (**VIII**, **X**), Yb (**IX**), Tb (**XI**)), à pH= 6,5, ajusté par l'addition de triéthylamine a résulté en la formation de petits cristaux transparents. L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux correspondant aux complexes Er/Nd (**VIII**) et Yb/Nd (**X**), où les ions métalliques ont des tailles suffisamment différentes pour être détectés, a montré la formation de polymères à 1D. Ces derniers, de formule générale {[Ln<sub>1/2</sub>Ln'<sub>1/2</sub>(Htpabn)]·14H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub>, cristallisent dans le groupe d'espace *P*2<sub>1</sub>/*n* et sont isostructuraux aux composés **I** et **II**. Dans ces structures hétéronucléaires, les atomes métalliques ont une distribution statistique.

La détermination de la maille du complexe Eu/Tb (**XI**) a montré la présence de la structure à 1D {[Tb<sub>1/2</sub>Eu<sub>1/2</sub>(Htpabn)]·8H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub> similaire au complexe homométallique de terbium (**VI**) (a= 18,326(4) Å; b= 14,056(3) Å; c= 15,056(1) Å; α= 90°; β= 105,08(1)°; γ= 90°).

Ces résultats indiquent que quelque soit la taille du métal utilisé, la structure linéaire à 1D, où le nombre de coordination des métaux est de 8, est favorisée lors de la formation de ces composés hétérométalliques.

Seulement deux exemples de polymères de coordination possédant différents ions lanthanides ont été reportés à ce jour [156, 167]. Mais seul le groupe de Cahill a étudié les propriétés photophysiques du complexe mixte Eu/Tb obtenu, pour montrer le phénomène de columinescence des ions Tb(III) et Eu(III) [156].

## 3.4 Caractérisations

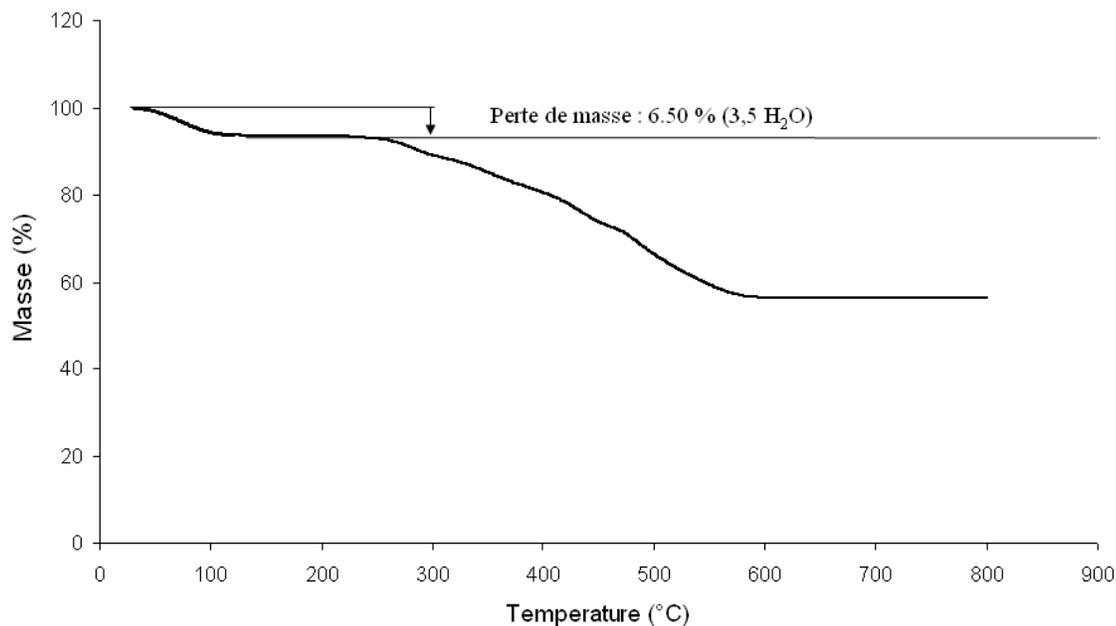
La stabilité des polymères obtenus avec le tétrapode  $H_4tpabn$ , ainsi que leur capacité à subir des transformations structurales réversibles ont été analysés par des études thermogravimétriques et des études de diffraction de rayons X sur poudres.

### 3.4.1 Analyses thermogravimétriques

#### Composé à 2D avec Eu(III)

Les molécules d'eau de cristallisation du polymère d'euporium à 2D (**IV**) n'ont pu être que partiellement enlevées en séchant le composé sous vide et à 130 ° pendant une semaine, pour donner le complexe de formule  $[Eu(Htpabn)] \cdot 5H_2O$ . Même l'utilisation d'un vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar) ne nous a pas permis de toutes les enlever ; le chauffage à plus hautes températures conduit à la décomposition du complexe.

Or ces résultats sont en accord avec les analyses thermogravimétriques réalisées sur le complexe isolé  $[Eu(Htpabn)] \cdot 8,5H_2O$ . En effet, ces analyses montrent une première perte de masse de 6,50% entre 30 et 110 ° C, correspondant à 3,5 molécules d'eau (perte calculée : 6,77%). La décomposition du complexe est ensuite observée à partir de 250 ° C (Figure 53).



**Figure 53** – Courbe d'analyse thermogravimétrique du complexe  $[Eu(Htpabn)] \cdot 8,5H_2O$ .

### Composé à 1D avec Tb(III) et Er(III)

Contrairement au polymère d'euprimum à 2D, les réseaux de terbium et d'erbium à 1D  $\{[Ln(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty$  (**I** et **II**) peuvent complètement perdre leurs molécules d'eau sans se décomposer. En effet, une analyse thermogravimétrique du complexe de terbium isolé  $[Tb(Htpabn)] \cdot 6H_2O$  montre une première perte de masse de 12,16% entre 30 et 110 ° C correspondant aux 6 molécules d'eau cristallisées (perte calculée : 12,10%). La deuxième perte de masse observée commence à 250 ° C et correspond à la décomposition du polymère (Figure 138, en Annexe B).

Ainsi, l'analyse élémentaire réalisée sous atmosphère d'argon des solides isolés par filtration et séchés sous vide et à 130 ° C pendant six jours a confirmé l'obtention des complexes anhydres  $[Tb(Htpabn)]$  et  $[Er(Htpabn)]$ .

### Composé à 1D avec Nd(III)

De même que pour les autres réseaux à 1D, les molécules d'eau du complexe de néodyme **VII** peuvent être entièrement enlevées entre 30 et 110 ° C. La perte de masse observée entre ces deux températures pour le complexe hexahydraté  $[\text{Nd}(\text{tpabn})]\text{H}_3\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est de 11,8% (perte calculée pour les 6 molécules d'eau : 12,06%) (Figure 139, en Annexe B).

Le complexe anhydre  $[\text{Nd}(\text{tpabn})]\text{H}_3\text{O}$  a pu être obtenu de la même façon que les complexes  $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]$  et  $[\text{Er}(\text{Htpabn})]$ .

Ainsi, les molécules d'eau présentes entre les chaînes des polymères à 1D peuvent être entièrement enlevées en séchant les composés sous vide. En revanche, cinq d'entre elles restent encapsulées au sein de la structure à 2D.

Nous avons réalisé des études de diffraction de poudre afin de vérifier si les complexes anhydres (ou plus «sec» dans le cas de l'europlum) restaient cristallins et pouvaient réabsorber des molécules d'eau et/ou de solvant de manière réversible.

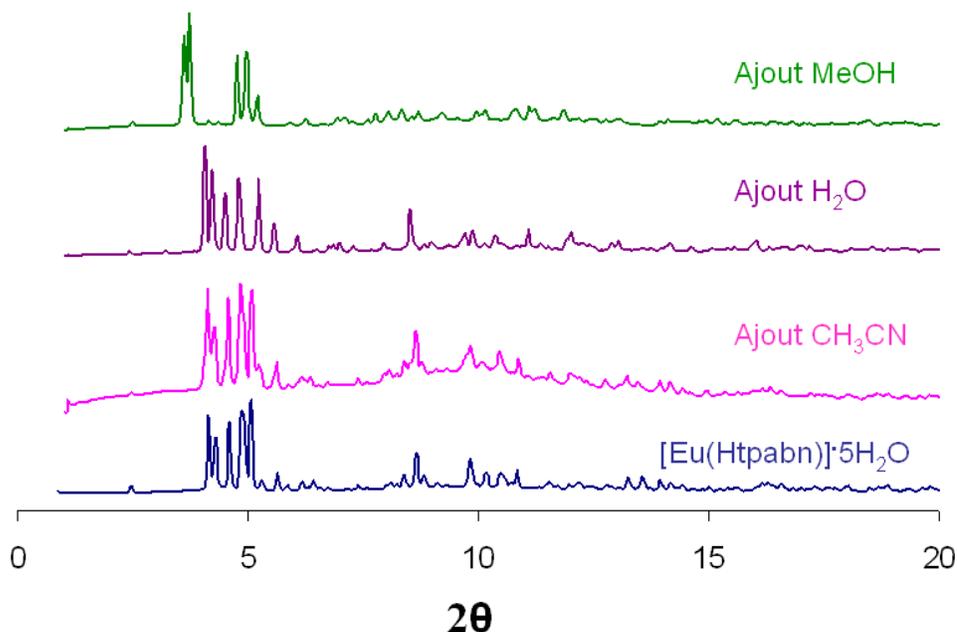
### 3.4.2 Diffraction de poudres

#### Composé à 2D avec Eu(III)

Le spectre de diffraction de poudre réalisé sur le solide cristallin du complexe d'europlum **IV** en suspension dans sa solution-mère nous a permis de vérifier la pureté de la phase cristalline : le spectre est, en effet, identique à celui calculé à partir des données du monocristal (Figure 134 en Annexe A).

Les analyses thermogravimétriques ont montré que toutes les molécules d'eau solvatées du complexe **IV** ne pouvaient être enlevées sans décomposition du polymère. Nous avons alors voulu vérifier si le composé partiellement «sec»  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , obtenu par séchage sous vide des cristaux, restait cristallin et pouvait réabsorber des molécules d'eau et/ou de solvant.

L'étude par diffraction de poudre (Figure 54) a ainsi montré la présence d'une phase cristalline pour le complexe  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Spectre bleu). Cette phase reste identique lors de l'ajout d'acétonitrile (Spectre rose). En revanche, elle subit de très légers changements lors de l'ajout d'eau (Spectre violet) et donne naissance à une nouvelle phase lors de l'ajout de méthanol (Spectre vert)).



**Figure 54** – Etude de l'absorption de molécules d'eau et de solvants par le complexe  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Spectres mesurés sur le diffractomètre MAR345 image plate detector pour la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ ).

Nous avons essayé de réaffiner les paramètres de maille des spectres du complexe  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et du complexe après absorption de méthanol à partir des données des différents monocristaux obtenus mais aucun résultat correct n'a été obtenu.

Après l'enlèvement de certaines molécules d'eau hôtes, le polymère d'euprimum à 2D ne réabsorbe pas ces molécules. Ceci est probablement dû à une modification significative et irréversible de la structure. En revanche, cette nouvelle structure réabsorbe sélectivement des molécules de méthanol pour donner une nouvelle phase cristalline.

Des mesures du rendement quantique et du temps de vie de luminescence ont été réalisées sur le complexe  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avant et après absorption de méthanol (voir Annexe C).

### Composé à 1D avec Tb(III) et Er(III)

Les solides obtenus par filtration des cristaux des complexes de terbium **I** et d'erbium **II** ont été étudiés par diffraction de poudre. Les spectres obtenus sont identiques entre eux et identiques au spectre calculé à partir des données du monocristal correspondant au complexe  $\{[\text{Er}(\text{Htpabn})] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**III**), prouvant ainsi la pureté et l'identité des deux composés (Figure 135 en Annexe A).

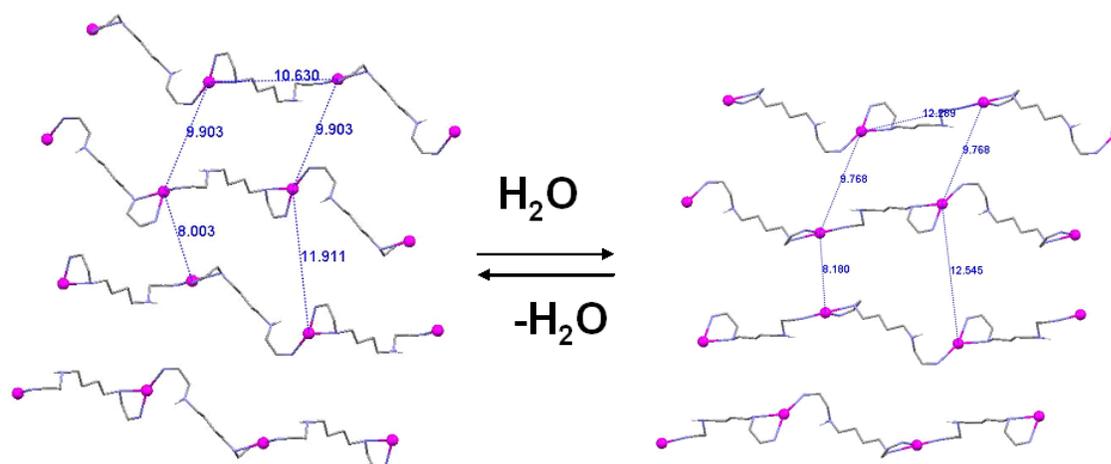
Pour les polymères de terbium et d'erbium à 1D, des cristaux correspondant à différents états d'hydratation ont pu être étudiés par diffraction de rayons X :  $\{[\text{Ln}(\text{Htpabn})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , (Ln= Tb (**I**), Ln= Er (**II**)),  $\{[\text{Er}(\text{Htpabn})] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**III**) et  $\{[\text{Tb}(\text{Htpabn})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**VI**). La comparaison de ces différentes structures nous a permis d'évaluer les effets des molécules hôtes sur l'arrangement cristallin des chaînes.

La structure du polymère **III** est très proche de celle du complexe **II**. La Figure 55 montre les principales différences existant entre les deux structures.

Alors que l'angle Er-Er-Er reste inchangé, la distance intermétallique au sein d'une même chaîne est significativement plus courte dans **III** (10,63 Å) que dans **II** (12,27 Å). L'inclusion de molécules d'eau supplémentaires résulte, de par un effet coopératif, en la formation de nouvelles liaisons hydrogène entre les molécules de solvatation, elles-même déjà liées par interactions hydrogène aux groupements carboxylates des chaînes.

L'espaceur aliphatique permet le réarrangement des chaînes de manière à «accueillir» les nouvelles molécules d'eau sans interruption du réseau en 3D formé par les interactions C-H... $\pi$  et  $\pi$ ... $\pi$  inter-chaînes et les liaisons hydrogène entre les molécules hôtes et les groupements carboxylates.

Nous avons vu, par thermogravimétrie, que les complexes peuvent perdre toutes



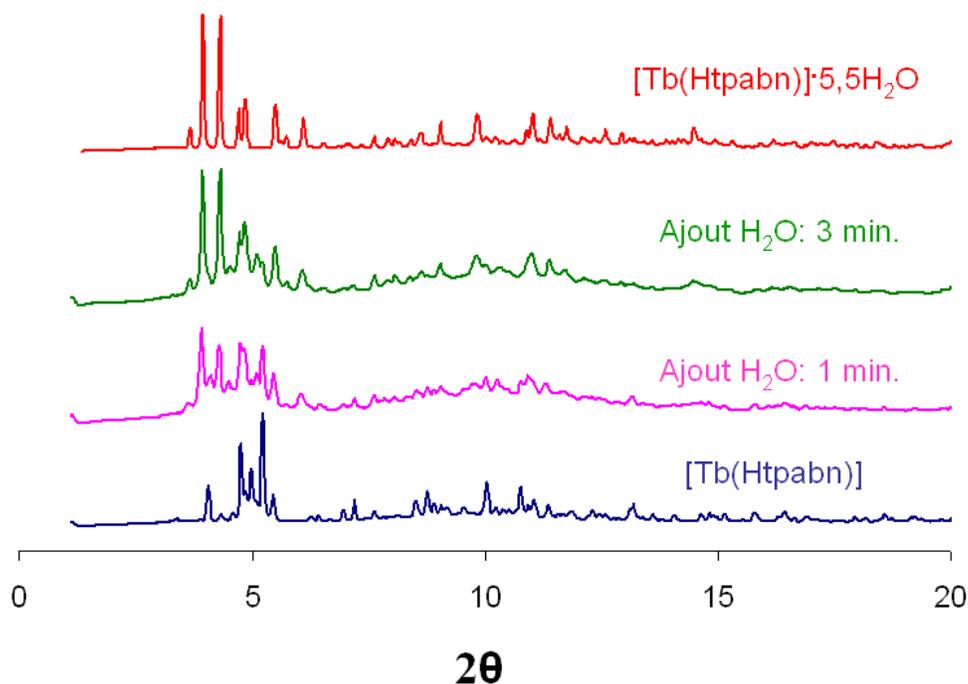
**Figure 55** – Comparaison de l'arrangement cristallin du polymère  $[Er(Htpabn)]$ . A droite :  $\{[Er(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty$  (**II**); à gauche :  $\{[Er(Htpabn)] \cdot 5,5H_2O\}_\infty$  (**III**).

leurs molécules d'eau sans se décomposer. Une étude par diffraction de poudre (Figure 56) du complexe de terbium anhydre  $[Tb(Htpabn)]$  a montré que ce dernier reste cristallin (Spectre bleu) et peut réabsorber de manière réversible des molécules d'eau. En effet, en quelques minutes, le spectre de diffraction de poudre se modifie (Spectres Rose et Vert) et tend vers le spectre du complexe  $[Ln(Htpabn)] \cdot 5,5H_2O$  (Spectre rouge).

De même, lorsque le solide isolé  $[Tb(Htpabn)] \cdot 5,5H_2O$  est remis en suspension dans l'eau, son spectre de poudre est identique à celui mesuré sur les cristaux restés dans leur solution-mère correspondant au complexe  $[Tb(Htpabn)] \cdot 8H_2O$  (Figure 136 en Annexe A).

Ces résultats montrent donc que les polymères **I** et **II** présentent un comportement dynamique avec des changements structuraux induits par les molécules d'eau. Les études des structures cristallographiques des polymères **II** et **III** (présentant différents états d'hydratation) indiquent que ce comportement dynamique est basé sur

la «respiration» réversible de la chaîne grâce à la flexibilité de l'espaceur butylamine du ligand  $\text{Htpabn}^{3-}$ .



**Figure 56** – *Etude de l'absorption de molécules d'eau par le complexe anhydre  $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]$ . Spectres mesurés sur le diffractomètre MAR345 image plate detector pour la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ )*

Des études d'absorption d'autres molécules de solvant, un solvant protique ( $\text{MeOH}$ ), pouvant former des liaisons hydrogènes avec le réseau, et un solvant aprotique ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), ont été effectuées sur le composé anhydre  $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]$ . Comme attendu, l'acétonitrile n'a pas été absorbé par le polymère et, plus étonnant, le méthanol non plus. Le dynamisme structural de cette chaîne à 1D n'est donc induit que par les molécules d'eau.

Même si les polymères poreux présentant un comportement dynamique basé sur les interactions hydrogène sont très attractifs pour leur grande spécificité, ils ont reçu moins d'attention que les matériaux rigides à 3D [144]. Très peu d'exemples de chaînes à une dimension présentant des propriétés dynamiques ont été reportés avec

les métaux de transition [168, 169, 170] et aucun exemple avec les ions Ln(III).

## 3.5 Propriétés photophysiques

Les propriétés photophysiques des composés polymériques ont été mesurées à l'état solide sur le spectromètre Fluorolog FL 3-22. Les rendements quantiques déterminés par une méthode absolue à l'aide d'une sphère d'intégration.

Pour chaque complexe homométallique, des mesures ont été réalisées sur le composé hydraté et sur le composé anhydre (ou plus «sec», dans le cas d'Eu(III)) afin de voir l'influence des molécules d'eau solvatées sur les propriétés de luminescence.

Des études préliminaires ont été réalisées sur les complexes hétérométalliques afin d'avoir une idée de leurs spectres de luminescence. Les mesures ont été effectuées sur les cristaux restés en suspension dans leur solution-mère.

### 3.5.1 Composés émettant dans le visible

#### Complexes homométalliques

Pour les complexes de terbium à 1D [Tb(Htpabn)]·6H<sub>2</sub>O et d'euporium à 2D [Eu(Htpabn)]·8,5H<sub>2</sub>O, aucune émission des états triplet et singulet du ligand n'est détectée, seules les bandes d'émission du métal sont observées (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j= 0-6) pour Tb(III) et <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j= 0-6) pour Eu(III)) (Figure 57), suggérant un transfert énergétique ligand→Ln très efficace.

La bande d'émission très intense observée sur le spectre d'émission du complexe de terbium, située entre 530 et 570 nm, avec un maximum à 541 nm, est attribuée à la transition <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>. Pour le complexe d'euporium, la bande d'émission la plus intense est située autour de 615 nm et correspond à la transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>. De plus,

trois autres bandes peuvent être observées : la première, située à 580 nm, est attribuée à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , celle située à 595 nm, à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  et enfin, la bande située autour de 700 nm est attribuée à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ .

Les spectres d'émission et d'excitation ne changent pas pour le complexe de terbium anhydre [Tb(Htpabn)] ou celui d'euporium séché [Eu(Htpabn)] $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O. Les rendements quantiques ainsi que les temps de vie associés, mesurés en excitant sur la bande d'absorption principale du ligand située entre 315 et 320 nm et en analysant la transition la plus intense ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  pour Tb(III) et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  pour Eu(III)), sont présentés Tableau 9.

	$\lambda_{exc} : \lambda_{em}$ (nm)	$\phi_{tot}$ (%)	$\tau_{obs}$ (ms)
[Tb(Htpabn)] $\cdot$ 6H <sub>2</sub> O	320 : 541	38(1)	1,87(6)
[Tb(Htpabn)]	320 : 541	39(3)	1.89(2)
[Eu(Htpabn)] $\cdot$ 8,5H <sub>2</sub> O	315 : 615	7,5(3)	1,45(6)
[Eu(Htpabn)] $\cdot$ 5H <sub>2</sub> O	315 : 615	18,3(12)	1,81(3)

**Tableau 9** – *Temps de vie de luminescence et rendements quantiques des polymères de terbium et d'euporium à l'état solide.*

Ces résultats montrent que les molécules d'eau de cristallisation n'ont pas d'influence sur le rendement quantique ni sur le temps de vie de luminescence du polymère de terbium. Ceci est significatif d'une forte rigidité de l'ensemble du réseau, en accord avec les études de diffraction de poudre qui ont permis de vérifier que la structure ne s'effondrait pas lors de l'enlèvement des molécules d'eau.

De plus, le fait que le temps de vie de luminescence ne change pas, indique que les molécules d'eau de cristallisation du complexe [Tb(Htpabn)] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O se trouvent relativement loin du centre métallique. La valeur du rendement quantique ( $\sim$ 40%) est supérieure à celle trouvée en solution aqueuse pour le complexe monomérique Tb-tris(dipicolinate) (24%) [32] mais est très similaire à celle trouvée dans l'eau pour le complexe [Tb(tpaen)] (45%) [67].

On retrouve le fait que les ligands podants possédant des unités picolinate sont de très bons sensibilisateurs de la luminescence de l'ion Tb(III).

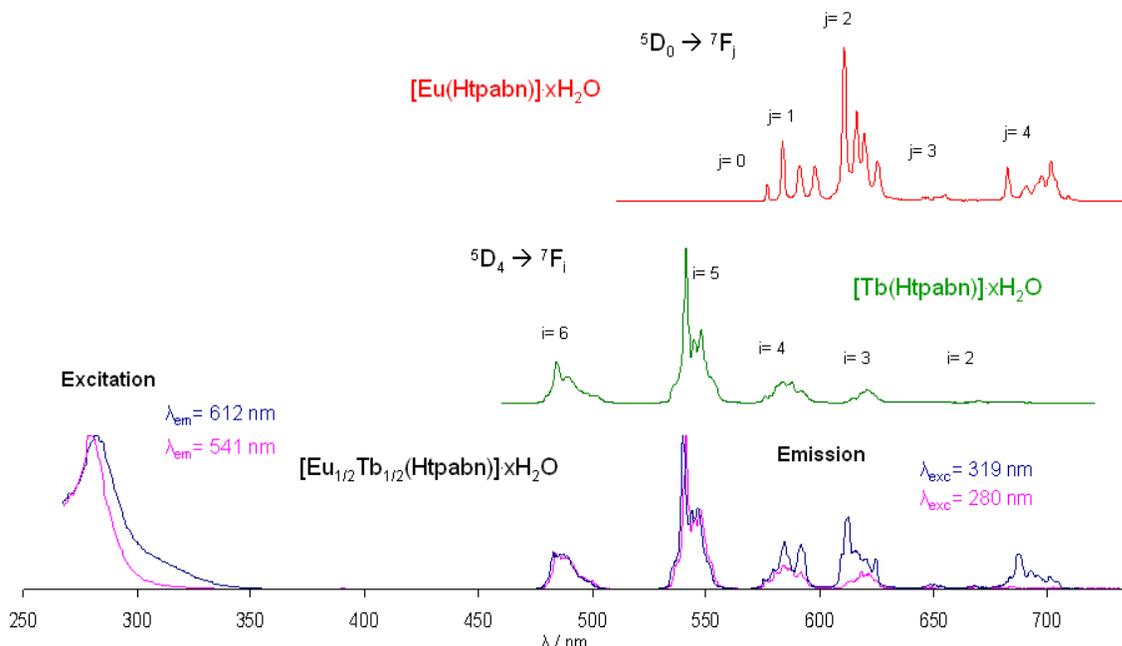
En revanche, il a été montré que du fait de la haute énergie de l'état triplet de l'unité picolinate, ce chromophore était moins adapté à la sensibilisation de la luminescence de l'euporium, qui pouvait, par conséquent, être plus facilement désactivée [31, 67]. Or nous voyons ici que la suppression de 3,5 molécules d'eau cristallisées permet d'augmenter le rendement quantique du polymère d'euporium d'un facteur près de 2,5. Le temps de vie de luminescence suit la même tendance (augmentation d'un facteur 1,2) et reste très similaire au temps de vie trouvé pour le complexe [Eu(tpaen)] ( $\tau_{H_2O} = 1,70(2)$  ms) [67]. Le fait que le temps de vie augmente lorsque certaines molécules d'eau de cristallisation sont retirées indique que la deuxième sphère de coordination du métal est modifiée (les molécules d'eau retirées étaient en faible interaction avec Eu(III) ou la sphère de coordination de l'ion Eu(III) est devenue plus rigide au sein de la nouvelle structure).

### Complexe hétérométallique

Les mesures ont été ici réalisées sur les cristaux du complexe mixte Tb/Eu en suspension dans leur solution-mère.

Le spectre d'excitation du terbium (en rose, Figure 57,  $\lambda_{em} = 541$  nm) ne montre qu'une large bande centrée autour de 280 nm, correspondant à la seule absorption du ligand organique Htpabn<sup>3-</sup>. En revanche, une deuxième bande d'excitation est observée sur le spectre de l'ion Eu(III) (en bleu,  $\lambda_{em} = 612$  nm). Cette bande, située autour de 319 nm, correspond probablement au transfert de charge du cation métallique sur le ligand Htpabn<sup>3-</sup>. Des mesures de réflectance effectuées sur le composé anhydre devraient nous permettre de confirmer cette hypothèse.

Ainsi, l'excitation du complexe à une longueur d'onde  $\lambda_{exc} = 280$  nm, permet d'observer principalement l'émission du terbium avec les 4 bandes caractéristiques correspondant aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 0-6$ ). Le temps de vie de luminescence



**Figure 57** – Spectres d'émission et d'excitation des complexes homométalliques de Tb(III) et Eu(III) ( $\lambda_{exc} = 320$  et  $315$  nm, respectivement) et du composé mixte Eu/Tb.

de l'ion Tb(III) mesuré dans ces conditions reste très proche de celui trouvé pour le complexe homométallique  $\tau_{obs} = 1,93(7)$  ms.

L'excitation du complexe au niveau de la bande de transfert de charge de l'euro-pium ( $\lambda_{exc} = 319$  nm) permet d'observer la luminescence à la fois du terbium et de l'euro-pium, avec notamment la bande d'émission principale de l'ion Eu(III), centrée à 612 nm, correspondant à la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (Figure 57). Le temps de vie de luminescence de l'euro-pium est alors de  $1,83(1)$  ms.

Le rendement quantique moyen du système est de  $46,8(3)\%$ . La comparaison des intensités relatives nous a permis de calculer que la luminescence du système provenait à 70% des ions Tb(III) et à 30% des ions Eu(III).

Ainsi, l'état excité  $^5D_4$  du terbium étant situé à plus haute énergie que l'état  $^5D_0$  de l'euporium, le fait d'exciter à une longueur d'onde inférieure à 300 nm résulte en une sensibilisation plus efficace du terbium par le ligand. En revanche, l'excitation du système dans la bande de transfert de charge de l'euporium conduit à la sensibilisation de la luminescence des deux ions. A priori, aucun transfert énergétique Tb→Eu n'a lieu. Chaque ion Ln(III) émet donc de manière indépendante.

### 3.5.2 Composés émettant dans le proche infrarouge

#### Complexes homométalliques

L'émission dans le proche infrarouge des polymères homométalliques hydratés d'erbium (III) et de néodyme (VII) n'est pas détectable. En revanche, leurs équivalents anhydres [Er(Htpabn)] et [Nd(tpabn)]H<sub>3</sub>O sont luminescents à l'état solide avec des rendements quantiques respectifs de  $2,9 \cdot 10^{-3} (10^{-4})$  et 0,036(1)% (Tableau 10).

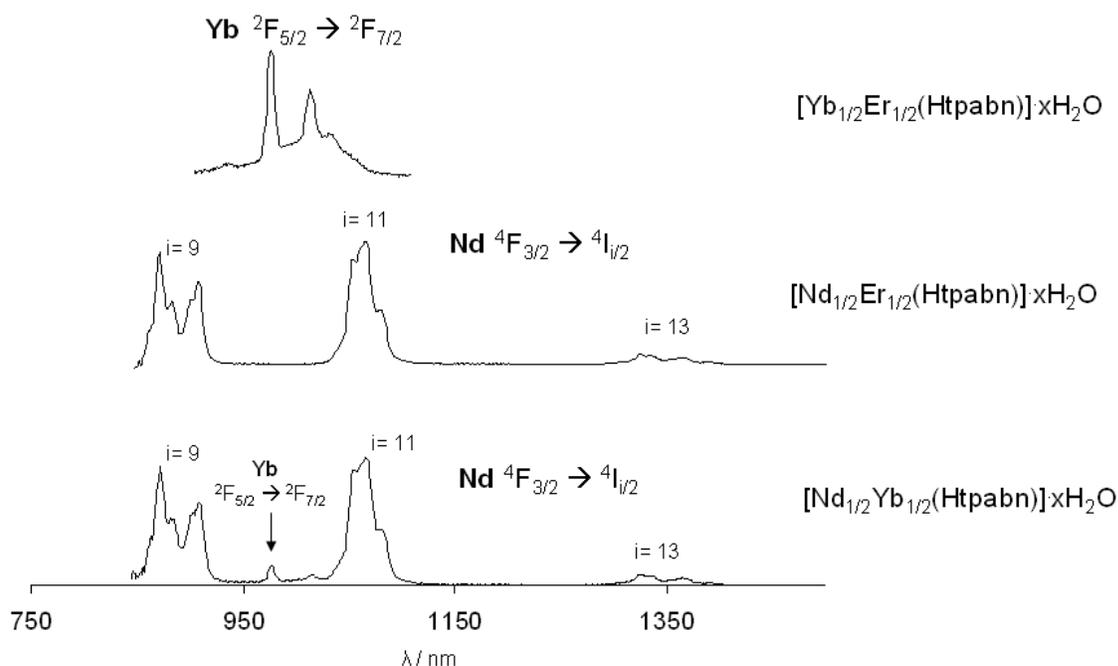
	$\lambda_{exc} : \lambda_{em}(\text{nm})$	$\phi_{tot} (\%)$	$\tau_{obs} (\mu\text{s})$
[Er(Htpabn)]·5,5H <sub>2</sub> O	335 : 1550	/	/
[Er(Htpabn)]	335 : 1550	$2,9 \cdot 10^{-3} (10^{-4})$	1,187(7) (295K) 1,379(3) (10K)
[Nd(tpabn)]H <sub>3</sub> O·6H <sub>2</sub> O	335 : 1065	/	/
[Nd(tpabn)]H <sub>3</sub> O	335 : 1065	0,036(1)	0,790(2)

**Tableau 10** – Temps de vie de luminescence et rendements quantiques des polymères d'erbium et de néodyme à l'état solide.

La valeur du rendement quantique du complexe d'erbium est de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées dans la littérature dans l'eau deutérée ( $\sim 10^{-3} \%$ ). Les valeurs des rendements quantiques des complexes de néodyme peuvent monter jusqu'à 0,1-0,3% dans l'eau deutérée ou l'acétonitrile. La valeur trouvée pour le complexe [Nd(tpabn)]H<sub>3</sub>O est beaucoup plus faible (0,036%) car l'unité picolinate n'est pas adaptée aux ions émettant dans le proche infrarouge.

## Complexes hétérométalliques

Pour les trois composés mixtes Nd/Er, Nd/Yb et Yb/Er, les mesures de luminescence ont été effectuées sur les cristaux en suspension dans leur solution-mère. Les spectres d'émission des trois complexes sont présentés Figure 58, les temps de vie associés ainsi que les rendements quantiques absolus sont reportés dans le Tableau 11.



**Figure 58** – Spectres d'émission des composés mixtes Nd/Yb ( $\lambda_{exc} = 284 \text{ nm}$ ), Nd/Er ( $\lambda_{exc} = 284 \text{ nm}$ ) et Yb/Er ( $\lambda_{exc} = 279 \text{ nm}$ ).

Les spectres d'émission des composés Nd/Er et Nd/Yb possèdent les transitions  $f-f$  caractéristiques des complexes de néodyme : trois bandes d'émission, situées entre 845 et 1420 nm sont présentes. Les deux principales, situées entre 845 et 930 nm et entre 1020 et 1100 nm, avec un maximum à 1065 nm, sont respectivement attribuées aux transitions  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  et  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ; une autre bande moins intense est également présente entre 1290 et 1438 nm et correspond à la transition  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ .

Pour le complexe mixte Nd/Yb, une quatrième bande d'émission est observée autour de 977 nm, correspondant à la transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  et aux vibrations associées de l'ion Yb(III). En revanche, le fait que les mesures aient été faites dans l'eau ne permet pas de détecter l'émission de l'ion Er(III). Aussi, le composé Yb/Er ne présente que la bande d'émission située autour de 977 nm, caractéristique de l'ion Yb(III).

	$\lambda_{exc} : \lambda_{em}(\text{nm})$	$\phi_{tot} (\%)$	$\tau_{obs} (\mu\text{s})$
[Nd <sub>1/2</sub> Er <sub>1/2</sub> (Htpabn)]·xH <sub>2</sub> O	284 : 1065	Nd : 0,12(1)	71,0(4)
	284 : 1550	Er	0,482(2)
[Nd <sub>1/2</sub> Yb <sub>1/2</sub> (Htpabn)]·xH <sub>2</sub> O	284 : 977	Yb : 2.10 <sup>-3</sup> (10 <sup>-4</sup> )	5,11(4)
	284 : 1065	Nd : 0,10(1)	0,719(6)
[Yb <sub>1/2</sub> Er <sub>1/2</sub> (Htpabn)]·xH <sub>2</sub> O	279 : 977	Yb : 0,12(1)	4,16(19)
	279 : 1550	Er	0,504(3)
			0,21(10)

**Tableau 11** – *Temps de vie de luminescence et rendements quantiques des polymères hétérométalliques Nd/Er, Nd/Yb et Yb/Er à l'état solide.*

**Complexe mixte Nd/Er** Bien que le composé ne soit pas anhydre, le rendement quantique du néodyme a pu être déterminé ( $\phi_{tot} = 0,12(1)\%$ ) et sa valeur est 3 fois supérieure à celle trouvée pour le complexe homométallique [Nd(tpabn)]H<sub>3</sub>O. De plus, le temps de vie de luminescence observé pour l'ion Nd(III) dans le complexe mixte est augmenté d'un facteur 100 par rapport au composé homométallique (71  $\mu\text{s}$  à comparer à 0,79  $\mu\text{s}$ ). Celui d' Er(III) diminue d'un facteur 4 à cause de l'état d'hydratation du composé mixte (0,48  $\mu\text{s}$  à comparer à 1,18  $\mu\text{s}$  pour le complexe homométallique anhydre).

**Complexe mixte Nd/Yb** Pour ce composé mixte, l'émission de l'ion Nd(III) reste très majoritaire mais la luminescence de l'ion Yb(III) est aussi détectable. Les mêmes rendement quantique et temps de vie de luminescence sont observés pour le néodyme que pour le complexe hétérométallique précédent (cf Tableau 11). Le rendement quantique de l'ion Yb(III) reste, en revanche, très en deçà ( $\phi_{tot} = 2.10^{-3}(10^{-4}\%)$ ) de celui déterminé pour l'ion Nd(III).

**Complexe mixte Er/Yb** Dans ce complexe mixte, seul le rendement quantique de l'ytterbium a pu être déterminé et sa valeur est la même que celle obtenue pour le néodyme dans les composés hétérométalliques précédents ( $\phi_{tot} = 0,12(1)\%$ ).

L'augmentation de la luminescence de l'ion Nd(III) au sein des deux polymères hétérométalliques par rapport au polymère homométallique peut être interprétée de deux manières différentes :

- élimination du phénomène de «quenching» intermétallique existant au sein du complexe homométallique.
- augmentation de la sensibilisation de l'ion Nd(III) par transfert intermétallique.

Les très bons résultats de luminescence obtenus pour l'ion Nd(III) au sein du complexe mixte Nd/Er peuvent être une preuve de l'existence du phénomène de «quenching» dans le complexe homométallique de néodyme. Au sein du complexe mixte, les ions Nd(III) sont plus dispersés et émettent ainsi indépendamment les uns des autres.

La différence de rendement quantique de l'ion Yb(III) dans les complexes mixtes Yb/Nd et Yb/Er va dans le sens d'un transfert énergétique Yb→Nd.

La mesure de deux temps de vie différents pour l'ion Yb(III) dans les deux complexes pourrait confirmer l'existence du transfert intermétallique Yb→Nd et montre l'existence probable d'un transfert Yb→Er. Néanmoins, la luminescence de l'ion Er(III) n'est pas détectable à cause de la désactivation par les liaisons O-H des molécules d'eau et le rendement quantique de l'ion Yb(III) reste élevé. Afin de confirmer l'existence de ce transfert Yb→Er, il faudrait réaliser les mêmes mesures

sur le complexe anhydre et à basses températures, conditions où les vibrations O-H sont minimales.

### 3.6 Conclusion

Tous ces résultats montrent que la mise au point de polymères de coordination à une dimension et luminescents à l'aide d'un ligand prédisposé est possible, en particulier lorsque la denticité du ligand est parfaitement appropriée à la taille du cation métallique.

En effet, la complexation du ligand décadente avec l'ion Nd(III) a permis l'obtention d'un polymère à 1D où tous les atomes donneurs sont coordonnés au centre métallique.

Avec les ions Er(III) et Tb(III) plus petits, une autre structure à une dimension, où le nombre de coordination des métaux est de 8, a été isolée. L'espaceur butylène du ligand permet à cette structure de présenter un dynamisme structurel réversible induit par le nombre de molécules d'eau hôtes. Le complexe de terbium possède de très bonnes propriétés de luminescence à l'état solide. Ses propriétés sont indépendantes du nombre de molécules d'eau de solvatation, à la différence des complexes émettant dans le proche infrarouge qui ne sont luminescents que sous forme anhydre.

De plus, la méthode de synthèse utilisée nous a permis d'obtenir des polymères hétérométalliques. Des études photophysiques préliminaires ont montré que la luminescence de différents ions Ln(III) pouvait être détectée au sein d'une même structure. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour la conception de sondes luminescentes «bicolores».

Par la suite, nous avons alors voulu étendre l'approche topologique utilisée avec le ligand **H<sub>4</sub>tpabn** à d'autres ligands tétrapodes, afin notamment de favoriser la formation de structures à 1D plus rigides et surtout d'étudier l'influence de la géométrie de l'espaceur sur l'architecture finale du complexe.

## Etude de la complexation des ligands

### $H_4\text{tpapn}$ et $H_4\text{tpacn}$

Afin de voir l'influence de la géométrie de l'espaceur sur le réseau final, nous nous sommes tournés vers la synthèse des ligands  $N,N,N',N'$ -tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]-1,4-phényl diamine ( **$H_4\text{tpapn}$** ) et  $N,N,N',N'$ -tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]-trans-1,4-cyclohexane diamine( **$H_4\text{tpacn}$** ).

Ces deux ligands ont été préparés de la même façon que pour le ligand  $H_4\text{tpabn}$ , par substitution nucléophile du dérivé chloré **3** sur le le 1,4-benzène diamine et le trans-1,4-diaminocyclohexane, avec des rendements globaux de 33% et 31%, respectivement (Figure 59).

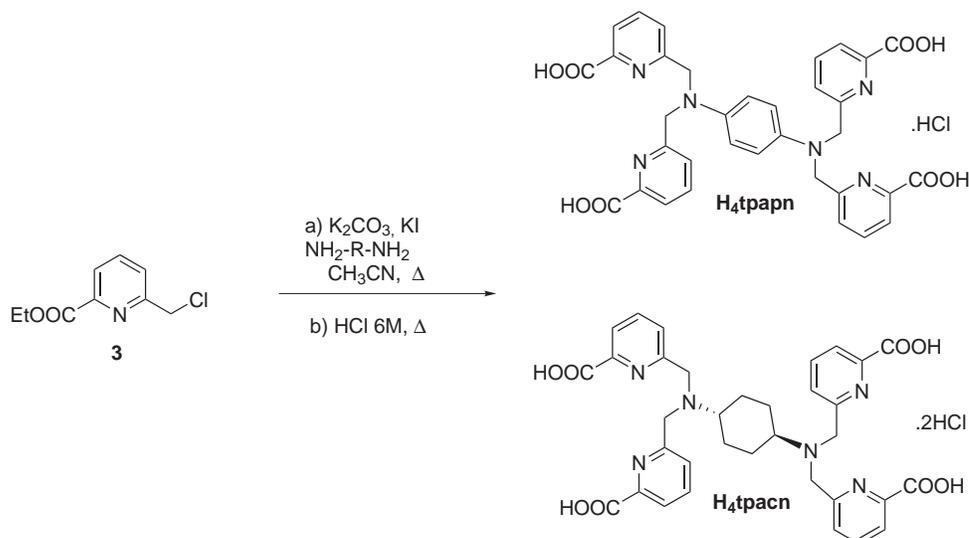


Figure 59 – Synthèse des ligands  $\text{H}_5\text{tpapnCl}$  et  $\text{H}_6\text{tpacnCl}_2$ .

## 4.1 Ligand $\text{H}_4\text{tpapn}$

### 4.1.1 Synthèse et caractérisation du ligand $\text{H}_4\text{tpapn}$

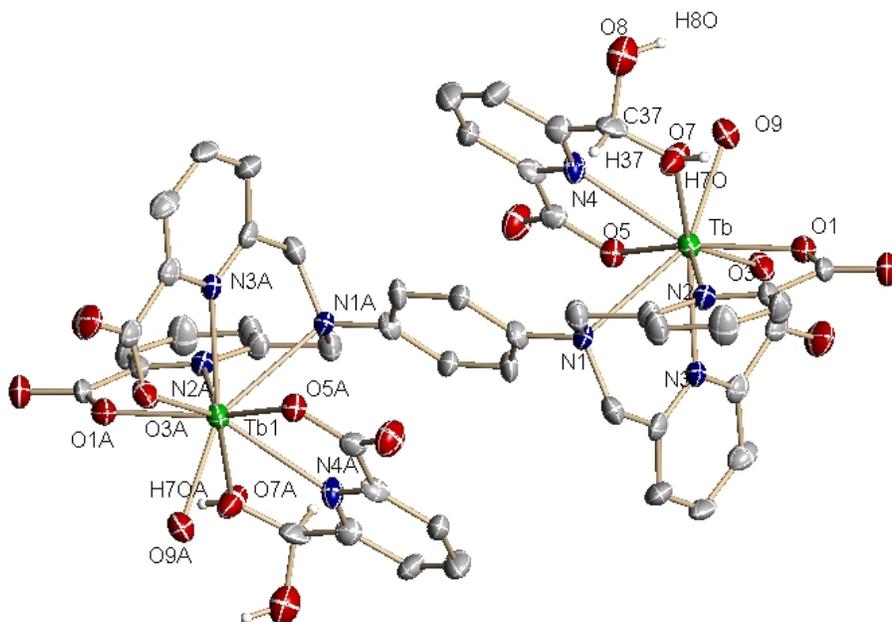
Après saponification des fonctions esters éthyliques en milieu acide concentré, le ligand  $\text{H}_4\text{tpapn}$  est isolé sous forme mono-protonée  $\text{H}_5\text{tpapnCl}$ , par cristallisation dans l'eau à  $\text{pH} = 2,7$ . Une première étude RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  en fonction du pD a montré que le déplacement chimique des protons méthyléniques sont fortement affectés ( $\delta = 0,95$  ppm) lors du passage de pD = 2 à pD = 12. Le point d'inflexion de la courbe  $\delta = f(\text{pD})$ , correspondant au  $\text{p}K_a$  de l'azote aliphatique, se situe autour de pD = 6, en accord avec les valeurs de  $\text{p}K_a$  trouvées pour des ligands similaires.

### 4.1.2 Etude de la complexation avec les ions $\text{Ln(III)}$

De même que pour le ligand  $\text{H}_4\text{tpabn}$ , le tétrapode  $\text{H}_4\text{tpapn}$ , dont l'espaceur entre les deux azotes aliphatiques est un groupement phényle, forme des complexes  $1\text{Ln} : 1\text{L}$  insolubles dans l'eau alors que les complexes  $\text{ML}_2$  et  $\text{M}_2\text{L}$  se solubilisent à

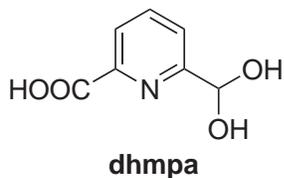
pH= 6-7.

De ce fait, nous avons employé la même méthode de diffusion que pour le ligand  $H_4tpabn$  : diffusion de 1éq. de solution de  $LnCl_3,6H_2O$  dans le complexe  $2Ln : 1L$ . De petits cristaux jaunes ont été obtenus dans ces conditions avec le terbium. L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation d'un complexe dimétallique  $[Tb_2(tpapn)(dhmpa)_2(H_2O)_2]$  (Figure 60) où dhmpa= acide 6-(dihydroxyméthyl)picolinique (Figure 61).



**Figure 60** – Diagramme ORTEP du complexe  $[Tb_2(tpapn)(dhmpa)_2(H_2O)_2]$ . Les labels A correspondent aux positions équivalentes obtenues par inversion par rapport au centre de symétrie. Ellipsoïdes de probabilité à 30%.

La sphère de coordination de chaque ion métallique est occupée par les cinq atomes donneurs d'un bras du ligand  $tpapn^{4-}$ , une molécule d'eau et trois atomes donneurs du composé dhmpa (un atome d'azote pyridinique, un atome d'oxygène carboxylate et un atome d'oxygène du groupement diol) (Figure 60). Le ligand tétrapode est entièrement déprotoné alors que le groupement diol du ligand dhmpa reste protoné. Le complexe ainsi formé est globalement neutre.



**Figure 61** – *Structure du ligand dhmpa.*

Des cristaux d'euprium ont été obtenus avec le ligand  $H_4\text{tpapn}$ , par diffusion lente de solutions aqueuses et équimolaires de ligand et de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à travers un gel AGAR. La diffraction des rayons X a révélé la formation du complexe dimétallique d'euprium isostructural au complexe de terbium (Figure 60).

Nous en avons déduit que le ligand dhmpa provenait probablement de l'oxydation du groupement  $\text{CH}_2$  d'un bras picolinate du tétrapode  $\text{tpapn}^{4-}$ , favorisée par le caractère électroattracteur du groupement amino-phényle. Cette instabilité en conditions oxydantes a été reportée pour un ligand équivalent  $N,N,N',N'$ -tetrakis(2-pyridylméthyl)benzene-1,4-diamine (tpbd) [171].

L'oxydation étant peut-être catalysée par les ions  $\text{Ln(III)}$ , nous avons décidé de travailler, en atmosphère inerte, avec les premiers lanthanides de la série, présentant un caractère acide de Lewis moins fort. Malheureusement, les cristaux obtenus dans ces conditions ne présentaient pas une qualité cristalline suffisante pour être étudiés par diffraction des rayons X.

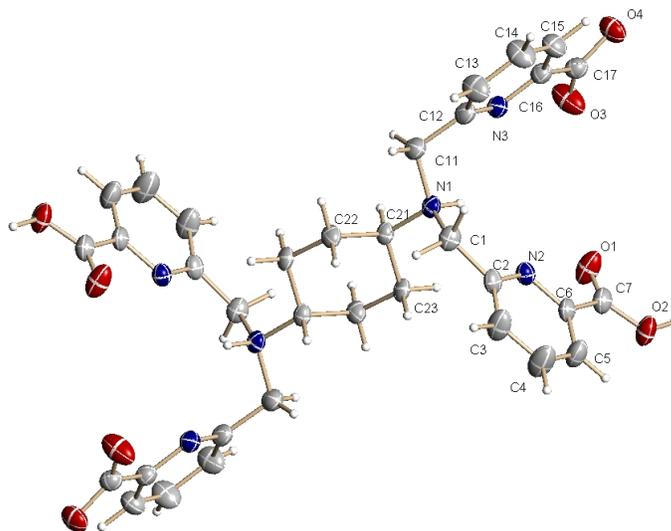
Notre hypothèse a été confirmée par le fait que le spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une petite partie du ligand conservée en atmosphère aérée pendant quelques mois a montré la formation d'une espèce secondaire.

Du fait de cette instabilité, nous n'avons pas poussé les études de complexation plus loin.

## 4.2 Ligand $H_4\text{tpacn}$

### 4.2.1 Synthèse et structure du ligand $H_4\text{tpacn}$

Le troisième ligand tétrapode  $H_4\text{tpacn}$  est obtenu par condensation du dérivé chloré (**3**) sur le trans-1,4-diaminocyclohexane, suivie d'une hydrolyse des fonctions esters en milieu acide (HCl 6M). Ce nouveau tétrapode, isolé à pH acide, est obtenu sous forme bis-protonée  $H_6\text{tpacnCl}_2$ . Des monocristaux du ligand, de formule  $[H_4\text{tpacn}] \cdot 5H_2O \cdot 2CH_3CN$ , ont été obtenus par lente diffusion d'acétonitrile ou d'éthanol dans une solution aqueuse du ligand à pH = 6,5 (Figure 62).



**Figure 62** – Diagramme ORTEP du ligand  $[H_4\text{tpacn}] \cdot 5H_2O \cdot 2CH_3CN$ . Ellipsoïdes de probabilité à 30%)

Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique. Les deux azotes aliphatiques sont protonés ainsi que deux groupements acides sur les quatre, pour former un composé neutre. Le réseau global est un réseau en 2D où chaque carboxylate partage un atome d'hydrogène avec un groupement carboxylate d'un autre ligand (liaisons O-H-O).

### 4.2.2 Etude de la complexation avec les ions Ln(III)

Les complexes de rapport métal/ligand 1/1, 2/1 et 1/2 restent insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques les plus communément utilisés au laboratoire. De ce fait, nous avons essayé de faire cristalliser le complexe 1Ln : 1L par lente diffusion d'une solution de 1 équivalent de  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (dans l'eau, l'éthanol ou l'acétonitrile) dans la solution aqueuse du ligand  $\text{H}_4\text{tpacn}$  à pH= 6-7. Seules des poudres microcristallines ont pu être obtenues dans ces conditions.

Ainsi, pour ralentir le processus de diffusion, nous avons utilisé un gel AGAR au sein duquel les deux solutions aqueuses diffusent lentement. Cette méthode de diffusion nous a permis d'obtenir des monocristaux ne diffractant pas ou très peu, probablement à cause du caractère grandement amorphe du polymère ainsi formé.

Même si pour le moment, aucune structure cristallographique n'a pu être obtenue avec le ligand  $\text{H}_4\text{tpacn}$ , ces résultats préliminaires indiquent que la géométrie du ligand a une très grande influence sur l'architecture du réseau final : l'espaceur flexible butylène apparaît comme étant le plus adapté pour la synthèse contrôlée de polymères de coordination à une dimension avec les éléments  $f$ .

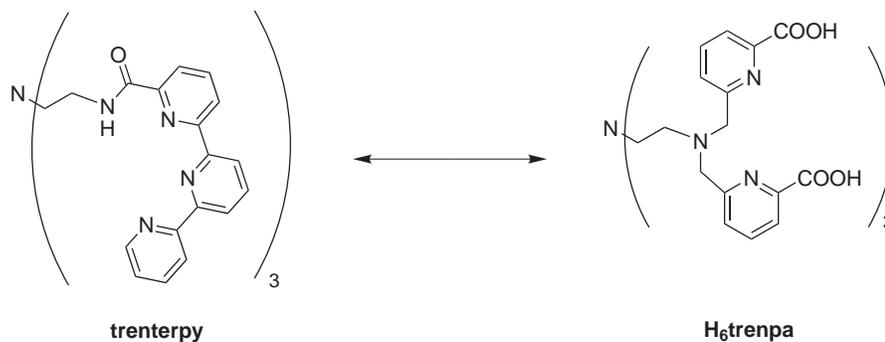
# Polymères de coordination avec le ligand $H_6trenpa$

## 5.1 Stratégie

Après avoir voulu favoriser la formation de réseaux à 1D avec les ligands tétrapodes  $H_4tpabn$ ,  $H_4tpapn$  et  $H_4tpacn$ , nous avons voulu voir si cette approche topologique pouvait être transposée à l'assemblage de structures plus sophistiquées.

Le groupement flexible, de symétrie  $C_3$ , [tris-(2-aminoéthyl)amine] (*tren*) a déjà été utilisé en tant que pivot dans divers ligands tripodaux avec lesquels des complexes mononucléaires de lanthanides (III) ont été synthétisés [172]. Cependant, il a déjà été montré au laboratoire que le ligand tripode *trenterpy* (Figure 63) de denticité plus élevée (denticité de 12) favorisait l'assemblage de complexe trinucéaire  $Ln_3(trenterpy)_2$  [160].

Ainsi, pour comprendre les processus d'assemblages et favoriser la formation de complexes de plus haute nucléarité, nous nous sommes tournés vers la synthèse d'un ligand tripode  **$H_6trenpa$** , dérivé du *tren*, multidenté et hautement flexible (Figure 63).



**Figure 63** – Ligands tripodes *trenterpy* et *H<sub>6</sub>trenpa*

L'étude comparative des ligands **trenterpy** et **H<sub>6</sub>trenpa** devrait apporter des informations sur les paramètres régissant la formation de complexes polymétalliques discrets par rapport aux complexes infinis.

## 5.2 Synthèse et caractérisation du ligand H<sub>6</sub>trenpa

Le ligand *N,N,N',N',N'',N''*-hexakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]-tris (2-aminoéthyl)amine H<sub>6</sub>trenpa potentiellement pentadécadente, dans lequel six unités picolines sont connectées par un pivot *tren*, est synthétisé en cinq étapes à partir de l'acide 2,6-dipicolinique et du *tren* avec un rendement global de 25%.

La formation du tripode protégé est réalisée par substitution nucléophile du dérivé chloré (**3**) (6,5 éq.) sur le composé *tren* (1 éq.) en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7,5 éq.) et de KI (6,5 éq.). Les fonctions esters sont alors saponifiées en milieu acide concentré (HCl 6M) et le ligand est obtenu sous forme tétra-protonée H<sub>10</sub>trenpaCl<sub>4</sub> par cristallisation dans l'eau à pH acide. Ces deux dernières étapes sont effectuées avec un rendement de 36% (Figure 64).

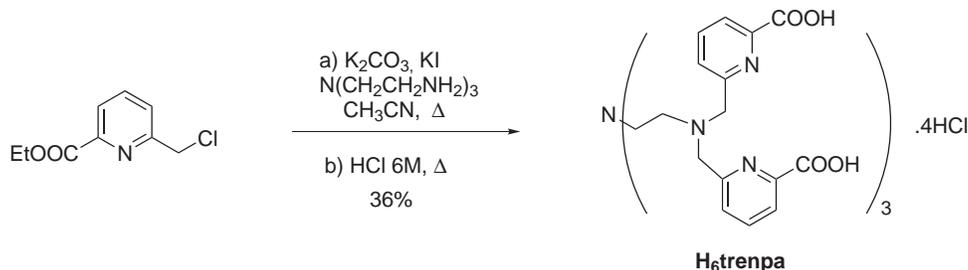


Figure 64 – Synthèse du ligand  $H_{10}trenpaCl_4$

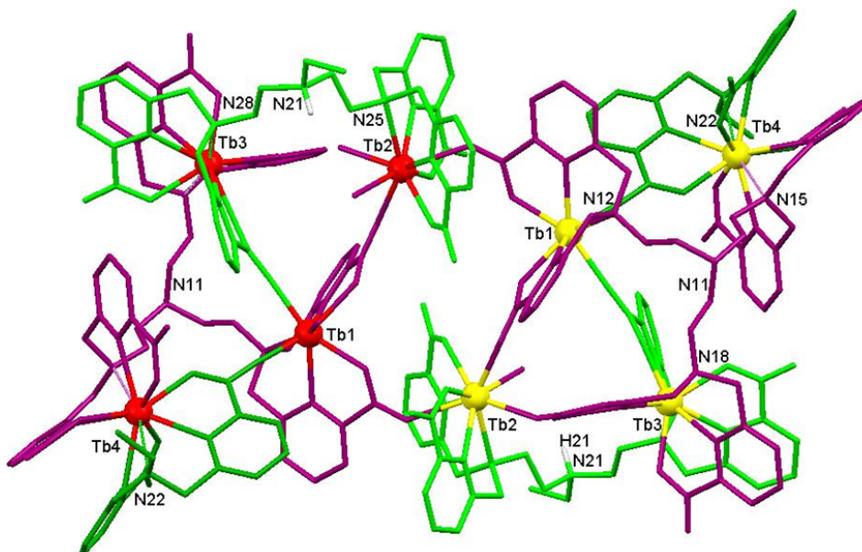
### 5.3 Synthèse et structure des complexes à l'état solide

Des monocristaux d'un complexe de terbium ont été obtenus par diffusion lente d'acétonitrile dans le complexe  $Tb_2(trenpa)$  en solution dans un mélange eau/DMF. L'analyse cristallographique des cristaux a montré la présence d'un polymère à 1D  $\{[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)(H_2O)_2]_n Cl_n \cdot 35H_2O\}$  (**XII**), cristallisant dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique. Le volume de l'unité asymétrique ( $27592,4(6) \text{ \AA}^3$ ) est proche de celui d'une petite protéine. Dans cette structure, deux ligands sont entièrement déprotonés  $trenpa^{6-}$  alors que les deux autres ligands  $Htrenpa^{5-}$  restent monoprotonés sur l'azote apical (N21 qui reste non-coordiné dans les 2 cas). Ces quatre ligands lient huit atomes de terbium pour former un hexamère bicappé de 1,7 nm de long et de 6,5  $\text{Å}$  de large (Figure 65). Les quatres atomes de Tb de l'unité asymétrique sont présentés en rouge, leurs équivalents obtenus par inversion par rapport au centre de symétrie sont de couleur jaune.

La protonation de l'azote non-coordiné a déjà été observée pour des complexes de lanthanides très similaires et il semblerait qu'il facilite la cristallisation [161].

L'unité asymétrique du complexe **XII** contient quatre atomes de Tb indépendants (Tb1-Tb4), un ligand  $trenpa^{6-}$  et un ligand  $Htrenpa^{5-}$ . Par inversion par rapport à un centre de symétrie, un octamère à huit atomes de terbium est généré,

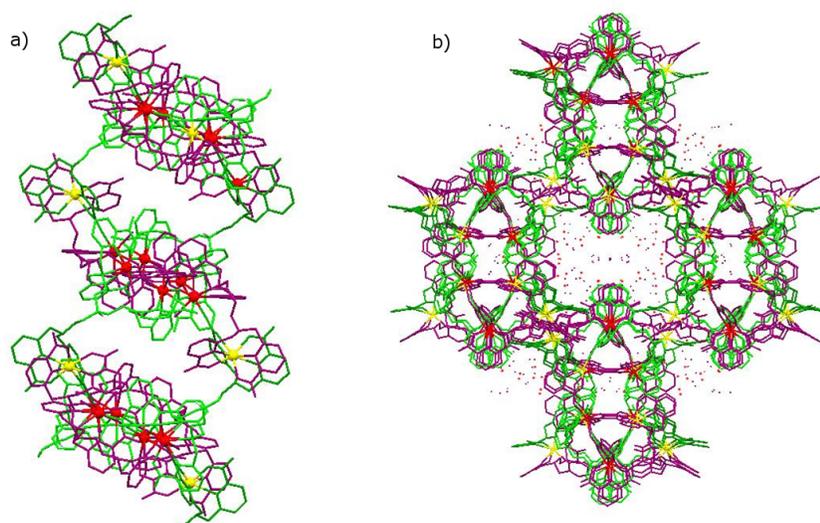
où six ions métalliques sont situés sur le même plan hexagonal (déviations moyennes de 0,057 à -0,057 Å), alors que les deux atomes Tb4 et Tb4#1 sont situés à 2,97 Å en dessous et au dessus du plan, respectivement.



**Figure 65** – Structure cristalline montrant les modes de coordination des ligands  $Htrenpa^{5-}$  (en vert) et  $trenpa^{6-}$  (en violet) au sein de l'unité octamérique cationique  $[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)(H_2O)_2]_2^+$  du complexe **XII**.

Chaque ligand déprotoné  $trenpa^{6-}$  lie les quatre atomes de terbium indépendants (Tb1-Tb4) et un atome de terbium généré par symétrie (Tb2#1) au sein du même octaèdre. Deux bras picolinate de chaque tripode protoné  $Htrenpa^{5-}$  relient trois ions métalliques (Tb1, Tb2, Tb3) d'un octaèdre, le troisième bras picolinate lie les atomes Tb4 et Tb1 d'une unité octamérique adjacente pour former une chaîne polymérique à 1D, en forme de tube, se propageant le long de l'axe cristallographique  $c$  (Figure 66a).

Dans les triangles formés par Tb1, Tb2 et Tb3, les distances Tb-Tb varient de 6,091 à 6,694 Å, alors que la distance la plus longue dans le plan hexagonal est de 17,682 Å.



**Figure 66** – (a) Vue de la chaîne polymérique du complexe **XII** le long de l'axe cristallographie *c*. Les atomes d'hydrogène ainsi que les molécules d'eau ont été enlevés par souci de clarté (Tb1, Tb2 et Tb3 en rouge, Tb4 en jaune); (b) Vue de l'arrangement cristallographique le long de l'axe *b*. Une cavité emplie de molécules d'eau est située au centre de la chaîne polymérique.

Les liaisons hydrogène fortes entre la structure polymérique **XII** et les molécules d'eau ainsi que les liaisons hydrogène plus faibles (C-H...O et C-H... $\pi$ ) entre les chaînes polymériques génèrent un réseau étendu en 3D comportant de larges cavités (1,5 nm) emplies de molécules d'eau (Figure 66b).

Les quatre atomes de Tb(III) peuvent être divisés en 3 groupes :

- Les ions Tb3 et Tb4 ont un nombre de coordination de 10 complété par deux unités dipodes aminodipicolinates pentadentes, avec une unité provenant du ligand Htrenpa<sup>5-</sup> et l'autre du ligand trenpa<sup>6-</sup>.
- Les ions Tb1 sont octa-coordinés. Leur sphère de coordination est occupée par les cinq atomes donneurs de l'unité aminodipicolinate pentadente du ligand trenpa<sup>6-</sup>, une molécule d'eau et deux oxygènes carboxylates de deux différents

ligands Htrenpa<sup>5-</sup> (où l'autre atome d'oxygène carboxylate est lié, dans un cas, à Tb3 et, dans l'autre, à Tb4).

- Les ions Tb2 sont, quant à eux, nona-coordinés par les cinq atomes donneurs de l'unité aminodipicolinate pentadente de Htrenpa<sup>5-</sup>, une molécule d'eau et trois atomes d'oxygène picolinates, avec deux atomes provenant de deux bras différents d'un ligand trenpa<sup>6-</sup> (déjà liés respectivement à Tb3 et Tb1) et le troisième provenant du ligand symétrique trenpa<sup>6-</sup> de la même unité octamérique.

Les distances moyennes Tb-O et Tb-N sont dans la gamme de distances trouvées pour les polymères obtenus avec le ligand H<sub>4</sub>tpabn, avec des distances Tb-N<sub>aliph</sub> du même ordre de grandeur que le composé de Nd(III) **VII** (3.005(6)-3.081(6) Å) (Tableau 5.3).

Tb1-O22#2	2,270(6)	Tb2-O112	2,351(5)	Tb3-O29	2,348(5)	Tb4-O17	2,329(5)
Tb1-O212	2,287(5)	Tb2-O14	2,378(5)	Tb3-O211	2,370(5)	Tb4-O23#2	2,364(5)
Tb1-O11	2,335(6)	Tb2-O25	2,377(6)	Tb3-O19	2,370(6)	Tb4-O21#2	2,376(5)
Tb1-O13	2,365(5)	Tb2-O27	2,399(6)	Tb3-O111	2,406(6)	Tb4-O15	2,381(5)
Tb1-OWA	2,412(6)	Tb2-OWB	2,408(7)	Tb3-N210	2,619(6)	Tb4-N17	2,598(6)
Tb1-N14	2,515(7)	Tb2-O12#1	2,475(5)	Tb3-N19	2,625(7)	Tb4-N24#2	2,614(6)
Tb1-N13	2,544(7)	Tb2-N26	2,540(6)	Tb3-N29	2,635(7)	Tb4-N23#2	2,650(7)
Tb1-N12	2,677(7)	Tb2-N27	2,541(7)	Tb3-N110	2,651(7)	Tb4-N16	2,650(7)
		Tb2-N25	2,706(6)	Tb3-N18	3,036(7)	Tb4-N15	3,005(6)
				Tb3-N28	3,053(7)	Tb4-N22#2	3,080(7)

**Tableau 12** – Distances (Å) entre les atomes donneurs et l'ion terbium pour le complexe polymérique **XII**. Les labels #1 sont générés par inversion par rapport à un centre de symétrie, les #2 par l'opération de symétrie  $1-x, y, -1/2-z$ .

Un synthèse à plus grande échelle a permis l'isolation du complexe de terbium dont l'analyse élémentaire est en accord avec les données structurales, avec un rendement de 66%.

## 5.4 Stabilité thermique

L'analyse élémentaire du composé obtenu après séchage des cristaux sous vide et à 130 ° C pendant 6 jours a montré la formation du complexe entièrement deshydraté [Tb(Htrenpa)(trenpa)]Cl (**XIIa**). Ce résultat indique que toutes les molécules d'eau (à la fois cristallisées et coordonnées aux centres métalliques) peuvent être enlevées.

L'analyse thermogravimétrique du polymère **XII** corrobore ce résultat. En effet, une perte continue de masse entre 30 et 330 ° C correspondant au relargage de toutes les molécules d'eau est observée, suivie d'une perte beaucoup plus rapide à partir de 330 ° C, représentant la décomposition du complexe.

Des spectres de poudres ont été effectués sur les cristaux restés en suspension dans leur solution-mère et sur le complexe séché afin de comparer la cristallinité des deux composés. Cette étude a montré que le complexe anhydre **XIIa** devient en grande partie amorphe, indiquant ainsi un probable effondrement de la structure lorsque toutes les molécules d'eau sont enlevées. Les spectres de diffraction sont présentés Figure 137 en Annexe A.

## 5.5 Propriétés spectroscopiques

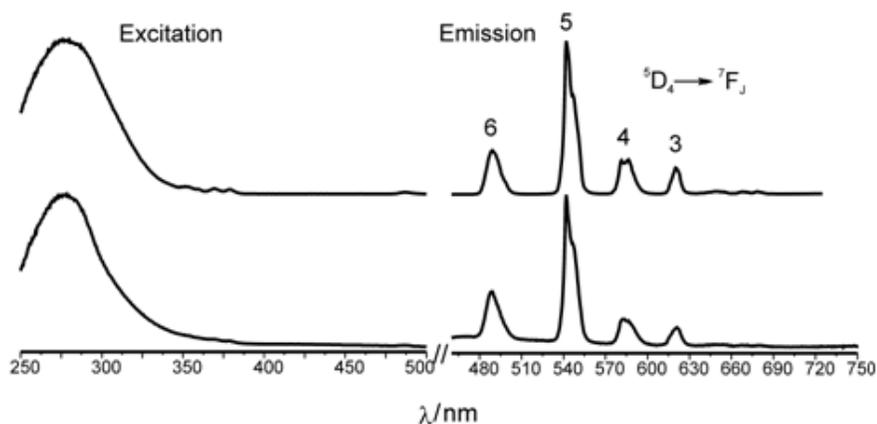
Cette hypothèse a été confirmée par les mesures de luminescence à l'état solide des complexes hydraté **XII** et anhydre **XIIa**.

En effet, malgré la présence d'un nombre très important de molécules d'eau au sein de sa structure, le complexe de terbium **XII** est très luminescent à l'état solide (Figure 67), avec un rendement quantique d'émission de 26,2(4) % ( $\lambda_{exc} = 290$  nm) et un temps de vie de luminescence  $\tau = 1,52(8)$  ms. Ces résultats montrent encore une fois que le chromophore picolinate sensibilise très efficacement la luminescence de l'ion Tb(III).

En revanche, le rendement quantique d'émission du complexe anhydre **XIIa** n'est

plus que de 5,9(5) %. Dans les deux cas, les spectres de luminescence montrent l'émission exclusive de l'atome de terbium, avec quatre bandes d'émission correspondant aux transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ . La similarité des spectres d'absorption et d'excitation du polymère suggère un transfert énergétique très efficace entre le ligand tripode et l'ion Tb(III). La baisse abrupte du rendement quantique lorsque toutes les molécules d'eau sont retirées peut s'expliquer par une réorganisation de la structure conduisant à la désactivation de la luminescence par transfert d'énergie inter-métallique. Ce résultat confirme le fait que l'architecture du complexe a une très grande influence sur les propriétés de luminescence.

Par ailleurs, la réorganisation structurale liée à l'enlèvement des molécules hôtes indique que ce polymère de coordination correspond à un composé de *1ère génération*.



**Figure 67** – Spectres d'excitation (à gauche,  $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$ ) et d'émission (à droite,  $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$ ) normalisés des complexes de Tb **VIII** et **VIIIa** à 295K à l'état solide. Haut : Complexe hydraté; Bas : Complexe anhydre.

Ainsi la complexation du ligand multidenté et flexible  $H_6\text{trenpa}$  avec l'ion Tb(III) a permis l'obtention d'un polymère de coordination luminescent, présentant une structure à une dimension où des clusters octanucléaires sont liés entre eux de façon covalente. Ce résultat est un nouvel exemple de la variété de topologies pouvant être mises au point avec les polymères de coordination à base de lanthanides.

Afin de mieux comprendre les processus de formation du polymère, il serait très intéressant d'étudier la complexation de ce ligand avec des ions Ln(III) de tailles différentes.

Enfin, pour avoir un meilleur contrôle de l'architecture finale, il serait judicieux de se tourner vers la synthèse de ligands tripodes plus rigides et/ou de denticité moins élevée.



## Troisième partie

# Vers la formation d'assemblages polymétalliques discrets



# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>145</b>
1.1	Assemblages chiraux . . . . .	145
1.1.1	Préambule . . . . .	145
1.1.2	Synthèse diastéréosélective . . . . .	146
1.1.3	Synthèse énantiosélective . . . . .	148
1.1.4	Assemblages chiraux avec les lanthanides (III) . . . . .	149
1.2	Assemblages avec les ions lanthanides . . . . .	150
1.3	Stratégies pour la mise au point d'assemblages supramoléculaires . . .	150
1.3.1	Formation de clusters par hydrolyse contrôlée . . . . .	150
1.3.2	Assemblages contrôlés par les ligands . . . . .	151
<b>2</b>	<b>Travaux antérieurs réalisés au laboratoire</b>	<b>167</b>
<b>3</b>	<b>Etudes du ligand tridente et dissymétrique H<sub>2</sub>hqa</b>	<b>173</b>
3.1	Choix du ligand . . . . .	173
3.1.1	L'unité 8-hydroxyquinoléine . . . . .	174
3.1.2	Complexes polynucléaires avec l'unité 8-hydroxyquinoléine . .	177
3.2	Etude de la complexation des Ln(III) avec le ligand H <sub>2</sub> hqa . . . . .	178
3.2.1	Etudes en solution . . . . .	178
3.2.2	Complexe {[Nd(H <sub>1/2</sub> hqa) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> } <sup>3-</sup> . . . . .	182

---

3.2.3	Complexe $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$ . . . . .	189
3.2.4	Etudes de la formation d'assemblages . . . . .	194
3.2.5	Propriétés photophysiques . . . . .	195
3.2.6	Conclusion . . . . .	197
<b>4</b>	<b>Assemblages avec des nouveaux ligands tétradentes et dissymétriques</b> . . . . .	<b>199</b>
4.1	Choix de l'oxazoline . . . . .	200
4.2	Etude des différentes voies de synthèse des ligands HPhoxbipyra et Hoxbipyra . . . . .	203
4.2.1	Première voie de synthèse . . . . .	204
4.2.2	Seconde voie de synthèse . . . . .	207
4.2.3	Synthèse et caractérisation du ligand HPhoxbipyra . . . . .	211
4.2.4	Perspectives . . . . .	211
4.3	Etude de la complexation du ligand HPhoxbipyra avec Eu(III) . . . . .	212
4.3.1	Structure en solution dans le méthanol . . . . .	212
4.3.2	Structure en solution dans l'acétonitrile . . . . .	214
4.3.3	Structure à l'état solide . . . . .	218
4.3.4	Conclusion . . . . .	224

---

# Introduction

Nous allons nous intéresser ici à l'auto-assemblage de structures polynucléaires, discrètes et à l'architecture bien définie.

Nous avons vu que la liaison Ln-Ligand est de nature principalement électrostatique et, par conséquent, labile. Or cette propriété est essentielle pour l'auto-assemblage car elle permet l'obtention du produit thermodynamique. Les complexes de lanthanides sont donc particulièrement adaptés à ce processus, même si, de par la nature et les propriétés des électrons  $f$  impliqués dans les liaisons Ln-ligand, la sphère et la géométrie de coordination des ions Ln(III) sont très difficilement contrôlables.

Cependant, les nombreuses applications éventuelles de ces complexes en biologie, médecine mais aussi en science des matériaux rendent ce défi très motivant à relever.

## 1.1 Assemblages chiraux

### 1.1.1 Préambule

La chiralité au niveau atomique est liée à l'arrangement unique des atomes dans l'espace. Tout objet moléculaire est chiral si son groupe ponctuel ne contient pas d'axe impropre de rotation d'ordre  $n$  ( $n$  entier strictement positif), noté  $S_n$ .

De façon similaire, la chiralité peut s'exprimer au niveau supramoléculaire. Dans ce cas, elle est induite par l'arrangement non symétrique des différents composés au sein de l'assemblage. Ces derniers peuvent être chiraux ou non. En effet, les centres

métalliques peuvent aussi servir de centre de chiralité [173]. Un des cas les plus fréquents est l'arrangement octaédrique de trois ligands bidentes autour d'un ion métallique. Cet arrangement présente deux configurations  $\Delta$  ou  $\Lambda$  (Figure 68).

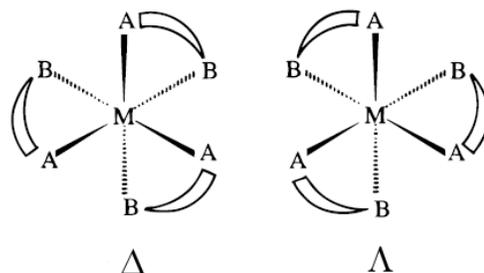


Figure 68 – Représentation des complexes  $\Delta$  et  $\Lambda$  .

Dans un assemblage polynucléaire, tous les ions métalliques peuvent présenter la même chiralité, on parlera dans ce cas d'assemblage *homochiral*. Dans le cas contraire, l'assemblage est *hétérochiral*. Les assemblages homochiraux sont les plus fréquents, du fait de leur plus grande stabilité [174].

Les architectures chirales doivent présenter une pureté et une stabilité énantiomériques afin d'être utilisées en tant que matériaux fonctionnels. Ainsi, le contrôle de la chiralité des composés polymétalliques est primordial. Il est d'autant plus important que le nombre d'isomères potentiels est grand, impliquant des séparations difficiles. Alors que la racémisation des complexes monomériques est souvent très rapide en solution, Raymond et ses collaborateurs ont mis en avant le fait que cette racémisation ralentissait lorsque la nucléarité augmente [175]. Cependant, la majorité des assemblages supramoléculaires est présente en tant que mélange racémique.

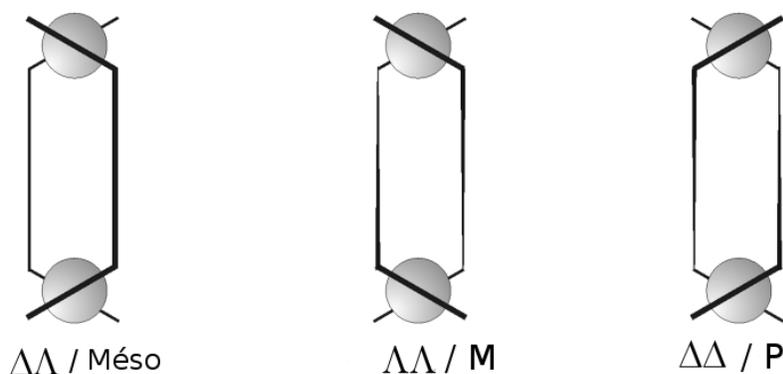
### 1.1.2 Synthèse diastéréosélective

La méthode la plus communément employée pour contrôler la chiralité supramoléculaire est l'utilisation de ligands chiraux. Cette approche, appelée *induction*

*asymétrique*, résulte en la formation d'assemblages diastéréoisomériques. Plusieurs méthodes ont été employées pour séparer ces diastéréoisomères [173, 176].

## Hélicates

Le terme «hélicate», utilisé pour la première fois en 1987 par J.-M. Lehn, désigne une structure polynucléaire discrète, formée par au moins deux ligands organiques enlacés et coordonnés à une série d'ions métalliques. Ces derniers définissent l'axe de l'hélice. Les hélicates constituent des assemblages chiraux un peu particuliers. En effet, au moins deux formes de chiralité peuvent être distinguées : la première concerne la chiralité au niveau du centre métallique ( $\Delta/\Lambda$ ) et la seconde est liée à l'orientation des ligands autour de l'axe principal (hélicité droite  $P$  ou gauche  $M$ ) (Figure 69).



**Figure 69** – Représentation schématique de la chiralité au sein des hélicates.

Différents arrangements hélicoïdaux peuvent être envisagés selon le nombre de ligands organiques (arrangement en double ou triple hélice) ou selon leur symétrie. Des ligands non symétriques peuvent conduire à la formation de différents isomères (Tête-Tête ou Tête-Queue), selon leur orientation au sein de l'édifice.

L'utilisation de ligands achiraux conduit à un mélange racémique  $P$  et  $M$ . L'induction asymétrique n'est pas toujours efficace avec des ligands bidentes mais elle peut être observée avec des ligands de plus haute denticité.

### 1.1.3 Synthèse énantiosélective

Par définition, deux énantiomères présentent la même stabilité thermodynamique. De ce fait, l'isolation d'un composé énantiomériquement pur reste encore un défi. Deux méthodes sont généralement employées pour séparer deux énantiomères :

- Résolution d'un mélange racémique par cristallisation (on parle dans ce cas d'*auto-résolution*) ou par chromatographie chirale
- Synthèse énantiosélective

#### Reconnaissance chirale

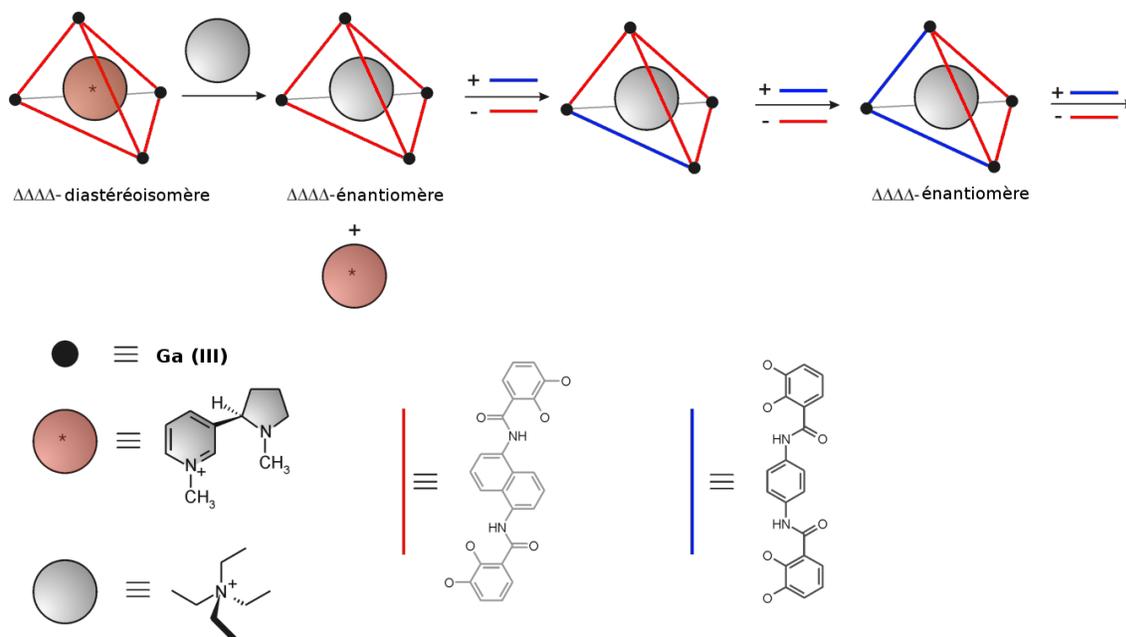
Le phénomène de reconnaissance chirale en chimie supramoléculaire est défini par l'auto-assemblage, à partir d'un mélange racémique, de composés ayant la même chiralité. L'assemblage ainsi formé est alors *homochiral*.

#### Mémoire chirale

Le concept de «mémoire chirale», reporté pour la première fois par le groupe de Yashima pour la synthèse énantiosélective de polymères hélicoïdaux [177], permet la formation de composés auto-assemblés énantiomériquement purs à partir de constituants achiraux. Ce concept implique l'utilisation d'un auxiliaire chirale qui interagit stéréosélectivement et de manière non covalente avec l'assemblage, pour donner préférentiellement l'un ou l'autre des énantiomères. Cet auxiliaire est ensuite enlevé et remplacé par un constituant analogue achiral, tandis que la chiralité de l'ensemble est préservée. Cette étape de remplacement est l'étape clé de la synthèse.

Raymond et ses collaborateurs ont récemment reporté la synthèse énantiosélective de complexes tétraédraux tris-(catécholate)gallium(III) (Figure 70). Ces complexes encapsulent un contre-ion ammonium. En présence d'un cation achiral, les deux formes énantiomères ( $\Delta\Delta\Delta\Delta$  ou  $\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$ ) existent. En revanche, l'encapsulation d'un contre-ion chirale conduit à la précipitation et l'isolation d'un seul des deux diastéréoisomères où les quatre centres métalliques ont une configuration  $\Delta$ . Le remplacement de ce cation ammonium chirale par un équivalent achiral résulte en la formation d'un

complexe énantiomériquement pur où tous les centres métalliques ont conservé leur chiralité [175]. Ce complexe reste stable en solution sur une période d'au moins huit mois . Par ailleurs, il a été montré que le complexe conserve sa chiralité même après échange de trois ligands sur les six [178] (Figure 70).



**Figure 70** – Représentation schématique du remplacement d'un cation chiral par un équivalent achiral, suivi d'un échange de ligand. Dans les deux cas, la chiralité du complexe est préservée («mémoire chirale») [175, 178].

### 1.1.4 Assemblages chiraux avec les lanthanides (III)

Outre des applications en tant que catalyseurs chiraux, les complexes de lanthanide peuvent trouver des applications en tant que sondes luminescentes de substrats chiraux [179, 180, 181]. Or, la mise au point de complexes énantiomériquement purs à base de lanthanides est difficile car la labilité de la liaison Ln-ligand conduit à la racémisation des complexes. Par conséquent, les exemples de complexes de lanthanide énantiopurs et stables sont très peu nombreux et concernent presque exclusivement des complexes mononucléaires [11, 180, 182, 183, 184]. Nous verrons au cours de

cette introduction les quelques exemples d'assemblages polymétalliques énantiomériquement purs obtenus avec les ions Ln(III).

## 1.2 Assemblages avec les ions lanthanides

Nous avons vu en introduction que les nombreuses applications des complexes mononucléaires à base de lanthanides sont aujourd'hui largement reconnues [3, 6, 42].

Les complexes polymétalliques discrets restent encore beaucoup moins étudiés du fait des difficultés de contrôle de la sphère et de la géométrie de coordination des métaux. Or l'inclusion de différents éléments f au sein d'un même édifice moléculaire peut permettre l'obtention de composés présentant de nouvelles propriétés. Par exemple, l'auto-aggrégation de plusieurs complexes de gadolinium, à l'aide d'un ligand podant résulte en la formation de nanoparticules rigides montrant une très grande relaxivité et une bonne stabilité en solution diluée [185]. Par ailleurs, les propriétés optiques des complexes de Ln(III) peuvent être grandement améliorées par des transferts électroniques ou énergétiques entre différents ions au sein d'une même architecture [26, 186]). Ainsi, la présence de plusieurs ions Ln(III) au sein d'une même architecture présente un très fort intérêt fondamental pour la compréhension des mécanismes de transferts énergétiques [172]. Plusieurs stratégies peuvent aujourd'hui être relevées dans la littérature pour la mise au point d'assemblages supramoléculaires discrets à base de lanthanides (III). Nous allons à présent passer en revue ces stratégies ainsi que leurs développements récents.

## 1.3 Stratégies pour la mise au point d'assemblages supramoléculaires

### 1.3.1 Formation de clusters par hydrolyse contrôlée

Afin de développer de nouvelles nucléases capables d'hydrolyser les molécules d'ADN ou d'ARN, des clusters polymétalliques oxo/hydroxo d'ions Ln(III) ont été synthétisés *via* une hydrolyse contrôlée par le ligand organique.

Ainsi, Zheng et ses collaborateurs ont montré que l'hydrolyse contrôlée de sels de lanthanides  $\text{LnCl}_3$  ou  $\text{LnClO}_4$ , par des ligands de type  $\alpha$ -amino acide, en présence de NaOH aqueux, conduisait à des assemblages polymétalliques discrets composés d'unités tétranucléaires  $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$  [187]. Ce travail a mis en évidence la grande influence du ligand mais aussi des conditions de pH sur l'assemblage final. Un autre type de ligand utilisé pour l'hydrolyse des sels de lanthanide est le ligand  $\beta$ -dicétone : des clusters tétradécanucléaires et nonanucléaires ont été respectivement isolés avec les ligands acétylacétonate [188] et benzoylacétonate [189].

Mais bien que les complexes obtenus présentent des propriétés spectroscopiques et/ou magnétiques très intéressantes, peu d'études ont été réalisées sur la structure des espèces en solution, rendant difficile la rationalisation et la prédiction de leur formation.

Un travail réalisé au laboratoire a montré que l'hydrolyse contrôlée de complexes de Ln(III) était possible en présence de quantités stoechiométriques d'eau. En effet, l'ajout de 2 équivalents de molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  au complexe  $[\text{Ln}(\text{tpa})_2]^{3+}$  a permis de synthétiser et d'isoler de manière contrôlée des complexes bimétalliques  $[\text{Ln}(\text{tpa})(\mu\text{-OH})(\text{X})(\text{X}') ]_2$  (Ln= Eu, X= X'= OTf; Ln= Ce, X=  $\text{CH}_3\text{CN}$ , X'=  $\text{H}_2\text{O}$ ) [190]. Mais la formation de complexes de plus haute nucléarité reste difficile avec cette méthode de synthèse.

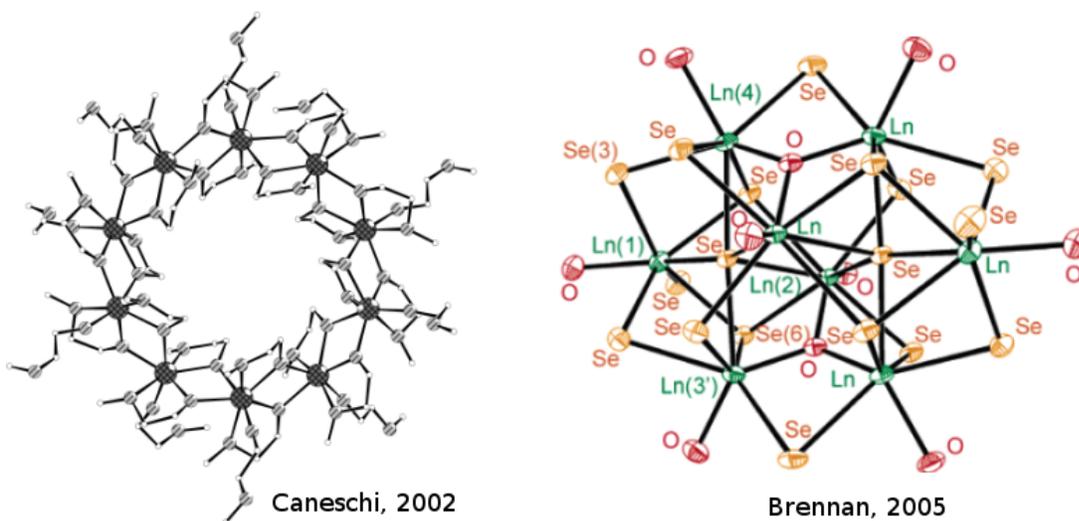
### 1.3.2 Assemblages contrôlés par les ligands

#### Ligands pontants

Une première stratégie à noter pour la mise au point de composés polymétalliques discrets contrôlés par des ligands est la synthèse de clusters polynucléaires avec des anions pontant.

La majorité des ligands utilisés est de type alcoolate [191] ou phénolate [192] du fait de leur grande réactivité avec les ions Ln(III). Caneschi et ses collaborateurs ont ainsi récemment reporté l'auto-assemblage d'une roue décanucléaire de dysprosium

$Dy_{10}(OC_2H_4OCH_3)_{30}$  (Figure 71) où les cations métalliques sont pontés par le ligand méthoxy-éthanolate [193]. Brennan a étudié la synthèse de clusters à partir de dérivés chalcogénés  $Ln(EPh)_3$  ( $E = S, Se, Te$ ). Cependant, les clusters  $Ln_xE_y$  ainsi obtenus sont sensibles à l'air. Afin d'améliorer la stabilité, une alternative consiste à intégrer des ligands oxo au sein du cluster. Par exemple, l'oxydation du dérivé chalcogéné  $Ln(SePh)_3$  par du dioxyde de sélénium a permis l'assemblage du cluster  $[Ln_8(\mu_3-O)_2(\mu_5-Se)_2(SePh)_{16}(THF)_8]$  (Figure 71) [194].



**Figure 71** – Structures de l'assemblage décanucléaire  $Dy_{10}(OC_2H_4OCH_3)_{30}$  [193] (gauche) et du cluster  $[Ln_8(\mu_3-O)_2(\mu_5-Se)_2(SePh)_{16}(THF)_8]$  [194] (droite).

Le grand intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils peuvent être utilisés en tant que précurseurs de matériaux fonctionnels en optique, électronique ou encore catalyse, car ils peuvent facilement s'adapter aux techniques de déposition [195]. Cependant, ils sont généralement sensibles à l'air, ce qui limite encore grandement leur utilisation en tant que matériaux fonctionnels. Par ailleurs, le contrôle de l'assemblage reste difficile. En effet, la plupart du temps, des mélanges de composés sont obtenus et des changements dans les méthodes de cristallisation donnent lieu

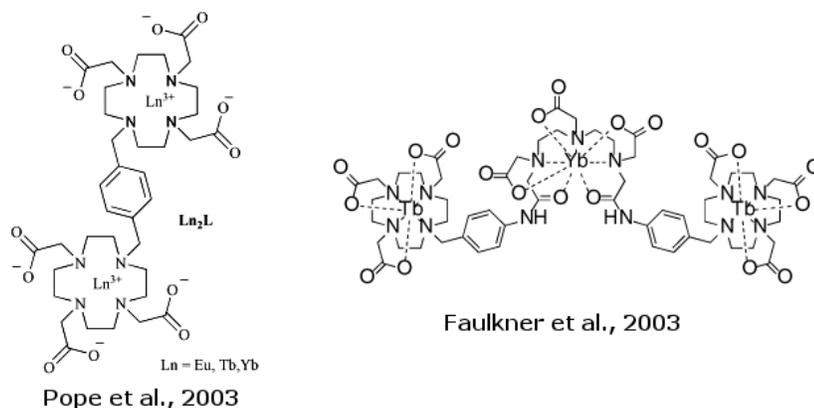
à la formation de structures différentes. De plus, les synthèses doivent être réalisées en conditions parfaitement anhydres.

### Ligands macrocycliques

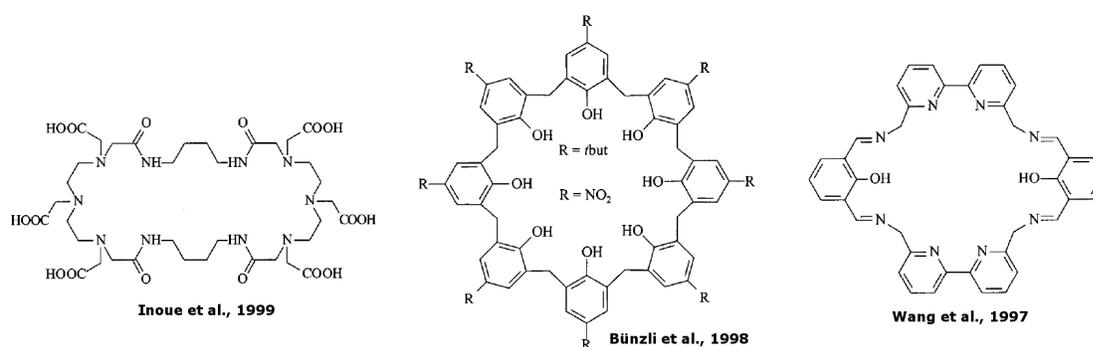
Pour la mise au point de composés polymétalliques, une des stratégies adoptées est la connexion de plusieurs macrocycles par des espaceurs adaptés. Par exemple, Faulkner et ses collaborateurs ont obtenu des complexes dinucléaires  $\text{Ln}_2\text{L}$  où le ligand L possède deux unités **DO3A** connectées par un espaceur phénylène (Figure 72) [196]. En exploitant l'inertie cinétique des complexes de terbium avec un ligand dérivé du **DO3A** et en liant ces deux complexes par un bras **DTPA**, le même groupe a réussi à obtenir le complexe hétérotrinucléaire  $[\text{TbYbTb}]$  (Figure 72) [186]. Cet assemblage illustre parfaitement les transferts énergétiques pouvant exister entre les cations métalliques : l'excitation du complexe dans la bande d'absorption du terbium résulte en l'émission de l'ion  $\text{Yb(III)}$ .

Une stratégie alternative est l'utilisation de récepteurs macrocycliques de grande taille, pouvant accueillir plusieurs ions  $\text{Ln(III)}$  (Figure 73). Les complexes homodimétalliques ainsi formés [197, 198, 199] représentent d'indéniables succès, où l'architecture des ligands permet de programmer qualitativement les distances intermétalliques. Dans tous les cas, la présence des complexes dimétalliques en solution a été vérifiée. Par exemple, Bünzli *et al.* montrent que les conformations des structures dimétalliques obtenues avec les deux ligands ( $\text{R} = t\text{-Bu}$  et  $\text{R} = \text{NO}_2$ ) restent les mêmes en solution et à l'état solide [198].

S'il est possible de contrôler les distances intermétalliques dans ces assemblages binucléaires, l'incorporation d'ions  $\text{Ln(III)}$  différents au sein de ces récepteurs reste difficile. La dissymétrisation du ligand pourrait être une solution. Jusqu'à présent, seul un complexe  $\text{Ln/Ni}$  a été obtenu avec un tel ligand [200]. En revanche, la formation d'assemblages de nucléarité supérieure à deux ne paraît pas possible.



**Figure 72** – Récepteurs macrocycliques dérivés du *DO3A* pour la mise au point de complexes polymétalliques [186, 196].

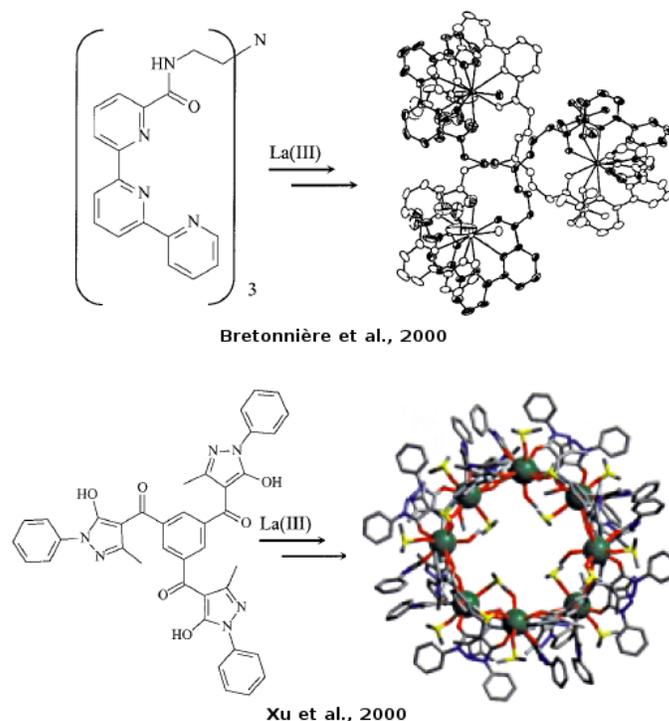


**Figure 73** – Ligands macrocycliques pour la mise au point de complexes bi-métalliques [197, 198, 199].

## Ligands podants

Un ligand podant est constitué de bras flexibles connectés à un pivot central. Deux types de ligands podants peuvent être utilisés pour l'assemblage de complexes polymétalliques : des ligands tripodes et des ligands prédisposés pour la formation d'hélicates.

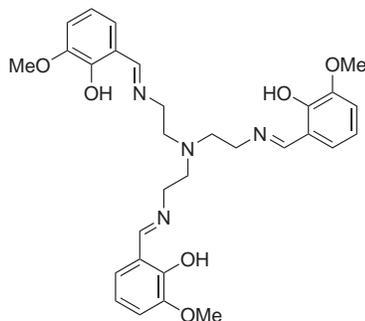
Les ligands tripodes et polydentes représentés Figure 74 ont permis l'assemblage d'architectures sophistiquées respectivement tri- [160] et octamétalliques [201].



**Figure 74** – Auto-assemblages de complexes polynucléaires avec des ligands tripodes de symétrie  $C_3$  [160, 201].

Dans les deux cas, la présence des assemblages en solution a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$ .

La base de Schiff tripodale présentée Figure 75 a permis l'isolation du premier complexe hétérométallique Yb/La [202]. Par la suite, la méthode synthétique a été améliorée et rationalisée afin d'obtenir des complexes hétérométalliques purs  $[\text{LLnLn}'(\text{NO}_3)_3]$  [203]. L'étape clef de cette synthèse est la préparation du complexe monomérique LnL où l'ion lanthanide est complexé par la cavité interne  $\text{N}_4\text{O}_3$  formée par les atomes d'azote et les groupements hydroxyles du ligand. De ce fait, le premier ion Ln(III) doit présenter un caractère acide plus fort que le second Ln'(III). Ensuite, l'incorporation de l'ion lanthanide Ln'(III) résulte en la formation du complexe hétérométallique  $[\text{LLnLn}'(\text{NO}_3)_3]$ . En revanche, les auteurs n'ont apporté aucune preuve directe de la présence de ces assemblages en solution.



**Figure 75** – Structure du ligand tripode synthétisé par Costes et al.

## Hélicates

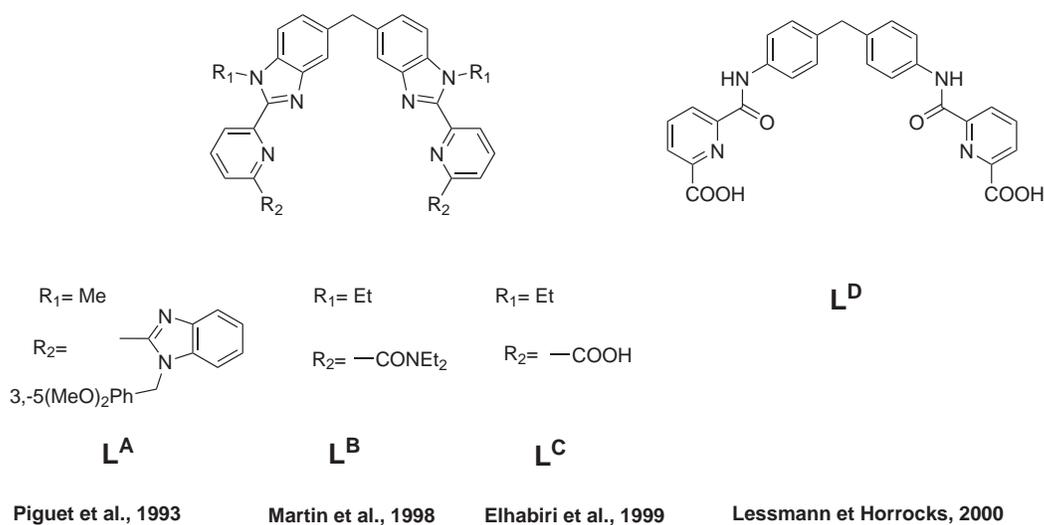
Les hélicates présentent une importance particulière pour la compréhension des processus d'auto-assemblage en chimie supramoléculaire [2]. L'utilisation de ligands organiques adaptés permet en effet d'avoir un certain contrôle sur la préparation d'architectures supramoléculaires organisées et fonctionnelles. Pour cette raison, Piguët et ses collaborateurs ont largement étudié la formation d'hélicates à base de lanthanides (III).

Ainsi, motivé par la mise au point de sondes luminescentes dinucléaires, le groupe a isolé, en 1992, le premier hélicate dimétallique à base de Ln(III),  $[\text{Eu}_2(\mathbf{L}^A)_3]^{6+}$  [204], où  $\mathbf{L}^A$  est le ligand homotopique et multidentate représenté Figure 76. La *pseudo* symétrie  $D_3$  de l'assemblage observée à l'état solide est conservée en solution dans l'acétonitrile.

La synthèse de l'hélicate a ensuite été étendue à d'autres ions Ln(III) (Ln= La, Gd, Tb et Lu) et un complexe mixte  $[\text{EuTb}(\mathbf{L}^A)_3]^{6+}$  a été mis au point [40]. L'analyse des propriétés photophysiques de ce dernier a mis en évidence l'existence d'un transfert énergétique Tb(III)→Eu(III), probablement de type dipolaire. Les complexes restent stables en conditions anhydres, mais s'hydrolysent en présence de traces d'eau.

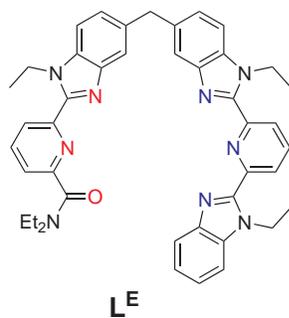
A partir de ces résultats très encourageants, la géométrie des ligands organiques a été modifiée pour préparer d'autres hélicates dimétalliques, plus stables et plus luminescents, avec par exemple le ligand  $\mathbf{L}^B$  [41], ou solubles dans l'eau avec les

ligands  $\mathbf{L}^C$  [205] ou  $\mathbf{L}^D$  [206].



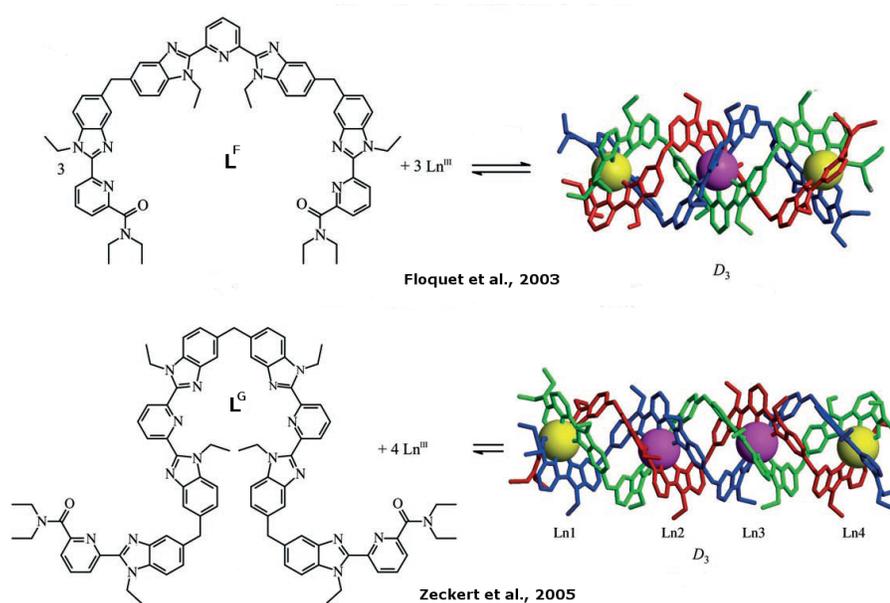
**Figure 76** – Ligands multidentés pour la mise au point d'hélicates homodinucléaires [40, 41, 205, 206].

Plus récemment, le ligand dissymétrique  $\mathbf{L}^E$  (Figure 77) a été synthétisé afin de favoriser la formation d'hélicates hétérodimétalliques  $[\text{LnLn}'(\mathbf{L}^E)_3]^{6+}$ . En effet, l'unité benzimidazole-pyridine-carboxamide a été choisie pour se complexer préférentiellement avec les petits ions  $\text{Ln}(\text{III})$  alors que l'unité azotée pyridine-bis(benzimidazole) préfère les cations plus gros. La validité de cette stratégie a été confirmée par l'isolation d'un monocristal d'un complexe mixte  $\text{Eu/La}$ . En solution, le pourcentage de complexe hétérométallique  $[\text{LnLn}'(\mathbf{L}^E)_3]^{6+}$  par rapport aux complexes homodimétalliques correspondant est d'autant plus grand que la différence de rayons ioniques entre  $\text{Ln}$  et  $\text{Ln}'$  est importante (90% de complexe hétérométallique est ainsi obtenu pour le complexe mixte  $\text{La/Lu}$ ) [207]. Cependant, la dissymétrisation du ligand résulte en la présence de deux isomères (Tête-Tête-Tête et Tête-Tête-Queue) en solution. Ceci limite grandement cette stratégie pour le développement précis de composés fonctionnels.



**Figure 77** – Ligand multidentate pour la mise au point d'hélicates hétérodinucléaires [207].

L'extension des ligands par incorporation de nouveaux segments tridentes a permis la formation d'hélicates de plus haute nucléarité (Figure 78).



**Figure 78** – Ligands multidentes pour la mise au point d'hélicates tri- [208] et tétranucléaires [209].

Aussi, le ligand  $L^F$  possédant trois unités tridentes a permis l'auto-assemblage

d'hélicates trinuécléaires  $[\text{Ln}_3(\mathbf{L}^F)_3]^{9+}$  stables en solution [208]. De même, l'extension du ligand  $\mathbf{L}^F$  en ligand  $\mathbf{L}^G$  par incorporation d'un nouveau segment tridente permet la formation du composé tétranuécléaire  $[\text{Eu}_4(\mathbf{L}^G)_4]^{12+}$  [209]. Ce dernier reste stable en solution à des concentrations millimolaires et a été isolé à l'état solide sous forme de triple-hélice linéaire (Figure 78).

Ces résultats montrent que la stratégie adoptée est parfaitement adaptée à la conception contrôlée d'hélicates polymétalliques et linéaires à base de Ln(III).

La mise au point d'hélicates hétérométalliques  $f-f'$  est plus difficile. De ce fait, la rationalisation des paramètres thermodynamiques régissant les assemblages est nécessaire.

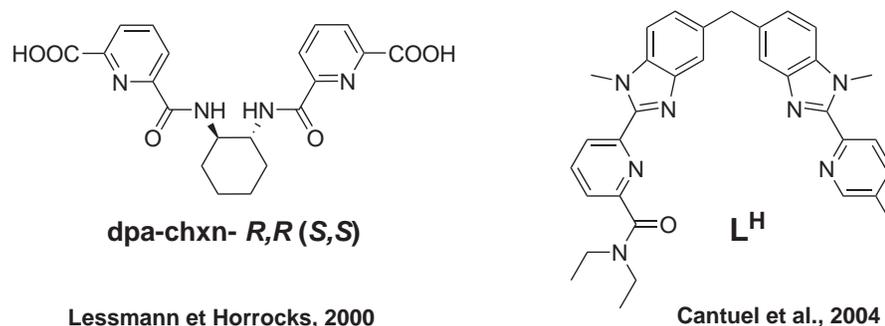
Un premier modèle thermodynamique, mis au point par Piguet et ses collaborateurs, a permis la modélisation satisfaisante des constantes de formation et de distribution des hélicates hétérotrimétalliques  $[\text{Ln}_x\text{Ln}'_{x-3}(\mathbf{L}^F)_3]^{9+}$  ( $x=0-3$ ) [210]. Par la suite, un modèle plus complet a permis de montrer que l'assemblage des hélicates bi- mais aussi trimétalliques était contrôlé par un processus de coopérativité négative. Les affinités pour chaque site de coordination ainsi que les répulsions intermétalliques sont très similaires au sein des différentes architectures et ne dépendent pas de l'ion Ln(III) utilisé [211]. Par conséquent, la formation sélective d'hélicates hétérométalliques  $f-f'$  reste difficile avec de tels systèmes.

Très récemment, le modèle a été étendu et réaffiné afin de prédire la stabilité de l'hélicates tétranuécléaire  $[\text{Eu}_4(\mathbf{L}^G)_4]^{12+}$  [212].

Nous avons vu en introduction que les complexes énantiomériquement purs à base de Ln(III) étaient relativement rares et concernaient presque exclusivement des composés mononucléaires. Cependant, deux exemples d'hélicates dinucléaires énantiopurs ont été récemment reportés. Lessmann et Horrocks ont montré que le ligand chiral dpa-chxn- $R,R$  (Figure 79) favorise l'assemblage des hélicates  $[\text{Ln}_2(\text{dpa-chxn-}R,R)_3]$  où les deux cations métalliques présentent la même chiralité (configurations

$\Delta\Delta$  ou  $\Lambda\Lambda$ ) [206]. Même si aucune structure cristallographique n'a été isolée, les études de dichroïsme circulaire ont confirmé la présence d'un seul énantiomère  $\Delta\Delta$  ou  $\Lambda\Lambda$  en solution.

Le deuxième hélicate dimétallique et énantiopur a été mis au point par le groupe de Piguet et concerne un complexe hétérométallique Cr/Ln. Dans ce complexe, le ligand utilisé est achiral (ligand  $\mathbf{L}^H$ , Figure 79), la chiralité ne provient donc que de l'hélicité de la structure. La synthèse est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, les énantiomères  $M$  et  $P$  et de la triple hélice  $[\text{Cr}(\mathbf{L}^H)_3]^{3+}$  sont séparés sur colonne. L'ajout d'un équivalent de  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  permet l'assemblage d'hélicates hétéronucléaires énantiomériquement purs  $M,M$ - ou  $P,P$ - $[\text{LnCr}(\mathbf{L}^H)_3]^{6+}$  [213]. Les études réalisées en solution sur les propriétés de dichroïsme circulaire de ces hélicates sont assez novatrices quant aux recherches effectuées sur les corrélations structure-spectre de luminescence polarisée.



**Figure 79** – Ligands utilisés pour la mise au point d'hélicates dinucléaires énantiomériquement pures [206, 213].

Les hélicates constituent des systèmes-modèles très puissants pour la mise au point contrôlée de complexes polymétalliques. Ce sont les systèmes les plus étudiés en solution. Ils ont ainsi permis une meilleure compréhension des processus d'auto-assemblage. Néanmoins, avec de tels systèmes, il semble difficile de pouvoir obtenir des assemblages de nucléarité supérieure à cinq.

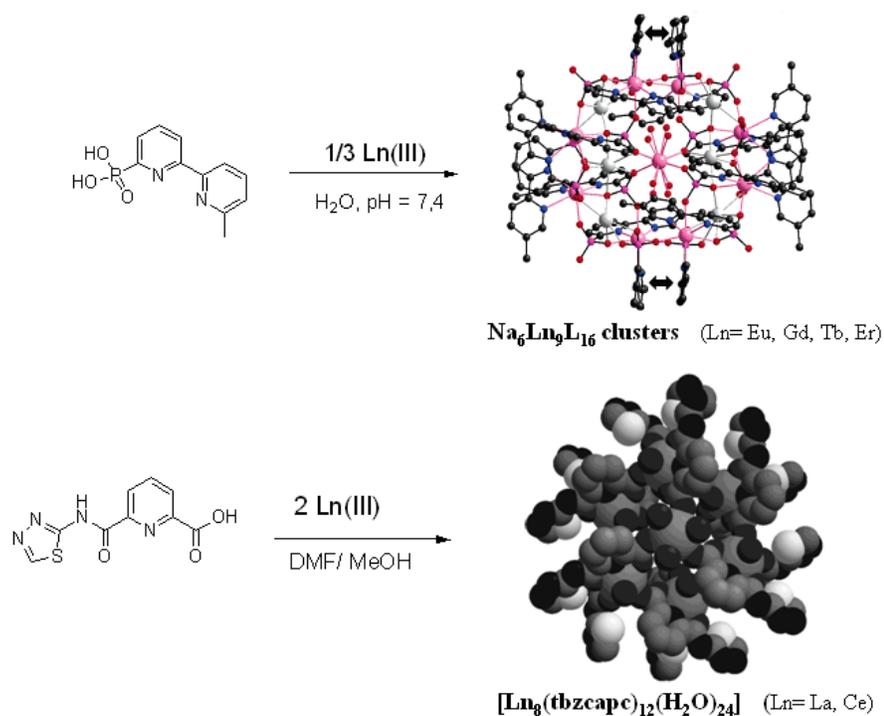
## Ligands à faible denticité

Des structures de plus haute nucléarité ont pu être récemment obtenues avec des ligands dissymétriques et de faible denticité laissant un (ou des) site(s) de coordination vacant(s) autour du centre métallique.

Ainsi, Comby *et al.* ont récemment reporté l'assemblage d'un cluster nonanucléaire ( $\text{Na}_6\text{Ln}_9\text{L}_{16}$ ) avec le ligand tridenté dérivé d'une bipyridine comportant un acide phosphonique [214] (Figure 80). Huit atomes de lanthanides et six atomes de sodium entourent un ion Ln(III) central, dont la sphère de coordination est complétée par quatre molécules d'eau et quatre oxygènes phosphonates. Le cluster est stabilisé par un réseau relativement complexe de groupements phosphonates pontants. De plus, les auteurs ont obtenu un cluster hétérométallique Eu/Yb présentant une émission duale centrée sur les deux ions Ln(III). En revanche, ils n'ont pas vérifié l'existence de l'assemblage en solution.

Un complexe octamérique  $[\text{Ln}_8(\text{tbzcapc})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]$  (Ln = La, Ce) a été récemment assemblé par un ligand tridenté carboxamido-picolinate [215]. Dans cette structure ellipsoïdale de symétrie  $C_3$ , six ions Ln(III) définissent le plan *quasi*-équatorial alors que deux autres ions sont en position axiale (Figure 80). Ici encore le groupement anionique du ligand joue un rôle primordial en connectant chaque ion Ln(III) à trois autres cations lanthanides.

Bien que le rôle important des cations métalliques centraux peut être anticipé dans les deux systèmes décrits ici, le manque d'information sur les structures en solution empêche une meilleure compréhension des processus d'assemblages.

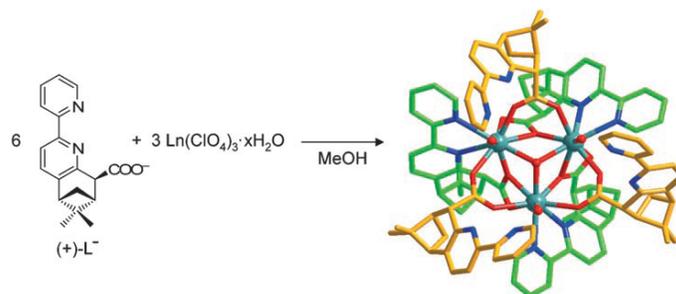


**Figure 80** – Composés polymétalliques obtenus avec les ligands tridentes acide 5'-méthyl-2,2'-bipyridyl-6-phosphonique [214] et tbzcapc [215].

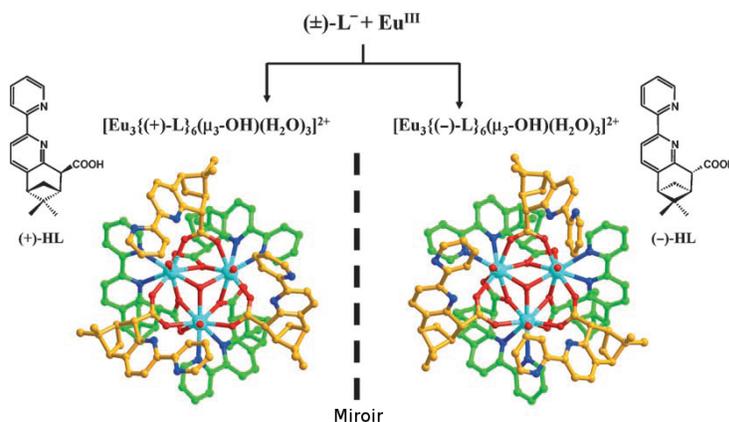
Notons qu'un autre exemple d'assemblage polymétallique à base de lanthanide a été récemment reporté avec un ligand tridente par le groupe de Mamula [216]. En effet, la réaction du ligand chiral (+)-**L**, dérivé de la pinene-bipyridine, avec les ions lanthanides résulte en la formation d'un complexe trinucéaire [Ln<sub>3</sub>((+)-**L**)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (Figure 81). Cet exemple est un peu à part car ici l'assemblage n'est pas contrôlé par le ligand mais par la formation d'une espèce hydroxo. Or nous avons vu que dans ces cas-là, les assemblages restent aléatoires et difficilement contrôlables. Néanmoins le ligand est très intéressant car il permet l'obtention de complexes énantiomériquement purs grâce au phénomène de reconnaissance chirale : la complexation du ligand sous forme racémique résulte en l'auto-assemblage de deux complexes énantiomères au sein desquels tous les ligands ont la même configuration (Figure 82).

Ces complexes constituent à ce jour les seuls composés trinucéaires énantiomé-

riquement purs à base de lanthanides (III).



**Figure 81** – Auto-assemblage des complexes trinucéaires  $[Ln_3((+)\text{-L})_6(\mu_3\text{-OH})(H_2O)_3]^{2+}$  [216].



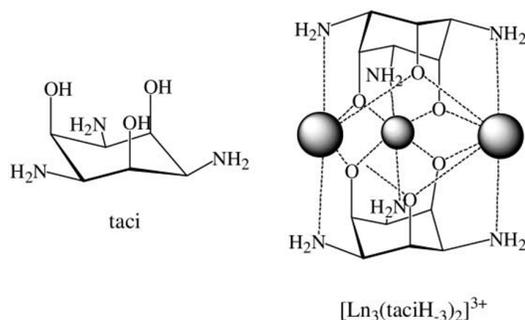
**Figure 82** – Représentation du processus de reconnaissance homochirale [216].

Les stratégies pour la conception de composés polymétalliques à base de Ln(III) sont nombreuses mais les études en solution de ces systèmes restent rares.

Nous avons vu que le groupe de Piguet a réalisé de nombreuses études thermodynamiques sur les hélicates polynucléaires.

Par ailleurs, Vottéro et Delangle ont largement étudié le système trinucéaire  $[Ln_3(\text{taci-3H})_2]^{3+}$  (Figure 83) en solution [217, 218, 219]. Les différentes analyses thermodynamiques et structurales ont permis de montrer que le structure obtenue

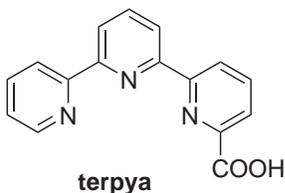
à l'état solide  $[\text{Ln}_3(\text{taci-3H})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  pour  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  et  $\text{Lu}$ , dans laquelle trois ions  $\text{Ln}(\text{III})$  octacoordinés sont pris en sandwich par deux ligands déprotonés taci-3H (Figure 83), était stable dans l'eau pour tous les ions lanthanides de la série.



**Figure 83** – Représentation du complexe trinuécléaire obtenu avec le ligand *taci*.

Ce complexe trinuécléaire ainsi que les hélicates linéaires constituent de très bons modèles thermodynamiques, cependant la sélectivité envers différents ions lanthanides est faible et la nucléarité des complexes reste limitée.

Au laboratoire, des assemblages homo- et hétérométalliques de plus grande nucléarité ont été obtenus avec le ligand tétradente terpyridinecarboxylate (**terpya**) (Figure 84) [119, 220], dont la formation a été suivie et caractérisée en solution.



**Figure 84** – Structure du ligand *terpya*.

Après avoir détaillé les assemblages obtenus avec le ligand **terpya**, nous présentons les ligands choisis et synthétisés au cours de ma thèse destinés à la mise au

point de nouveaux complexes polymétalliques discrets.

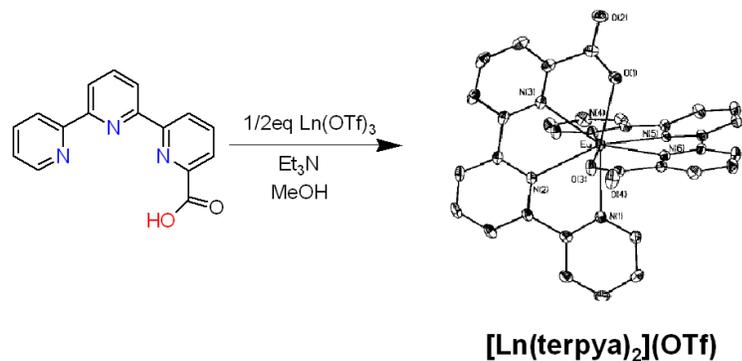


## Travaux antérieurs réalisés au laboratoire

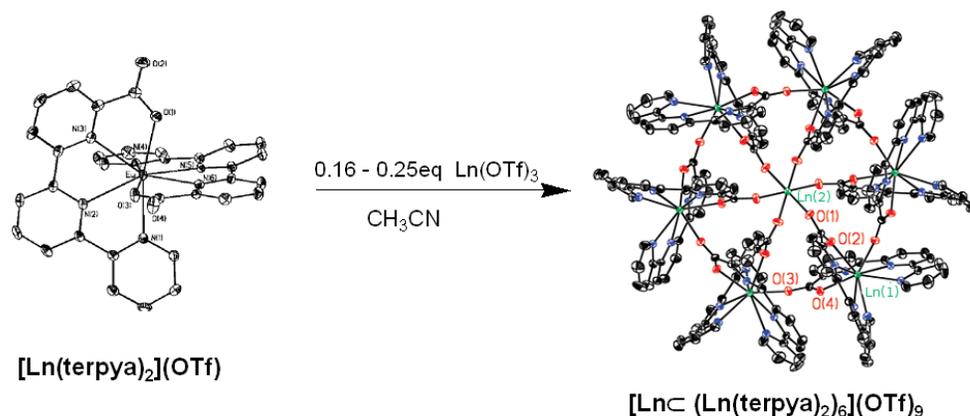
Le ligand tétradente et dissymétrique **terpya** (acide 6, 2' : 6', 2''-terpyridine-2-carboxylique) a été utilisé pour la mise au point d'assemblages polymétalliques discrets.

La réaction de 2 équivalents de ligand **terpya** avec 1 équivalent de sel  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$  et  $\text{Nd}$ ), en présence de triéthylamine conduit à la formation du complexe monomérique  $[\text{Ln}(\text{terpya})_2]^+$  (Figure 85), où le cation métallique a un nombre de coordination de 8. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe dans le méthanol est en accord avec la présence d'une seule espèce rigide de symétrie  $C_2$  (observation d'un seul système de 10 signaux de résonance). En revanche, le complexe n'est pas entièrement soluble dans l'acétonitrile.

L'addition d'un léger excès de  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  (0,16 - 0,25 éq.) à une suspension du complexe  $[\text{Ln}(\text{terpya})_2]^+$  dans l'acétonitrile résulte en la complète dissolution du composé et en l'isolation d'un complexe heptamérique  $[\text{Ln} \subset (\text{Ln}(\text{terpya})_2)_6](\text{OTf})_9$ . Les études par diffraction des rayons X ont montré qu'un cation central est encapsulé par un assemblage hexamérique cyclique constitué de six complexes  $\text{Ln}(\text{terpya})_2$  (Figure 86).



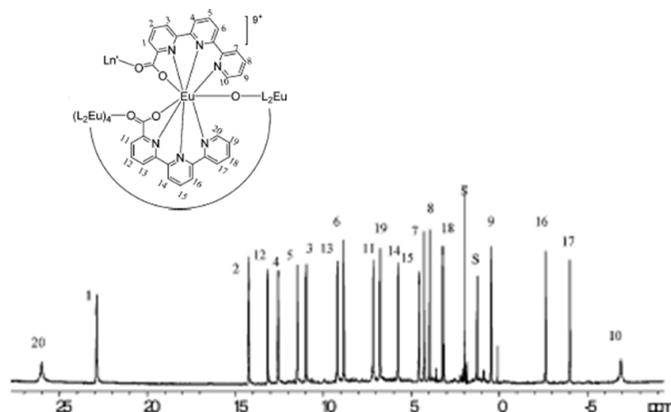
**Figure 85** – Formation du complexe monomérique  $[Ln(terpya)_2]^+$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb$  et  $Nd$ ).



**Figure 86** – Assemblage de la roue hexamérique de lanthanide  $[LnC(Ln(terpya)_2)_6](OTf)_9$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb$  et  $Nd$ ) avec le ligand *terpya* [119, 220].

Deux sites de coordination distincts sont donc présents au sein de cette structure. Le cation central (Ln(2)) présente un nombre de coordination de six, constitué par six atomes d'oxygène carboxylates de six ligands **terpya** différents. En revanche, les ions périphériques Ln(1) sont nonacoordinés. Leur sphère de coordination est constituée par les huit atomes donneurs des deux ligands **terpya** entourant le métal et par un atome d'oxygène carboxylate d'un ligand adjacent.

Ce complexe polymétallique reste rigide en solution dans l'acétonitrile. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe d'euprium dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  est montré Figure 87. Un seul ensemble de 20 signaux est observé, en accord avec la présence de deux ligands terpyridinecarboxylates non-équivalents.



**Figure 87** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{EuC}(\text{Eu}(\text{terpya})_2)_6](\text{OTf})_9$  en solution dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  anhydre (400 MHz, 298 K) [119].

En revanche, la dissolution du composé heptamérique dans le méthanol conduit à la rupture de la structure cyclique pour donner le seul complexe monométallique  $\text{Eu}(\text{terpya})_2$  [119].

Des études RMN similaires avec d'autres ions  $\text{Ln}(\text{III})$  ont montré que la nucléarité de l'assemblage était contrôlée par la taille du cation métallique. En effet, seuls les ions du milieu de la série (Tb, Gd, Eu) favorisent le seul assemblage de la roue hexamérique. En présence de gros cations (Nd, La), des espèces secondaires, probablement de nucléarités différentes, sont observées alors qu'avec les petits cations (Y, Yb, Lu), aucun assemblage n'est observé.

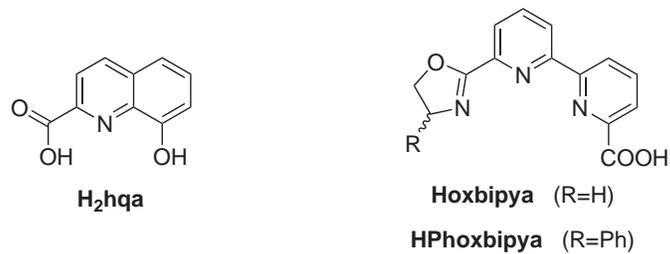
En effet, l'auto-assemblage de la roue nécessite la présence d'un site de coordination libre sur l'espèce monomérique  $[\text{Ln}(\text{terpya})_2]^+$  pour permettre la coordination d'un groupement carboxylate pontant. Or les derniers ions de la série sont trop petits pour favoriser cette coordination supplémentaire. Et les ions les plus gros s'accommodent de nombres de coordination plus grands, et de ce fait favorisent pro-

blement l'assemblage d'espèces de nucléarités différentes.

L'inclusion sélective d'ions lanthanides différents a permis l'obtention de roues hétérométalliques pures [220]. En effet, en conditions anhydres, l'addition d'un ion Ln(III) plus petit (et donc plus acide) au sein du complexe monomérique  $[\text{Eu}(\text{terpya})_2]^+$  permet la formation sélective d'espèces hétérométalliques  $[\text{Ln}'\subset(\text{Eu}(\text{terpya})_2)_6](\text{OTf})_9$  (Ln' = Er-Lu) stables en solution. Des résultats similaires ont été obtenus par addition d'un ion plus gros (Sm) ou de taille similaire (Tb) à l'ion Eu(III), mais les complexes formés évoluent avec le temps.

Toutes ces études ont ainsi permis de mettre en évidence que l'assemblage de la roue hexamérique avec le ligand **terpya** dépendait de nombreux paramètres et notamment de la taille du cation métallique et des conditions de synthèse utilisés. Afin de vérifier si de tels assemblages étaient possibles avec d'autres ligands et ainsi de comprendre l'influence des caractéristiques de ces derniers sur le composé final, nous nous sommes tournés vers l'étude de la complexation d'autres ligands dissymétriques et de faible denticité.

Ainsi, le premier ligand étudié est un ligand tridentate et dianionique (**H<sub>2</sub>hqa**) dérivé de l'hydroxyquinoléine (Figure 88). Nous voulions bénéficier de la double charge négative du ligand afin de stabiliser les complexes de lanthanides formés. Dans un deuxième temps, afin d'étudier l'influence de la basicité et de la géométrie du ligand, nous avons synthétisé deux ligands tétradentes dérivés de l'unité bipyridine et possédant un cycle oxazoline (Figure 88).



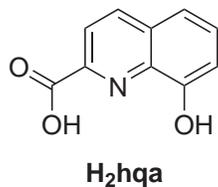
**Figure 88** – *Structure des ligands étudiés pour la mise au point d'assemblages polymétalliques.*



# Etudes du ligand tridentate et dissymétrique $H_2hqa$

## 3.1 Choix du ligand

Le composé commercial acide 8-hydroxyquinoléine-2-carboxylique ( $H_2hqa$ ) (Figure 89), possédant un groupement carboxylate donneur en position ortho de l'atome d'azote, nous a apparu très intéressant pour la mise au point de complexes polynucléaires à base de Ln(III) émettant dans le proche infrarouge.



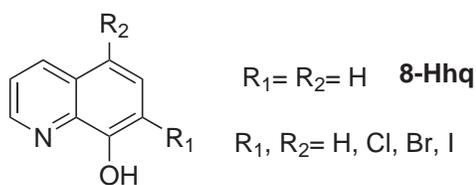
**Figure 89** – Acide 8-hydroxyquinoléine-2-carboxylique ( $H_2hqa$ ).

En effet, nous pensions que le caractère dianionique du ligand  $hqa^{2-}$  pouvait favoriser la formation de structures stables et originales avec les acides durs que sont les ions Ln(III). Par ailleurs, nous avons vu précédemment que différents assemblages polymétalliques ont été obtenus avec un ligand tridentate dérivé de la bipyridine [214] ou un ligand tridentate dianionique [215].

La complexation du ligand H<sub>2</sub>hq a été largement étudiée avec les métaux de transition, avec la publication de nombreuses structures cristallographiques (par exemple, d'un complexe de Ni(II) [221] ou d'un complexe de Cu(II) [222]) mais aucun assemblage à base de lanthanide(III) n'a été rapporté à ce jour.

### 3.1.1 L'unité 8-hydroxyquinoléine

Nous avons vu en introduction que l'unité 8-hydroxyquinoléine (Figure 90) est un chromophore de choix pour la sensibilisation des ions Nd(III), Yb(III) et Er(III).

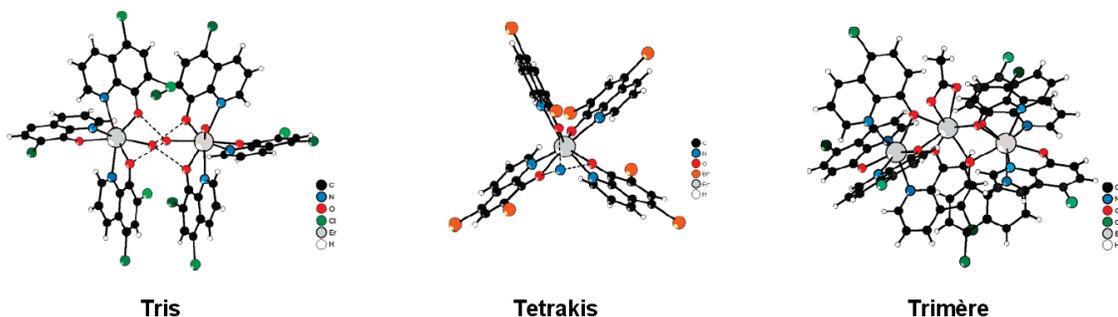


**Figure 90** – 8-hydroxyquinoléine (**8-hq**) et ses dérivés

Tout d'abord, son état triplet situé à basse énergie (17100 cm<sup>-1</sup>, 500-600 nm) est particulièrement adapté à la sensibilisation des ions émettant dans le proche infrarouge. Les premières applications de ce chromophore pour l'élaboration de dispositifs électroluminescents ont été reportées dès 1987 par Tang et Van Slyke qui ont incorporé le complexe [Al(**8-hq**)<sub>3</sub>] dans la couche émettrice de la première diode électroluminescente [103]. Dès lors, les complexes de lanthanides avec le ligand 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés ont été largement utilisés [223, 224, 225, 226]. Mais ce n'est que récemment que la complexité de la chimie de coordination de ce chromophore avec les Ln(III) a été réellement démontrée.

En effet, en 2004, Binnemans et ses collaborateurs ont mis en évidence l'existence de complexes de stoechiométries différentes en fonction des conditions expérimentales et du ligand utilisés [49]. Trois types de structures ont été majoritairement isolés (Figure 91) :

- le complexe 1 : 3  $\{[\text{Ln}(\mathbf{8-hq})_3(x\text{H}_2\text{O})]\}_2$  (**Tris**) pour lequel l'ion métallique est lié à trois ligands et un nombre variable de molécules d'eau formant des liaisons hydrogène avec une autre unité **Tris**
- le complexe 1 : 4  $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{8-hq})_4]$  ou  $(\text{NH}_4)[\text{Ln}(\mathbf{8-hq})_4]$  (**Tetrakis**) pour lequel l'ion Ln(III) est coordonné par quatre ligands
- le complexe trimérique 3 : 8  $[\text{Ln}_3(\mathbf{8-hq})_8(\text{CH}_3\text{COO})]$  (**Trimère**). Dans cette structure, les deux ions Ln(III) périphériques sont chacun liés à quatre ligands. Un troisième Ln(III) central est coordonné par les atomes d'oxygène des hydroxyquinoléines et par un ion acétate.

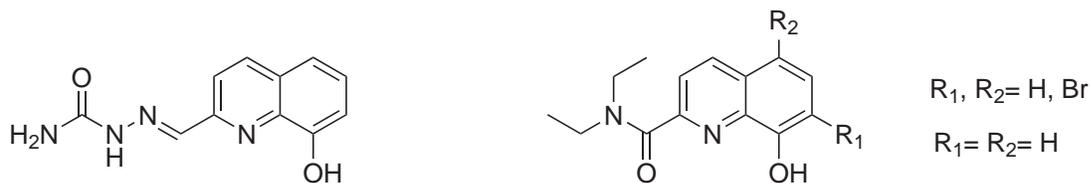


**Figure 91** – Trois types de structures obtenues pour les complexes de Ln(III) avec le ligand **8-hq** et ses dérivés halogénés [49].

Dans la plupart des cas, des mélanges des trois espèces ont été obtenus ce qui rend la corrélation entre les mesures de luminescence et la structure du complexe difficile. Le complexe **Trimère** ne peut être isolé de manière pure qu'avec le ligand **8-hq** non substitué et en absence de petits cations dans le milieu réactionnel. Le complexe d'yttrium ainsi préparé a pu être étudié par RMN, prouvant la présence de cette espèce trimérique en solution.

Un complexe très similaire d'ytterbium avait été isolé dès 1997 par Silina *et al.*  $[\text{Yb}_3(\mathbf{8-hq})_8(\text{CH}_3\text{COO})]$  [227]. Un quatrième type de structure  $[\text{Ln}_3(\mathbf{8-hq})_9]$ , a été obtenu plus récemment par les équipes de Deacon (Ln = Ho) [228] et Bongiovanni (Ln = Er) [229], montrant ainsi la chimie très versatile du ligand **8-hq**.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de la complexation des dérivés de l'unité 8-hydroxyquinoléine envers les ions lanthanides et éviter la coordination de molécules de solvants, Albrecht et ses collaborateurs ont étendu la coordination du ligand en incorporant divers groupements donneurs (Figure 92).



**Figure 92** – Ligands potentiellement tétradente et tridentes dérivés de l'unité 8-hydroxyquinoléine mis au point par Albrecht et al. [50, 230].

Dans un premier temps, le mode de coordination du ligand dérivé semicarbazone de la 8-hydroxyquinoléine-2-carbaldehyde a été étudié en solution et à l'état solide [230] : différentes structures ont pu être isolées, dépendamment de la taille du métal et des conditions de cristallisation, avec notamment deux structures dimériques  $\{[\text{LY}(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]\text{Cl}\}_2$  et  $\{[\text{LLa}(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]\text{NO}_3\}_2$ . Il est à noter que dans certaines structures, le groupement phénol de l'unité 8-hydroxyquinoléine reste protoné.

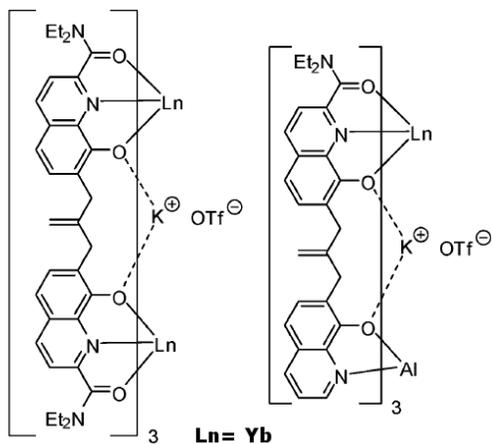
L'incorporation d'une fonction amide en position 2 du ligand **8-hq** a permis l'isolation des complexes monomériques  $3\text{L} : 1\text{Ln}$  de manière pure avec les trois ligands, sauf dans le cas du complexe d'erbium avec le ligand dibromé ( $R_1, R_2 = \text{Br}$ ) [50]. Du fait de la dissymétrie du ligand, les complexes  $3\text{L} : 1\text{M}$  peuvent présenter deux conformations différentes, liées à l'arrangement hélicoïdal des ligands autour du métal : conformations *syn* ou *anti*. Ainsi, la diffraction des rayons X a révélé que le complexe d'erbium avec le ligand **8-hq-amide** présente une conformation *syn* alors que le complexe d'ytterbium avec le ligand dibromé correspond à l'isomère *anti*.

Une étude en solution du complexe de lanthane avec le ligand dibromé est en accord avec la présence des deux isomères *syn* et *anti* dans des proportions 1 : 3 dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . De bons rendements quantiques ont été mesurés à l'état solide pour

les complexes avec les ions Yb(III), Nd(III) et Er(III). Notons que la disubstitution de l'unité 8-hydroxyquinoléine par des atomes de brome permettent l'augmentation des rendements quantiques à l'état solide d'un facteur 2,5-3.

### 3.1.2 Complexes polynucléaires avec l'unité 8-hydroxyquinoléine

Nous avons vu précédemment que plusieurs complexes trinucéaires ont été isolés avec le ligand **8-hq** bidente. Par ailleurs, le groupe d'Albrecht a utilisé à plusieurs reprises l'unité 8-hydroxyquinoléine pour la mise au point d'assemblages supramoléculaires avec des métaux de transition ou des métaux du groupe s [231, 232, 233]. Très récemment, le groupe a reporté la synthèse d'hélicates luminescents Yb/Yb et Yb/Al [234] dont la structure est présentée Figure 93. A l'état solide, le complexe hétéronucléaire Yb/Al présente un rendement quantique et un temps de vie ( $\phi = 1,17(3) \%$ ;  $\tau = 22,6(2) \mu\text{s}$ ) supérieurs à ceux obtenus pour le complexe homométallique Yb/Yb ( $\phi = 1,04(7) \%$ ;  $\tau = 18,8(1) \mu\text{s}$ ) où l'interaction intermétallique conduit à des désactivations non-radiatives.



**Figure 93** – Hélicates homo- et hétérodimétalliques luminescents [234].

Nous pouvons ainsi voir que la chimie de coordination des lanthanides avec les ligands dérivés de l'unité 8-hydroxyquinoléine est très riche bien que pas toujours très contrôlable. La possibilité d'améliorer la luminescence des ions émettant dans le

proche infrarouge en les incorporant dans des édifices polynucléaires nous a d'autant plus motivés pour essayer de mettre au point des assemblages avec le ligand tridenté  $H_2hqa$ .

## 3.2 Etude de la complexation des Ln(III) avec le ligand $H_2hqa$

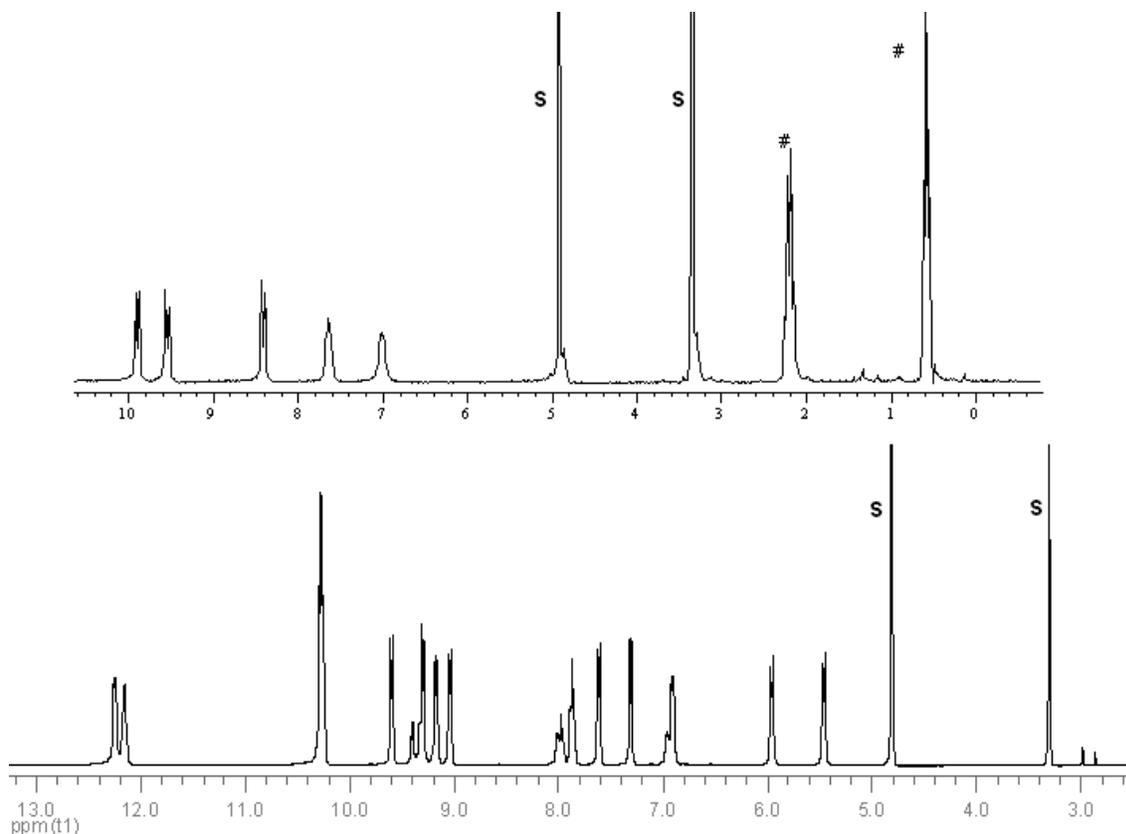
### 3.2.1 Etudes en solution

Dans un premier temps, la réaction du ligand  $H_2hqa$  avec différentes stoechiométries de sels de lanthanide  $Ln(OTf)_3$  ( $Ln = Eu, Nd, Yb, Er$ ), en présence de triéthylamine ou de KOH aqueux a été étudiée par RMN  $^1H$  à 25 ° C. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus avec l'ion Nd(III).

En présence de triéthylamine, avec une stoechiométrie de 3 ligands pour 1 métal, une seule espèce symétrique est observée par RMN du proton dans le méthanol et l'acétonitrile. Les cinq signaux indiquent la présence d'un complexe de symétrie  $C_3$  en solution (Figure 94). Une étude à l'état solide a montré la formation d'un complexe où les ligands  $H_2hqa$  ne sont pas entièrement déprotonés (Voir section 3.2.2).

Afin de favoriser la complète déprotonation des ligands, une solution aqueuse de KOH a été utilisée. L'utilisation de cette base avec le même rapport métal : ligand, conduit à la formation d'un complexe dont le spectre RMN  $^1H$  dans  $CD_3OD$  est plus compliqué : un ensemble majoritaire de 13 signaux, intégrant pour 15 protons, ainsi qu'un système minoritaire ( $\sim 12\%$ ) de 5 signaux sont observés (Figure 94).

Alors que le complexe formé en présence de triéthylamine est soluble dans le méthanol et l'acétonitrile, le composé formé en présence de KOH n'est soluble que dans les solvants protiques.



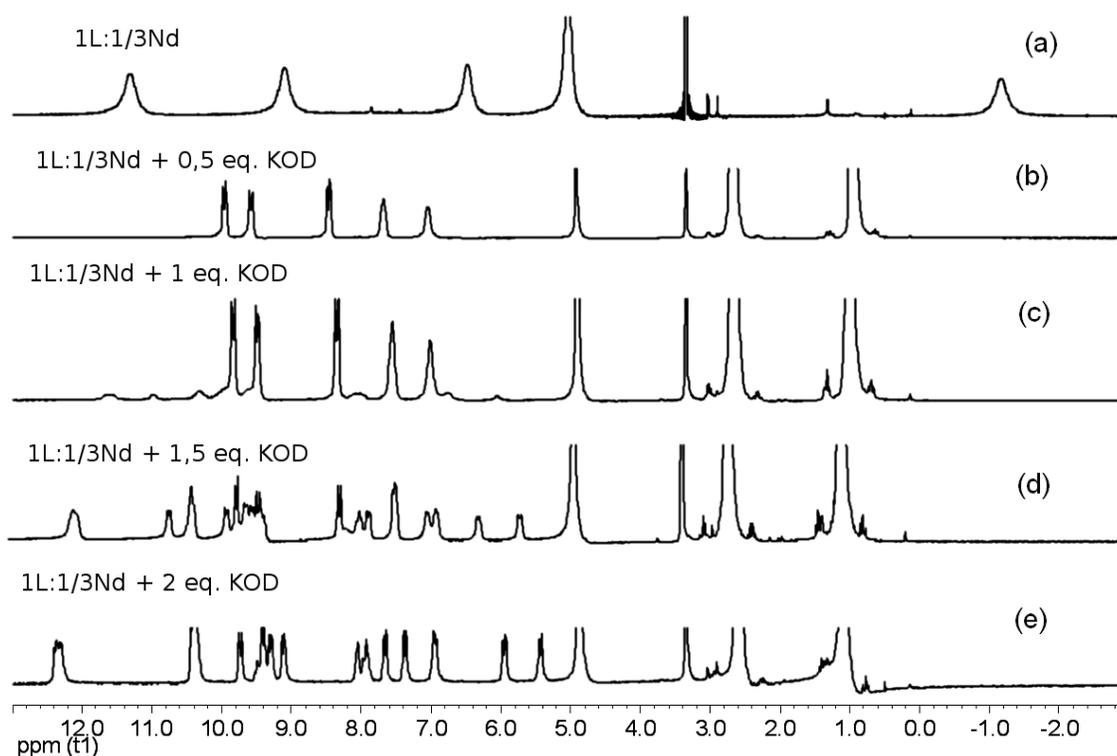
**Figure 94** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $3\text{L} : 1\text{Nd}$  obtenu en présence de triéthylamine (Haut) et de  $\text{KOH}$  (bas). Les symboles # et **S** correspondent aux signaux du triéthylammonium et des solvants, respectivement ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $400\text{MHz}$ ,  $298\text{K}$ ).

Afin de comprendre la formation de ces différents complexes, des dosages RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisés. Dans un premier temps, l'évolution de la complexation en fonction de la quantité de base utilisée a été suivie par RMN du proton dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Ainsi, des aliquots de solution de  $\text{KOD}$   $1\text{M}$  ont été successivement ajoutés au complexe en solution dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

La réaction du ligand  $\text{H}_2\text{hqa}$  avec  $1/3$  équivalent de  $\text{Nd}(\text{OTf})_3$  dans le méthanol résulte en la solubilisation partielle du ligand. Le spectre de la solution (Spectre (a), Figure 95) indique la présence d'un complexe symétrique. A partir de l'addition

de 0,5 équivalent de base par ligand, le complexe devient complètement soluble et son spectre RMN indique la présence d'une espèce de symétrie  $C_3$ , dont les signaux sont déplacés par rapport au complexe symétrique précédent (Spectre (b)). Après ajout de 1 et 1,5 équivalents de KOD/ligand (Spectres respectivement (c) et (d)), les signaux de ce complexe symétrique disparaissent peu à peu pour laisser place à des intermédiaires du complexe dissymétrique. L'addition de 2 équivalents de KOD par ligand est nécessaire à la formation du seul complexe dissymétrique (Spectre (e)). Le spectre RMN  $^1H$  reste alors identique même après l'ajout d'un large excès de base.



**Figure 95** – Spectres RMN  $^1H$  de l'ajout progressif de KOD dans la solution méthanolique du complexe 1Nd : 3hqa ( $CD_3OD$ , 400MHz, 298K).

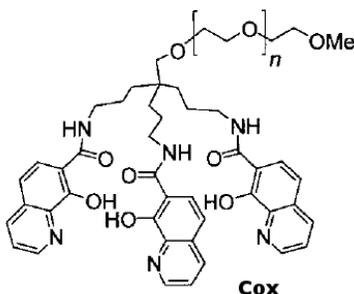
Afin de réaliser une étude plus précise en fonction du pH, le complexe 3L : 1Nd a été préparé dans l'eau et le pH de la solution obtenue a été ajusté par l'addition

de solution KOD 1M. L'évolution de la complexation du pD a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  dans le méthanol- $d_3$ . Cette étude a montré la présence d'un complexe symétrique pour des pD compris entre 7 et 9. A partir de pD= 10, le composé dissymétrique commence à se former. Pour une valeur de pD= 12, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe est identique à celui obtenu pour le complexe formé *in situ* dans le méthanol en présence de KOH. En revanche, pour des pD plus élevés, un précipité blanc correspondant au complexe hydroxo apparaît tandis que le spectre RMN de la solution surnageante montre la présence de ligand libre.

En présence d'une base faible ou en condition acide ou neutre, seule une espèce de symétrie  $C_3$  est observée en solution. En revanche, l'utilisation d'une base forte résulte en la formation d'un complexe dissymétrique.

Tous ces résultats indiquent que les différentes espèces observées en solution sont probablement liées aux états de protonation des ligands  $\text{H}_2\text{hqa}$ . En effet, les groupements phénols des unités hydroxyquinoléines présentent souvent de hautes valeurs de  $\text{p}K_a$ .

Par exemple, des études physico-chimiques effectuées sur le ligand tripode **Cox** (Figure 96) possédant trois unités 8-hydroxyquinoléines [235] ont mis en évidence l'existence de valeurs élevées, situées entre 6,80 et 10,38, pour les  $\text{p}K_a$  des groupements phénol.



**Figure 96** – Ligand **Cox** étudié par J.-L. Pierre et ses collaborateurs [235].

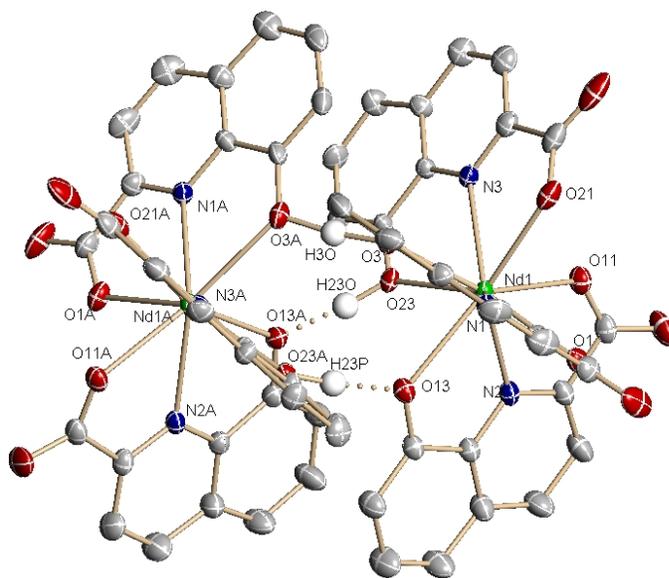
### 3.2.2 Complexe $\{[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2\}^{3-}$

#### Structure à l'état solide

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'isopropyléther dans la solution méthanolique du complexe 3L : 1Nd préparé en présence de triéthylamine.

L'étude par diffraction des rayons X a montré la présence d'un dimère centrosymétrique, cristallisant dans le groupe d'espace  $C_2/c$  et de formule  $\{[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2(\text{Et}_3\text{NH})_3\} \cdot \text{Et}_3\text{NHOTf}$  (**XIII**).

Au sein de la structure du complexe **XIII**, les atomes de néodyme sont non-coordinés par les trois atomes donneurs (les atomes d'azote et d'oxygène de l'unité hydroxyquinoléine et un atome d'oxygène carboxylate) de trois ligands différents. Ces derniers adoptent une conformation *syn* autour du centre métallique. La structure du dimère est représentée Figure 97.



**Figure 97** – Diagramme ORTEP de l'anion  $\{[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2\}^{3-}$  (**XIII**). Les labels A et P sont obtenus par inversion par rapport à l'axe  $C_2$ . Ellipsoïdes de probabilité à 30%.

Les groupements phénols des ligands ne sont pas entièrement déprotonés : trois atomes d'hydrogène sont partagés entre les six ligands. Les fortes liaisons hydrogène ainsi formées conduisent à la dimérisation du complexe où la distance Nd-Nd est de 5,793 Å. Les géométries des liaisons hydrogène sont reportées dans le Tableau 13.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(3O)...O(3A)	1,214(2)	1,214(2)	2,421(2)	171(9)
O(23)-H(23O)...O(13A)	1,00(6)	1,50(6)	2,494(4)	174(6)
O(23A)-H(23P)...O(13)	1,00(6)	1,50(6)	2,494(4)	174(6)

**Tableau 13** – Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogènes du complexe  $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2 (Et_3NH)_3\}$  (**XIII**) : A (accepteur), D (donneur). Les atomes équivalents A et P sont générés par inversion par rapport à l'axe  $C_2$ .

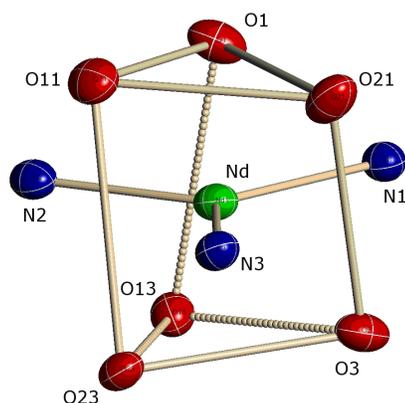
L'atome d'hydrogène (H(3O)) est situé sur l'axe cristallographique  $C_2$ , par conséquent, la liaison hydrogène O(3)-H(3O)...O(3A) est parfaitement symétrique. D'après la classification de Jeffrey, ces liaisons hydrogène ont une énergie proche d'une liaison covalente [236, 237]. Ce complexe dimérique présente probablement une stabilité non négligeable.

Le polyèdre de coordination de chaque atome de Nd(III) peut être décrit comme un prisme trigonal tricappé légèrement déformé (Figure 98). Une *pseudo* symétrie  $C_3$  est observée, dont l'axe passe au milieu des faces triangulaires et au niveau du centre métallique. La première face triangulaire est formée par les atomes d'oxygènes des groupements carboxylates et la deuxième par les trois oxygènes des hydroxyquinolines. Chaque face *pseudo* rectangulaire est cappée par un atome d'azote.

Les distances entre le centre métallique et les atomes d'oxygènes carboxylates (2,476(3) Å) sont plus courtes que les distances Nd- $O_{phenol}$  (2,535(3) Å), en accord avec une diminution de l'affinité du métal pour les oxygènes protonés.

Les distances Nd-L sont présentées Tableau 14.

L'analyse élémentaire du complexe isolé dans ces mêmes conditions n'a malheureusement pas donné de résultats satisfaisants probablement à cause de la présence de différentes espèces présentant différents états de protonation.



**Figure 98** – Polyèdre de coordination du complexe  $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]^{3/2-}\}_2$ .

Distances (Å)			
Nd-O(21)	2,459(3)	Nd-O(23)	2,595(2)
Nd-O(11)	2,481(3)	Nd-N(2)	2,570(3)
Nd-O(1)	2,489(3)	Nd-N(3)	2,592(3)
Nd-O(13)	2,499(3)	Nd-N(1)	2,603(3)
Nd-O(3)	2,510(3)		

**Tableau 14** – Distances (Å) des liaisons Nd-L au sein du complexe  $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2 (Et_3NH)_3\}$  (**XIII**).

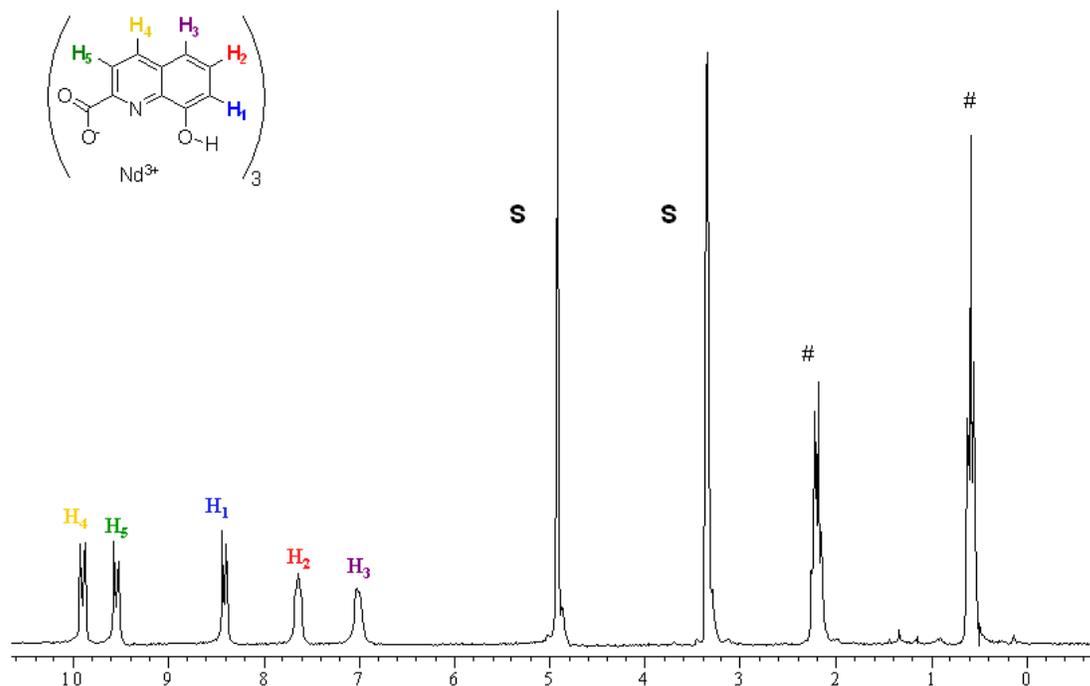
### Structure en solution

Le spectre RMN  $^1H$  du complexe **XIII** dans  $CD_3OD$  montre la présence d'une seule espèce de symétrie  $C_3$ . Plusieurs interprétations sont alors possibles :

- cette espèce symétrique correspond à l'échange rapide entre différents complexes monomériques présentant différents états de protonation
- la structure dimérique est conservée en solution

Plusieurs observations nous font pencher pour la deuxième interprétation. Tout d'abord, l'intégration des signaux correspondant aux protons du triéthylammonium est en accord avec la présence de trois contre-ions, comme dans le cas du complexe

dimérique. Par ailleurs, nous avons vu que ces liaisons avaient des énergies proches de liaisons covalentes. Les pics du complexe s'élargissent lorsque la température augmente (à partir de 40 ° C), indiquant la présence d'un processus dynamique qui pourrait être associé à la rupture de ces liaisons hydrogène.



**Figure 99** – Spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe tris- de néodyme avec le ligand H<sub>2</sub>hqa en présence de triéthylamine. Les symboles # représentent les signaux du triéthylammonium (CD<sub>3</sub>OD, 400MHz, 298K).

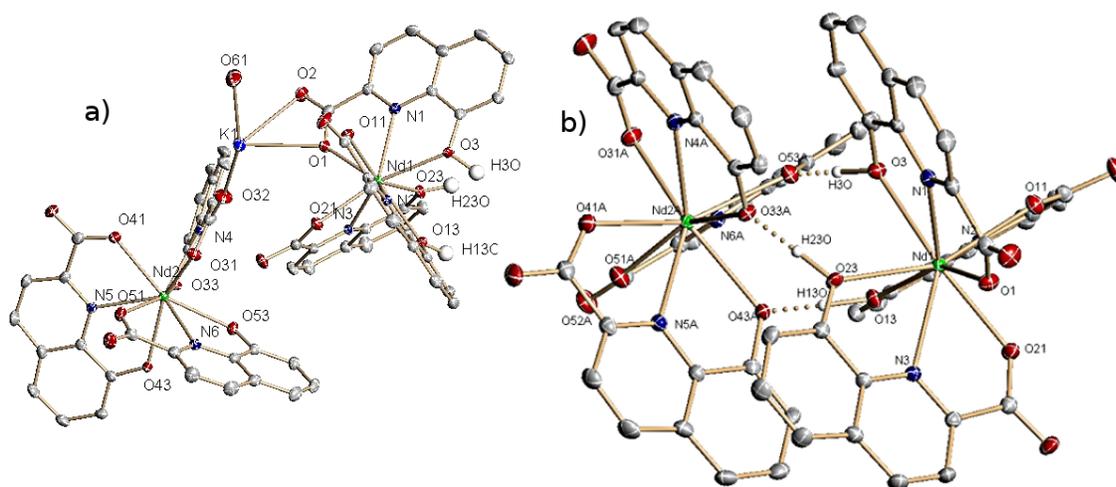
L'arrangement symétrique des ligands autour du métal observé à l'état solide est donc conservé en solution.

L'attribution des signaux a été obtenue à partir de l'interprétation des couplages scalaires (expérience 2D-COSY à 25 ° C).

La triéthylamine est sûrement une base trop faible pour favoriser la complète déprotonation des ligands H<sub>2</sub>hqa. De plus, la présence des fonctions carboxylates empêche probablement la déprotonation des fonctions phénols par l'ion Nd(III).

En essayant d'obtenir des monocristaux du complexe non symétrique observé en présence de KOH, un composé similaire à **XIII** a été obtenu par lente diffusion de KOH aqueux (3,1 éq.) dilué dans de l'acétonitrile dans la solution du complexe symétrique 3L : 1Nd dans l'acétonitrile.

L'étude par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu dans ces conditions a montré la présence d'un nouveau dimère de formule  $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2K(Et_3NH)_2\} \cdot 5H_2O$  (**XIV**) où les deux atomes de Nd sont séparés de 5,753 Å. Ici encore, les trois ligands présentent une conformation *syn* autour du centre métallique. Le complexe centrosymétrique cristallise dans le groupe monoclinique  $P2_1/n$ ; la structure est représentée Figure 100.



**Figure 100** – Diagrammes ORTEP du complexe  $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2K(Et_3NH)_2\}$  (**XIV**) : a) Unité asymétrique ; b) Représentation d'un des dimères formé par les ligand N1 N2 N3 avec les ligands N4A N5A et N6A. Ellipsoïdes de probabilité à 30%.

La structure est comparable à celle du dimère **XIII** : deux unités monomériques  $NdL_3$  sont pontés par des liaisons hydrogènes entre les atomes d'oxygène des fonctions phénols (O(23) et O(33), O(13) et O(43), O(3) et O(53)). Un atome de potassium et deux molécules de triéthylammonium contre-balancent la charge né-

gative du complexe.

De même que pour le complexe **XIII**, les liaisons hydrogènes sont très fortes (Tableau 15). Même si dans les trois cas la liaison hydrogène est plus courte d'un côté; le fait que les distances Nd-O<sub>phenol</sub> soient très similaires pour les 2 monomères (2,529(2) Å et 2,540(2) Å pour Nd(1) et Nd(2) respectivement) nous pousse à considérer que chaque proton est équitablement partagé entre les oxygènes des deux ligands.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(30)...O(53)#2	1,14(5)	1,31(5)	2,449(3)	176(4)
O(13)-H(130)...O(43)#2	1,10(4)	1,34(4)	2,437(3)	177(3)
O(23)-H(230)...O(33)#2	1,04(5)	1,40(5)	2,438(3)	176(4)

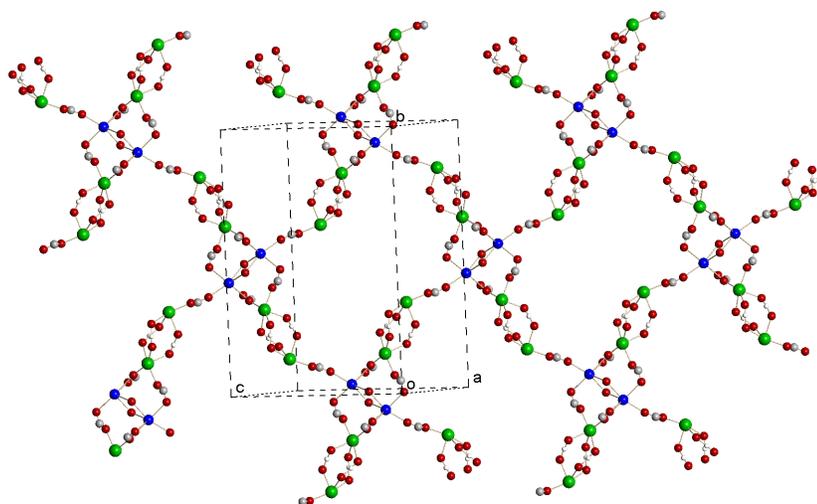
**Tableau 15** – Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogènes du complexe  $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2K(Et_3NH)_2\}$  (**XIV**) : A (accepteur), D (donneur). Les atomes équivalents #2 sont obtenus par l'opération de symétrie :  $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$ .

Les sphères de coordination des deux centres métalliques Nd(1) et Nd(2) sont identiques à celle du dimère **XIII** : les trois atomes donneurs de chaque ligand sont liés au métal. Les polyèdres de coordination trigonaux tricappés des deux ions métalliques sont légèrement moins distordus que dans le cas du premier dimère. Les angles formés par les deux plans définis par les faces trigonales sont plus faibles (1,81° et 1,57° pour Nd(1) et Nd(2), respectivement) que pour le dimère **XIII** (8,8°). En revanche, toutes les distances moyennes Nd-L sont très similaires (Tableau 16).

La structure globale correspond à un enchaînement de dimères de potassium entourés par quatre complexes dimériques de Nd(III), se propageant le long du plan cristallographique ( $a+c, b$ ) (Figure 101). Les ions potassium sont pontés entre eux par deux molécules d'eau et liés aux dimères de Nd(III) par liaisons avec les groupements carboxylates.

	Dimère XIII	Dimère XIV	
		Nd(1)	Nd(2)
Nd-O <sub>phenol</sub>	2,535(3)	2,529(2)	2,540(2)
Nd-O <sub>carboxylate</sub>	2,476(3)	2,471(2)	2,471(2)
Nd-N <sub>pyridinyl</sub>	2,588(3)	2,593(2)	2,580(2)

**Tableau 16** – Distances moyennes aux centres métalliques (Å) pour les complexes XIII et XIV



**Figure 101** – Diagramme ORTEP de l'enchaînement des complexes dimériques : atomes de potassium (bleu), de néodyme (vert), d'oxygène (rouge), de carbone carboxylates (gris) et d'hydrogène (blanc). Vue perpendiculaire au plan ( $a+c$ ,  $b$ ).

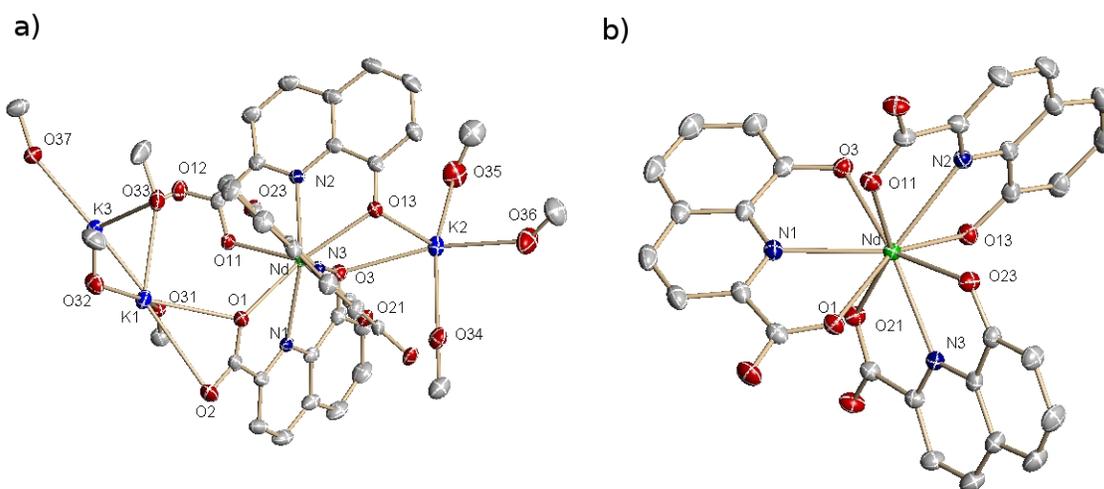
D'autres cristaux ont été obtenus dans ces conditions, leur mauvaise qualité cristalline ne nous a permis que de déterminer la maille monoclinique ( $a=18,22 \text{ \AA}$ ;  $b=20,63 \text{ \AA}$ ;  $c=20,187 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=90^\circ$ ;  $\beta=103,77^\circ$ ;  $\gamma=90^\circ$ ) différente des mailles précédemment obtenues. L'étude en solution par RMN  $^1\text{H}$  a montré la présence de l'espèce dissymétrique et le pic principal observé par spectrométrie de masse en mode positif correspond au complexe  $\{[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_4\}^+$  ( $m/z=860.0$ ).

### 3.2.3 Complexe $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$

#### Structure à l'état solide

Pour favoriser la formation de l'espèce dissymétrique, une synthèse du complexe  $\text{NdL}_3$  a été réalisée dans l'eau à pH 12, ajusté par ajout de solution  $\text{KOH}$  1M. Après évaporation à sec, le complexe est repris dans le méthanol. L'analyse élémentaire du solide microcristallin, obtenu par lente diffusion d'isopropyléther dans la solution précédente, est en accord avec la formation du complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$ .

Des monocristaux ont été obtenus dans ces mêmes conditions. L'analyse par diffraction des rayons X a montré la formation d'une structure centrosymétrique, cristallisant dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  et de formule  $\{[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3\} \cdot 8\text{MeOH}$  (**XV**). La structure est représentée Figure 102.



**Figure 102** – Diagrammes ORTEP du complexe  $\{[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3\} \cdot 8\text{MeOH}$  (**XV**) : a) Unité asymétrique ; b) Représentation du complexe sans les atomes de potassium. Ellipsoïdes de probabilité à 30%.

Dans cette structure, les trois ligands entièrement déprotonés  $\text{hqa}^{2-}$  sont tridentates, se coordonnant au centre métallique avec les deux atomes donneurs de l'unité hydroxyquinoléine et un atome d'oxygène carboxylate. Les atomes de néodyme pré-

sentent donc un nombre de coordination de 9 et la géométrie d'un prisme trigonal tricappé légèrement distordu.

Une des grandes différences par rapport aux structures précédentes (**XIII**) et (**XIV**) est que l'arrangement hélicoïdal des trois ligands autour du centre métallique présente une conformation *anti* : le ligand (O(23), O(21) et N(3)) est «retourné» par rapport aux deux autres. Ainsi, la première face triangulaire du prisme est formée par deux atomes d'oxygènes carboxylates (O(1) et O(11)) et un atome d'oxygène phénolate (O(23)), la seconde face par deux atomes d'oxygène phénolates (O(3) et O(13)) et un atome d'oxygène carboxylate (O(21)). L'angle formé par les deux faces triangulaires est relativement grand ( $6,9^\circ$ ).

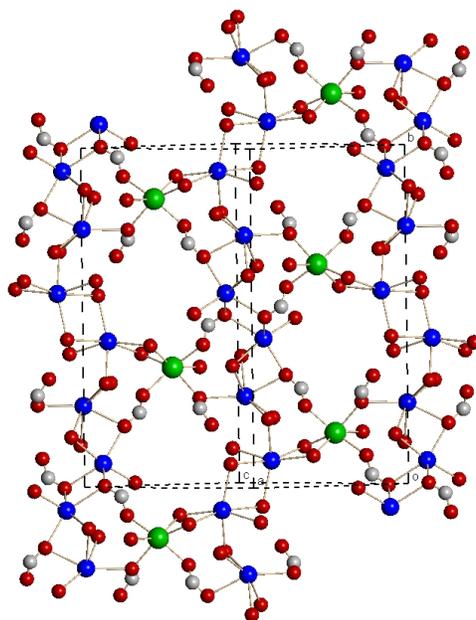
La distance entre les deux barycentres est légèrement plus courte que dans le cas des dimères **XIII**) et **XIV** ( $3,41 \text{ \AA}$  à comparer à  $3,47 \text{ \AA}$ ), en accord avec une augmentation de l'affinité du métal pour les oxygènes déprotonés.

En effet, si les distances moyennes M-N<sub>pyr</sub> sont identiques pour les structures dimériques et monomérique ( $2,587(3) \text{ \AA}$  et  $2,582(2) \text{ \AA}$ , respectivement), les distances M-O<sub>phenol</sub> sont plus courtes dans le monomère ( $2,490(1) \text{ \AA}$ ) au lieu de  $2,535(2) \text{ \AA}$ . Il en résulte une distance légèrement plus longue pour les atomes d'oxygènes carboxylates dans le monomère par rapport aux dimères ( $2,502(1) \text{ \AA}$  et  $2,473(3) \text{ \AA}$  respectivement). Ainsi, la différence d'affinité entre les atomes d'oxygène carboxylates et phénolates s'amenuise lorsque ces derniers sont déprotonés. Néanmoins, les distances Nd-O sont très proches dans les dimères et le monomère, indiquant que l'influence de la protonation partielle du ligand sur la force de la liaison Nd-O reste faible. Cela n'est pas très surprenant car, dans les deux cas, la charge positive du lanthanide est déjà équilibrée par les carboxylates. Les distances Nd-L pour le complexe **XV** sont présentées Tableau 17.

La déprotonation des trois ligands implique la présence de trois contre-ions potassium. La structure globale consiste ainsi en un enchaînement polymérique d'ions potassium et de complexes de néodyme, se propageant le long du plan ( $a+c$ ,  $b$ ) (Figure 103).

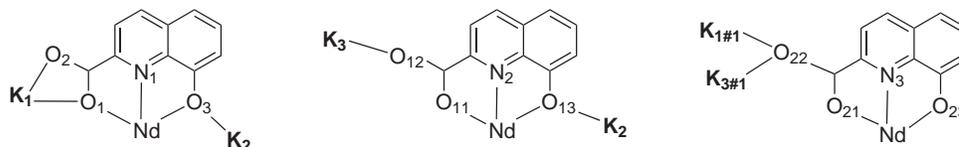
Distances ( $\text{\AA}$ )			
Nd-O(11)	2,470(1)	Nd-O(1)	2,546(1)
Nd-O(13)	2,478(1)	Nd-N(2)	2,5627(2)
Nd-O(23)	2,482(1)	Nd-N(3)	2,574(2)
Nd-O(21)	2,492(1)	Nd-N(1)	2,609(2)
Nd-O(3)	2,509(1)		

**Tableau 17** – Distances ( $\text{\AA}$ ) des liaisons Nd-L au sein du complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  (XV).



**Figure 103** – Diagramme ORTEP de l'enchaînement polymérique des atomes pour le complexe XV : atomes de potassium (bleu), de néodyme (vert), d'oxygène (rouge), de carbone carboxylates (gris). Vue perpendiculaire au plan  $(a+c, b)$ .

Dans cette structure polymérique, les monomères  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]$  sont liés entre eux par des ponts potassium, à travers des liaisons entre les atomes d'oxygène des ligands et les ions  $\text{K}^+$  représentées Figure 104.



**Figure 104** – Mode de coordination des trois ligands  $\text{hqa}^{2-}$  dans le complexe  $\{[\text{Nd}(\text{hqa})_3/\text{K}_3] \cdot 8\text{MeOH} (\mathbf{XV})$ .

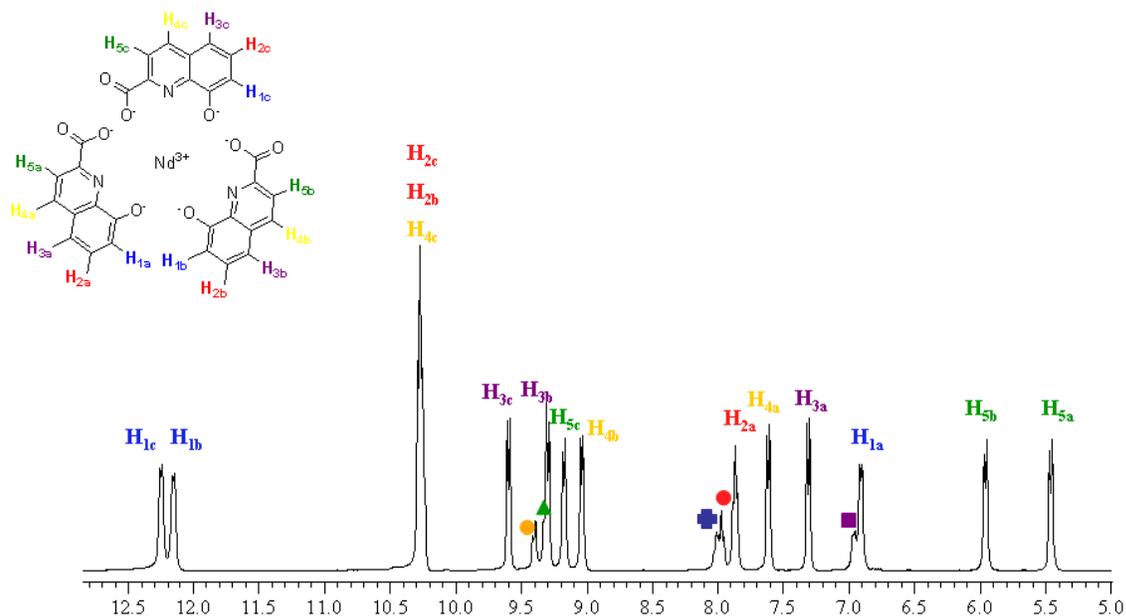
### Structure en solution

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe **XV**, réalisé dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  à  $25^\circ\text{C}$ , résulte en la formation d'une espèce majoritaire non symétrique (système de 13 signaux, intégrant pour 15 protons) et d'une espèce minoritaire ( $\sim 12\%$ ) de symétrie  $C_3$  (ensemble de 5 signaux) (Figure 105). Cette observation est en accord avec la présence des deux isomères *syn* et *anti* en solution.

L'attribution des signaux a été obtenue à partir de l'interprétation simultanée des couplages scalaires (expériences COSY) et de l'effet Overhauser (NOESY). Les treize résonances majoritaires sont attribuées à l'isomère *anti*, les cinq pics minoritaires correspondent à l'isomère *syn*.

La conformation *anti* du complexe  $\text{NdL}_3$  observée à l'état solide est donc majoritairement conservée en solution lorsque les trois ligands sont entièrement déprotonés.

L'expérience RMN 2D-NOESY a montré que les ligands des deux isomères s'échangeaient en solution. Lorsque la température varie de  $-40^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ , le spectre RMN  $^1\text{H}$  ne montre qu'un déplacement chimique attendu pour des espèces paramagnétiques. Au-delà de  $50^\circ\text{C}$ , les pics s'élargissent, indiquant la présence d'un échange rapide entre les deux espèces.

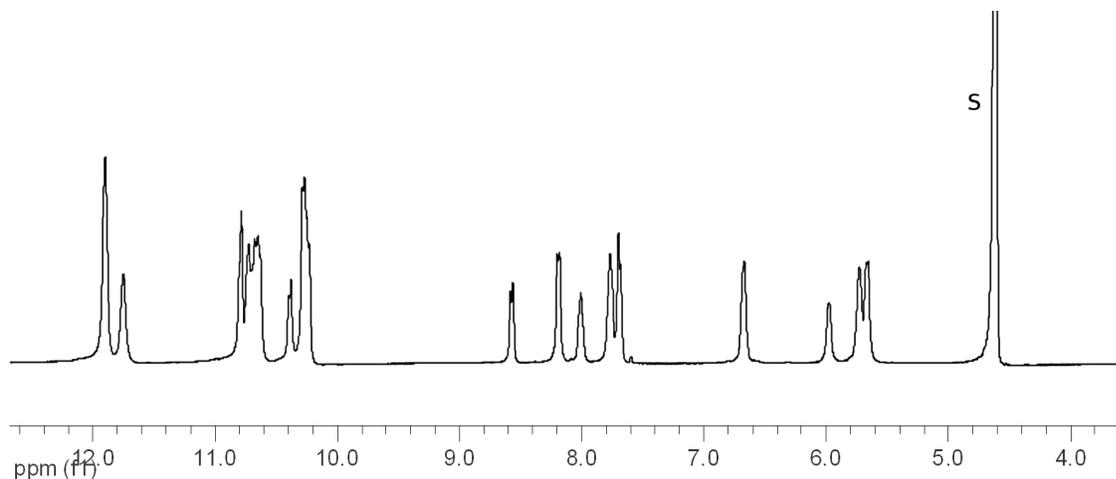


**Figure 105** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe tris- de néodyme avec le ligand  $\text{H}_2\text{hqa}$  en présence de KOD ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400MHz, 298K).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe dans l'eau à pD= 12 est très similaire au spectre observé dans le méthanol. A 25 °C, les signaux sont relativement larges, indiquant un échange rapide entre les deux isomères. En abaissant la température, les signaux s'affinent. Le spectre du complexe à 5 °C est présenté Figure 106. Le complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  est donc stable en solution aqueuse.

La présence de différents isomères en solution a été déjà observée par Albrecht et ses collaborateurs : les isomères *syn* et *anti* du complexe  $\text{LaL}_3$ , où L est le dérivé dibromé du ligand **8-hq-amide**, sont présents en proportion statistique dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  [50].

Ici, la proportion de l'isomère *anti* ( $\sim 88\%$ ) est plus élevée que la valeur prévue par le calcul statistique ( $\sim 75\%$ ), probablement à cause des fortes répulsions électrostatiques existant entre les trois ligands dianioniques  $\text{hqa}^{2-}$ . Lorsque les trois ligands  $\text{H}_2\text{hqa}$  sont entièrement déprotonés, l'isomère *anti* est donc nettement favorisé.



**Figure 106** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe tris- de néodyme avec le ligand  $\text{H}_2\text{hqa}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $pD= 12$ ,  $400\text{MHz}$ ,  $278\text{K}$ ).

### 3.2.4 Etudes de la formation d'assemblages

Nous avons ici suivi la même démarche qu'avec le ligand **terpya**, c'est-à-dire, nous avons étudié l'évolution de la complexation lorsqu'un excès de métal est ajouté aux complexes dimérique et monomérique en solution.

L'ajout d'un excès de  $\text{Nd}(\text{OTf})_3$  dans le complexe **XIII**, en solution dans l'acétonitrile, conduit très rapidement (à partir de 0,2 éq.) à la formation d'un précipité jaune. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la solution surnageante montre la présence, en plus du complexe symétrique largement majoritaire, d'une espèce non symétrique minoritaire. De nombreux essais ont été réalisés pour essayer de faire cristalliser cette dernière. Mais jusqu'à présent, aucun monocristal de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X n'a pu être isolé.

Le complexe **XV** n'est pas soluble dans l'acétonitrile. L'ajout d'un excès de métal ne permet pas de solubiliser le composé. Les différents essais de cristallisation des complexes  $1\text{Nd} : 2\text{L}$  et  $1\text{Nd} : 1\text{L}$  n'ont permis d'isoler que des composés non cristallins ou de trop mauvaise cristallinité pour être étudié par rayons X.

### 3.2.5 Propriétés photophysiques

Afin de mettre en évidence l'influence de l'état de protonation de l'unité hydroxyquinoléine sur les propriétés spectroscopiques de l'ion Nd(III), nous avons réalisé les mesures de luminescence des complexes dimérique  $[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2(\text{Et}_3\text{NH})_3$  et monomérique  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  à l'état solide et en solution.

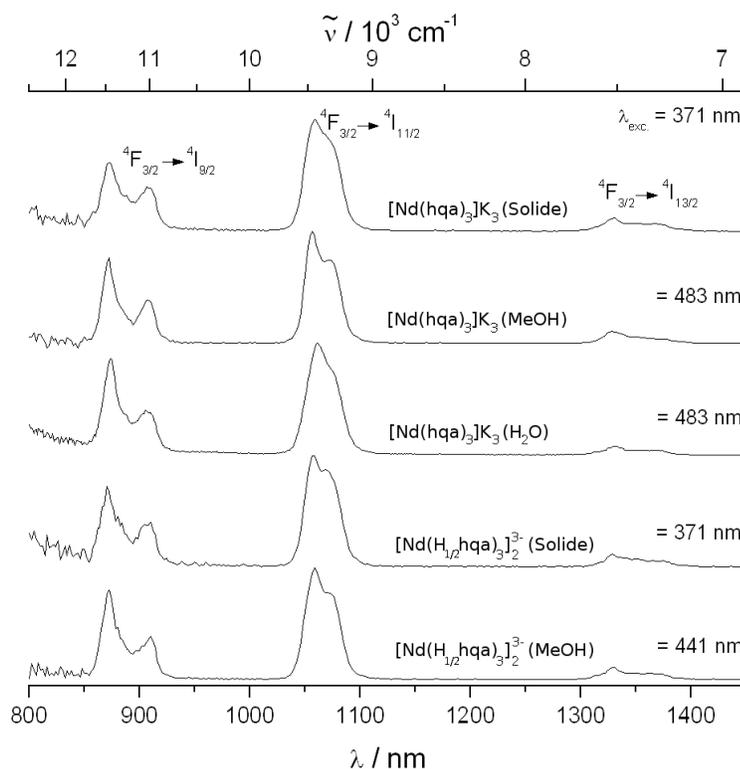
Les propriétés photophysiques du complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  ont été étudiées à l'état solide et en solution dans le méthanol et l'eau ; celles du complexe  $[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2(\text{Et}_3\text{NH})_3$  à l'état solide et dans le méthanol (le composé n'est pas soluble dans l'eau).

L'excitation large bande du ligand à 371 nm ( $26954 \text{ cm}^{-1}$ ) permet de sensibiliser efficacement le métal. Les spectres d'émission possèdent les transitions  $f-f$  caractéristiques des complexes de néodyme (Figure 107) : trois bandes d'émission, situées entre 845 et 1438 nm sont présentes. Les deux principales, situées entre 845 et 930 nm et entre 1020 et 1100 nm, avec un maximum à 1064 nm, sont respectivement attribuées aux transitions  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  et  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  ; une autre bande moins intense est également présente entre 1290 et 1438 nm et correspond à la transition  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ .

Les spectres d'émission et d'excitation des complexes restent identiques à l'état solide et en solution. Après excitation du ligand, une décroissance mono-exponentielle de la luminescence de l'état  $\text{Nd}({}^4\text{F}_{3/2})$  est observée. Les temps de vie ainsi associés ainsi que les rendements quantiques absolus sont reportés dans le Tableau 18.

Les rendements quantiques et les temps de vie restent très similaires pour les complexes de Nd(III) protonés et déprotonés, à la fois à l'état solide et en solution dans le méthanol. La présence d'oscillateurs O-H à proximité du métal n'a donc, ici, pas d'influence sur la luminescence de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$ , probablement à cause du fait que les liaisons O-H sont impliquées dans un réseau hydrogène. De ce fait, le «quenching» de la luminescence par désactivation est nettement limité.

L'arrangement différent des ligands autour du métal a peut-être aussi de l'influence sur le rendement quantique : la sensibilisation de la luminescence de l'ion Nd(III) serait peut-être plus efficace au sein de l'isomère *syn* par rapport à l'isomère *anti*.



**Figure 107** – Spectres d'émissions normalisés ( $\lambda_{exc} = 371\text{nm}$ ) des complexes de Nd à 295K à l'état solide. Haut : Complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  ; Bas : Complexe  $[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2(\text{Et}_3\text{NH})_3$ .

		$\lambda_{exc} : \lambda_{em}(\text{nm})$	$\phi_{tot}(\%)$	$\tau_{obs}(\mu\text{s})$
$[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$	Solide	371 : 1064	0,061(3)	0,312(1)
	MeOH	483 : 1064	0,031(2)	0,260(1)
	H <sub>2</sub> O	483 : 1064	-	0,127(1)
$[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2(\text{Et}_3\text{NH})_3$	Solide	371 : 1064	0,059(4)	0,356(1)
	MeOH	441 : 1064	0,035(1)	0,296(1)

**Tableau 18** – Temps de vie de luminescence et rendements quantiques des complexes  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  et  $[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2(\text{Et}_3\text{NH})_3$  à l'état solide et en solution.

Dans le méthanol, le rendement quantique des complexes est divisé par deux par rapport à l'état solide. Le rendement quantique du complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  dans l'eau devient trop faible pour être mesuré.

Les valeurs obtenues à l'état solide restent en-deçà de celles trouvées par Albrecht *et al.* avec le ligand 2-carboxamide-8-hydroxyquinoléine (Figure 92, page 176) ( $\phi_{tot}(\text{NdL}_3) = 0,14(2) \%$ ) [50].

En revanche, les valeurs des temps de vie à l'état solide sont très proches de celles obtenues par Albrecht et ses collaborateurs pour le complexe de Nd(III) : 0,39(1) $\mu\text{s}$ . De même, les temps de vie de luminescence dans le méthanol sont similaires à celui du complexe Nd-**TsoxMe** dans l'eau (0,25(3)  $\mu\text{s}$ ). Celui obtenu avec le complexe  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]^{3-}$  dans l'eau est le même que pour le composé Nd-**Tsox** (0,13(1)  $\mu\text{s}$ ) [48]. Ce résultat très intéressant confirme que le complexe reste majoritairement associé en solution aqueuse.

### 3.2.6 Conclusion

La complexation du ligand tridente et dissymétrique H<sub>2</sub>hqa avec l'ion Nd(III) n'a, jusqu'à présent, pas donné lieu à la formation d'assemblages de nucléarité supérieure à deux, mais nous a permis de caractériser et d'isoler deux isomères différents du complexe 3L : 1Nd.

La déprotonation partielle du ligand H<sub>2</sub>hqa résulte en la formation d'un complexe

dimérique et symétrique, stabilisé par un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires très fortes. En revanche, le ligand entièrement déprotoné  $\text{hqa}^{2-}$  favorise la formation du complexe monomérique de conformation *anti* à l'état solide et en solution, probablement à cause de la forte répulsion électrostatique existant entre les ligands dianioniques.

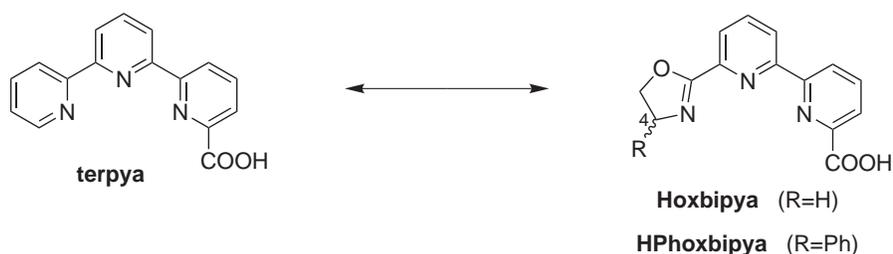
Une étude RMN  $^1\text{H}$  nous a permis de vérifier qu'il était possible de passer de l'isomère *syn*, préparé en présence de triéthylamine, au composé dissymétrique *anti*, en favorisant la déprotonation des groupements phénols des ligands  $\text{H}_2\text{hqa}$ , par ajout de KOH.

Les complexes dimérique et monomérique présentent des propriétés de luminescence et de stabilité très similaires, malgré l'arrangement différent des ligands autour du métal et malgré la protonation partielle du ligand  $\text{Hhqa}^-$  dans le dimère.

Afin de favoriser la formation d'assemblages polynucléaires, nous nous sommes tournés vers la synthèse de deux ligands dissymétriques et tétradentes dont la géométrie et l'électronégativité diffèrent plus légèrement du ligand terpyridine acide que le ligand  $\text{H}_2\text{hqa}$ .

## Assemblages avec des nouveaux ligands tétradentes et dissymétriques

Nous avons vu que le processus d'auto-assemblage des roues hexamériques avec le ligand **terpya** dépendait très fortement de la taille de l'ion Ln(III) utilisé. Afin de comprendre l'influence du ligand, et notamment sa basicité et sa géométrie, nous avons envisagé la synthèse de deux nouveaux ligands **Hoxbipyra** et **HPhoxbipyra**, dont la structure diffère plus subtilement du ligand **terpya**. Un groupement pyridine du motif terpyridine a été remplacé par un cycle oxazoline (Figure 108).



**Figure 108** – Ligands tétradentes et dissymétriques pour la mise au point d'assemblages supramoléculaires

Le premier ligand, l'acide 6'-(oxazolin-2-yl)-2, 2'-bipyridine-6-carboxylique, (**Hoxbipyra**), ne possède pas de substituants sur le cycle oxazoline, alors que le second,

l'acide 6'-(4-phényloxazolin-2-yl)-2, 2'-bipyridine-6-carboxylique (**HPhoxbipya**) possède un atome de carbone asymétrique en position 4 du cycle oxazoline, portant un groupement phényle (Figure 108). Ce dernier nous paraissait présenter le moins de gêne stérique vis-à-vis de la formation du complexe (2L : 1M) par rapport aux autres substituants possibles du cycle oxazoline (Me, *t*-Bu, *i*-Pr ou *i*-Bu).

## 4.1 Choix de l'oxazoline

Etudié dès les années 80 par le groupe d'Evans, l'hétérocycle oxazoline (4,5-dihydrooxazole), synthétisé par condensation d'un amino alcool sur un acide carboxylique (Figure 109), a donné naissance à une très grande variété de ligands chiraux grâce, notamment, au vaste choix d'amino alcools énantiomériquement purs disponibles.

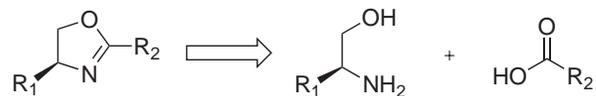
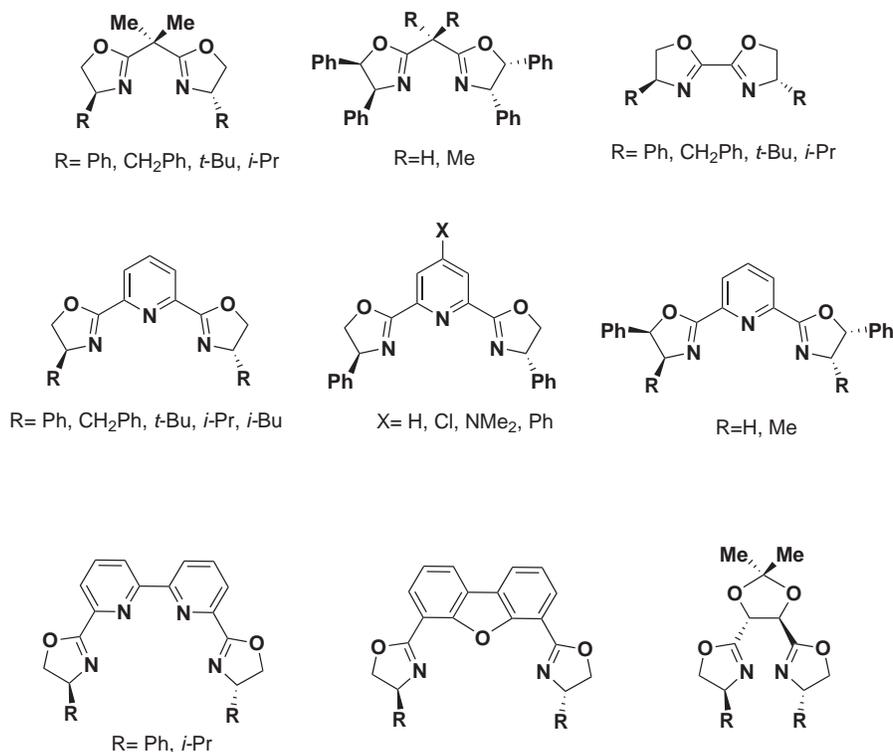


Figure 109 – Rétrosynthèse du cycle oxazolinique

La complexation de ces ligands avec les métaux *d* [238, 239] ou les ions lanthanides [75, 76] a permis la mise au point de catalyseurs pour de nombreuses transformations énantiosélectives. Les ligands bis(oxazoline) de symétrie  $C_2$  (Figure 110) sont les plus communément employés.

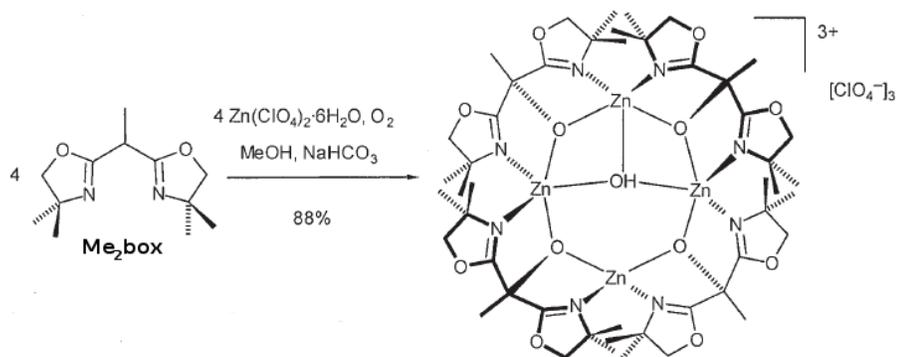
Les ligands dérivés de la pyridine- ou de la bipyridine-bis(oxazoline) sont mieux adaptés aux ions Ln(III) du fait de leur denticité plus élevée [11]. Les complexes dérivés sont généralement des complexes monomériques de stoechiométrie 1L : 1Ln, voire 2L : 1Ln [240].



**Figure 110** – Exemples de ligands bis(oxazoline) de symétrie  $C_2$  utilisés pour la catalyse de synthèse asymétrique.

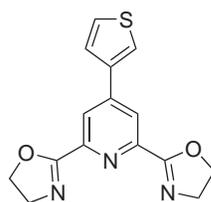
Très récemment, Bellemin et ses collaborateurs ont obtenu un complexe tétra-nucléaire de zinc par oxygénation contrôlée du ligand bisoxazoline **Me<sub>2</sub>box** (Figure 111) [241]. Ce complexe hydroxo présente une activité catalytique pour l'hydrolyse des fonctions phosphates et la présence du ligand chiral **Me<sub>2</sub>box** permet d'envisager des propriétés catalytiques énantiosélectives. Par ailleurs, le groupement -OH peut être enlevé de manière réversible pour donner un complexe cationique qui présente une cavité en son centre. Cette dernière peut être envisagée en tant que «nid» moléculaire pour des espèces chargées négativement.

Cet exemple montre une fois de plus la chimie très riche des assemblages poly-métalliques.



**Figure 111** – Synthèse du complexe tétranucléaire  $\{(\text{Me}_2\text{box})\text{O}\}_4\text{Zn}_4(\text{OH})\} [241]$ .

Aucun assemblage à base de Ln(III) n'a encore été reporté avec des ligands dérivés de l'oxazoline. Jusqu'à très récemment, ces ligands n'étaient étudiés que pour leur caractère chiral. Cependant, au cours de ce travail de thèse, le groupe d'Ana de Bettencourt a montré qu'un ligand dérivé de la pyridine-bis(oxazoline) pouvait jouer le rôle de sensibilisateur très efficace de la luminescence des lanthanides et notamment de l'euprium [242]. En effet, le complexe (3L : 1Eu) avec (L= 4-thiophène-3-yl-pyridine-2,6-bis(oxazoline), Figure 112) présente un rendement quantique de 76% et un temps de vie de luminescence de 2 ms dans l'acétonitrile. Ces valeurs se trouvent être parmi les meilleures en solution.



**Figure 112** – Structure du ligand 4-thiophène-3-yl-pyridine-2,6-bis(oxazoline).

Notre choix des ligands **HPhoxbipy** et **Hoxbipy** a été motivé par la volonté d'étudier l'influence :

- du cycle oxazoline sur les capacités de formation d'assemblages avec les ions

lanthanides

- de l'encombrement stérique du substituant phényle sur la complexation du ligand **HPhoxbipyra**.
- de l'oxazoline sur les propriétés de luminescence des ions Ln(III)

Par ailleurs, l'introduction d'un carbone asymétrique sur le ligand **HPhoxbipyra**, nous permettrait, en cas de formation d'assemblage, de favoriser une chiralité par rapport à une autre.

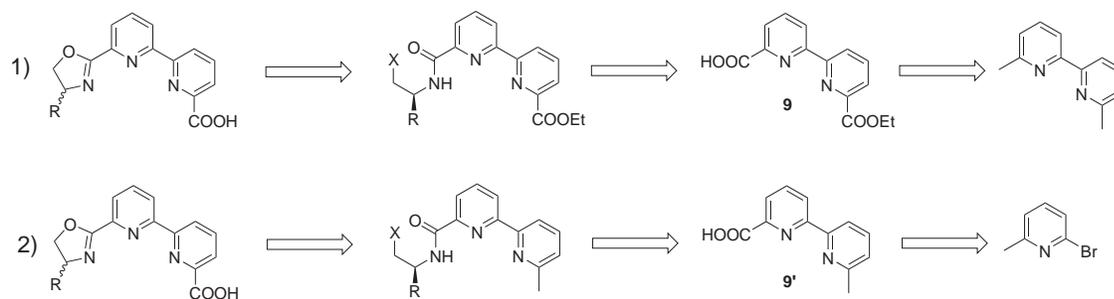
Nous avons vu en introduction que le contrôle de la chiralité des complexes métalliques ou des assemblages supramoléculaires continue d'être un domaine de recherche fascinant [173, 176]. Or, les faibles préférences stéréochimiques des ions Ln(III) rendent la mise au point de complexes polymétalliques énantiomériquement purs relativement difficile. De ce fait, seuls trois exemples d'architectures polymétalliques énantiopures à base de Ln(III) ont été reportés à ce jour [206, 213, 216].

Ainsi, après description des différentes voies de synthèse organique des ligands **Hoxbipyra** et **HPhoxbipyra**, nous verrons les études en solution et à l'état solide des complexes obtenus avec les ions Ln(III).

## 4.2 Etude des différentes voies de synthèse des ligands **HPhoxbipyra** et **Hoxbipyra**

Une des étapes clé de la synthèse des ligands **Hoxbipyra** et **HPhoxbipyra** est la dissymétrisation de la bipyridine afin d'incorporer, d'un côté le groupement carboxylate et de l'autre, le cycle oxazoline. Deux voies de synthèse ont été étudiées, elles sont présentées Figure 113.

Pour la première voie de synthèse, la dissymétrisation de la bipyridine est réalisée lors de l'étape de monosaponification de la diéthyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate. La bipyridine dissymétrique (**9**) ainsi obtenue possède un groupement carboxylate et un groupement ester éthylique en position 6 et 6', respectivement. Le cycle oxazo-



**Figure 113** – Différentes voies de synthèse des ligands *oxbipyra* ( $R=H$ ) et *HPhoxbipyra* ( $R=Ph$ ).

line est alors obtenu par condensation de l'amino-alcool correspondant avec l'acide carboxylique, suivie d'une cyclisation. La saponification de l'ester à la dernière étape permet l'obtention du motif carboxylate des ligands finaux.

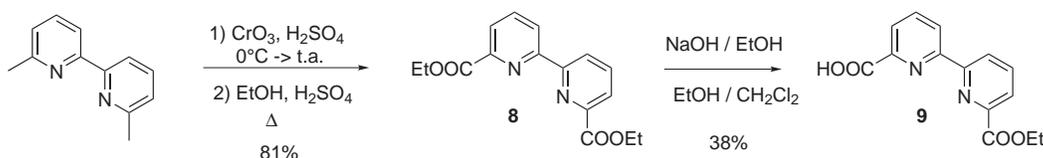
La seconde voie de synthèse sous-tend la formation de la bipyridine (**9'**) comportant une unité carboxylate et un groupement méthyle en position  $\alpha$  des azotes pyridiniques. Le motif oxazoline est obtenu de la même façon que dans la première voie de synthèse alors que le groupement carboxylate final est formé par oxydation du groupement méthyle.

#### 4.2.1 Première voie de synthèse

Pour cette voie de synthèse, la bipyridine dissymétrique est l'acide 6'-éthylcarboxy-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9**) obtenu par monosaponification de la bipyridine diester (**8**) par l'ajout contrôlé de 1 équivalent de base. De nombreux essais de monosaponification ont été réalisés afin d'augmenter le rendement de cette étape. Ainsi, l'influence de la nature de la base (KOH, NaOH, LiOH), de même que celle des solvants (THF, mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ ) et de la température (reflux,  $25^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) ont été étudiés, ainsi que l'influence de l'agitation du milieu réactionnel [243, 244, 245, 246, 247]. Une réaction enzymatique avec la «pig liver esterase» (PLE) a été testée, comme décrite par Ager et Prakash qui obtiennent la pyridine monoacide monoester avec un rendement de 86% [248]. Les faibles rendements ob-

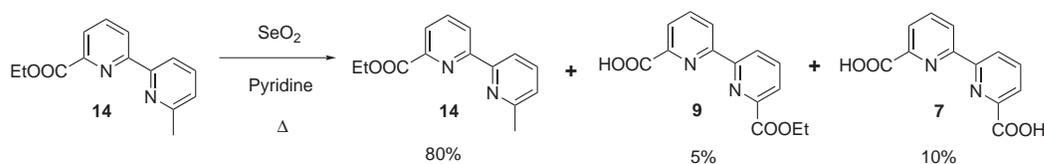
tenus (de 10 à 20%) peuvent être en partie expliqués par la co-précipitation d'un gel insoluble, probablement polymérique, avec le produit désiré (**9**), rendant très difficile l'extraction de ce dernier.

De tous ces essais, les meilleures conditions de monosaponification se sont trouvées être les suivantes : la bipyridine diester (**8**), en solution dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ , est monosaponifiée par l'ajout goutte à goutte de 1 équivalent de  $\text{NaOH}$  en solution dans  $\text{EtOH}$ , sous agitation vigoureuse. Après filtration et extraction du produit de départ restant ( $\sim 25\%$ ) par du chloroforme, le monoester précipite à froid dans la phase aqueuse. Après plusieurs filtrations, le produit désiré (**9**) est obtenu avec un rendement de 38% (Figure 114).



**Figure 114** – Synthèse de l'acide 6'-éthylcarboxy-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9**).

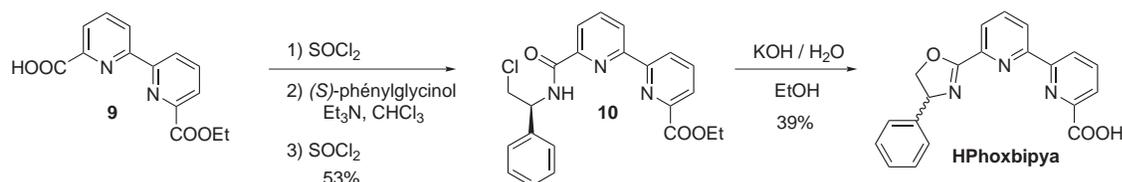
Par ailleurs, l'oxydation du groupement méthyle de la bipyridine (**14**) a été envisagée et testée. Le problème étant, ici, de ne pas hydrolyser la fonction ester. Toutes les conditions en milieux aqueux et acide ou basique forts sont donc à écarter. Ainsi, un premier essai avec  $\text{SeO}_2$  dans la pyridine [66] a été effectué pour donner un mélange constitué du produit de départ (**14**), du monoacide (**9**) désiré et de la bipyridine diacide (**7**) (Figure 115); cette dernière étant formée par l'hydrolyse de la fonction ester par l'eau libérée lors de la réduction de l'oxyde de sélénium. Le rendement d'obtention du produit (**9**) désiré s'étant trouvé nettement plus faible ( $\sim 5\%$ ) que pour la monosaponification, l'optimisation de cette étape n'a pas été envisagée.



**Figure 115** – Autre essai de synthèse de l'acide 6'-éthylcarboxy-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9**).

Pour la suite de la synthèse des deux ligands, nous nous sommes inspirés de la procédure décrite par Nishiyama *et al.* pour la synthèse de la bis(oxazoliny)l)bipyridine chirale (*bipymox*-(*S,S*)-*ip*) [249].

Ainsi, au départ de l'acide 6'-éthylcarboxy-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9**) (Figure 116), le groupement carboxylate est, en premier lieu, converti en chlorure d'acyle par réaction avec  $\text{SOCl}_2$ . La condensation de ce dernier avec le (*S*)-phénylglycinol en présence d'un excès de triéthylamine permet la formation de l'hydroxy-amide correspondant. Ce dernier est alors transformé en amido-chlorure (**10**) par traitement «one pot» avec  $\text{SOCl}_2$ . Le rendement de ces trois étapes est de 53%. La cyclisation ainsi que la saponification de la fonction ester sont réalisées en milieu basique par traitement du composé (**10**) avec 3 équivalents de KOH aqueux 1M, à température ambiante. Le ligand HPhoxbipyra est alors obtenu par cristallisation dans l'eau à pH= 3, avec un rendement de 39% sur l'étape finale.



**Figure 116** – Première voie de synthèse du ligand **HPhoxbipyra**.

Ainsi, dans un premier temps, le ligand **HPhoxbipyra** a été obtenu avec un rendement global de 6,4% sur les 7 étapes. La mesure du pouvoir rotatoire ( $\alpha_D$ ) du ligand en solution dans le DMSO nous permet de vérifier que le ligand n'est pas sous

forme racémique. En revanche, nous ne savons pas si l'excès énantiomérique est élevé (possibilité d'épimérisation avec KOH lors de l'étape de cyclisation/saponification).

Pour le ligand **Hoxbipyra**, l'amido-chlorure (**11**) (Figure 117) a été synthétisé, avec un rendement de 78%, de la même façon que le composé (**10**) en remplaçant le (*S*)-phénylglycinol par le 2-aminoéthanol. Pour la suite de la synthèse, nous avons décidé de réaliser les étapes de cyclisation et de saponification en deux étapes distinctes afin d'augmenter les rendements. Ainsi, la cyclisation réalisée en présence d'hydrure de potassium en milieu anhydre devait être suivie par la saponification de la fonction ester en milieu basique doux (LiOH). Or, l'étape de cyclisation n'a pas donné lieu à la formation du produit attendu. Nous avons, en effet, observé la formation de sous-produits et notamment de la bipyridine bis(oxazoline).

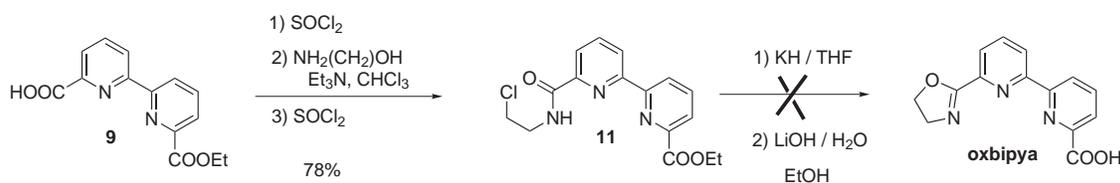


Figure 117 – Première voie de synthèse du ligand **Hoxbipyra**.

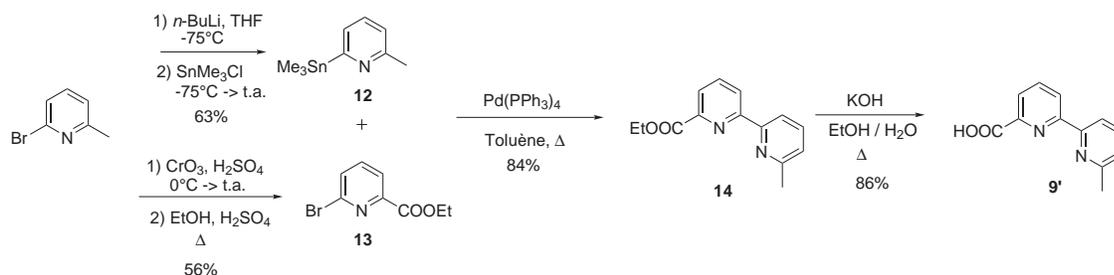
Afin d'obtenir le ligand **Hoxbipyra** et afin d'optimiser le rendement global obtenu pour le ligand **HPhoxbipyra** et éviter la possible épimérisation du carbone asymétrique, nous nous sommes tournés vers la seconde voie de synthèse.

#### 4.2.2 Seconde voie de synthèse

La première étape de la synthèse de la bipyridine dissymétrique, l'acide 6'-méthyl-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9'**) (Figure 118), consiste en un couplage de Stille entre le dérivé stannylé (**12**) de la 2-bromo-6-méthyl pyridine et l'éthyl 2-bromo-6-pyridine carboxylate (**13**), catalysé par du Pd<sup>0</sup>. Cette étape ainsi que la préparation du composé (**13**) ont été adaptées des procédures décrites par Lehn et ses collaborateurs [250]. Le remplacement du chlorure de tributylétain par du tri-

méthylétain nous a permis de quasiment tripler le rendement de l'étape de couplage (32% avec  $t\text{-Bu}_3\text{SnCl}$  à comparer avec 84% avec  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ).

Le couplage de Stille réalisé à reflux dans du toluène anhydre et préalablement dégazé a permis d'obtenir l'éthyl 6'-méthyl-2,2'-bipyridine-6-carboxylate (**14**) avec un rendement de 84%. Une saponification en milieu basique (ajout d'une solution aqueuse de KOH 1M) donne alors la bipyridine désirée (**9'**) avec un rendement de 86%.



**Figure 118** – Synthèse de l'acide 6'-méthyl-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9'**).

Au départ de l'acide 6'-méthyl-2,2'-bipyridine-6-carboxylique (**9'**), pour la synthèse du ligand **HPhoxbipyra**, nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par Evans *et al.* [251] où la cyclisation est réalisée dans des conditions plus douces, afin d'éviter le problème d'épimérisation du centre asymétrique. Au cours de cette cyclisation, l'hydroxy-amide (**15**) (Figure 119), obtenu par condensation du (*S*)-phénylglycinol sur le chlorure d'acyle dérivé de la bipyridine (**9'**), est tosylé par ajout de 1,1 équivalent de chlorure de tosylate, en présence d'un excès de triéthylamine (4 éq.) et d'une quantité catalytique de DMAP (5% mol) dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre. Le dérivé cyclisé (**16**) est obtenu après 15 jours d'agitation à température ambiante avec un bon rendement (85%).

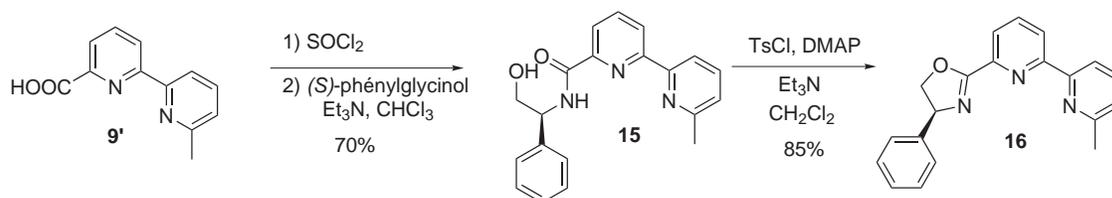


Figure 119 – Seconde voie de synthèse du ligand *HPhoxbipyra*.

Concernant le ligand **Hoxbipyra**, l'amido-chlorure (**17**) (Figure 120) est obtenu à partir de la bipyridine acide (**9'**) de la même manière que le composé (**11**) (Figure 117) par la méthode décrite par Nishiyama *et al.* [249]. La cyclisation est, en revanche, réalisée en présence de  $\text{KH}$  (2 éq.) dans du THF anhydre comme décrit dans la publication de Vermonden *et al.* [252]. Après 2h d'agitation à température ambiante, le 6'-méthyl-6-(oxazolin-2-yl)-2,2'-bipyridine (**18**) est formé avec un rendement de 92%.

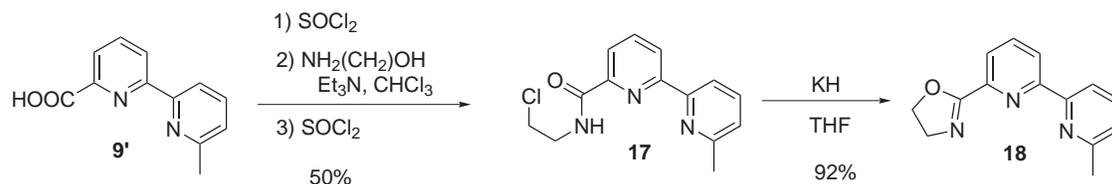


Figure 120 – Seconde voie de synthèse du ligand *oxbipyra*.

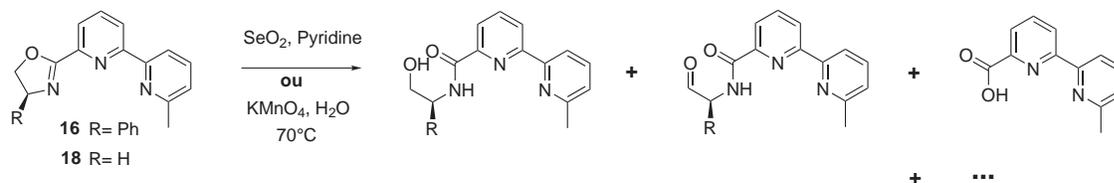
### Etape d'oxydation

Les composés (**16**) et (**18**) ont ainsi été obtenus en 5 étapes à partir de la 2-bromo-6-méthylpyridine avec des rendements respectifs de 27% et 21%. La dernière étape consiste donc en l'oxydation sélective du groupement méthyle en acide carboxylique.

Ainsi, des premiers essais d'oxydation réalisés en présence d'oxyde de sélénium dans la pyridine [66] sur les composés (**16**) et (**18**) ont donné des mélanges de

nombreux produits autres que les ligands désirés (Figure 121).

Par ailleurs, Black *et al.* ont décrit l'oxydation sélective d'un groupement méthyle de la 2,6-lutidine par du permanganate de potassium (2,1 éq.) dans l'eau à 60-70 °C [253]. Cette méthode utilisée pour essayer d'obtenir nos ligands **Hoxbipyra** et **HPhoxbipyra** n'a conduit, encore une fois, qu'à l'oxydation du cycle oxazoline (Figure 121).



**Figure 121** – Essais d'oxydation avec l'oxyde de sélénium [119] et le permanganate de potassium [253].

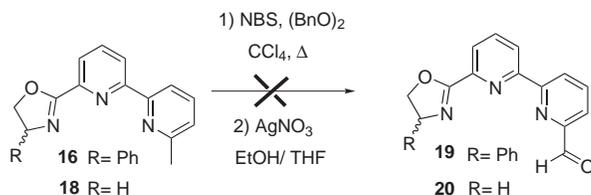
Ces résultats montrent que la position en  $\alpha$  de l'atome d'oxygène du cycle oxazoline est trop facilement oxydable et hydrolysable en milieu aqueux pour que le groupement méthyle soit oxydé sélectivement.

L'oxydation d'un aldéhyde en acide carboxylique en présence d'un cycle oxazoline a été reporté récemment [254]. Les auteurs y utilisent une méthode d'oxydation décrite par Abiko *et al.* où l'oxydation de l'aldéhyde est réalisée par du permanganate de potassium en présence de tampon phosphate [255]. L'oxydation du groupement méthyle des composés **(16)** et **(18)** dans ces conditions n'a conduit, une fois de plus, qu'à la seule oxydation du cycle oxazoline.

De ce fait, nous avons essayé de transformer ces groupements méthyle en aldéhyde, en passant par l'intermédiaire d'un composé dibromé, oxydé en aldéhyde par du nitrate d'argent [256]. La stabilité du cycle oxazoline dans les conditions de bromation radicalaire a déjà été montrée par Swenton *et al.* [257].

La bromation radicalaire des composés **(16)** et **(18)** avec la *N*-bromosuccinimide (NBS) et initiée par du peroxyde de benzoyle, suivie de l'oxydation du dérivé di-

bromé formé par  $\text{AgNO}_3$  dans un mélange EtOH/THF [256] n'a pas donné les aldéhydes (**19**) et (**20**) attendus (Figure 122) mais un mélange de composés bromés et dibromés.



**Figure 122** – Essais de formation des aldéhydes (**19**) et (**20**) par l'intermédiaire d'un dérivé dibromé. Procédure décrite par Manning et al. [256].

De tous ces essais, il apparaît que la première voie de synthèse décrite est la plus appropriée pour la synthèse des ligands **HPhoxbipyra** et **Hoxbipyra**. Jusqu'à présent, seul le ligand **HPhoxbipyra** a pu être synthétisé, en 7 étapes, avec un rendement global de 6,4%. L'étape de monosaponification reste l'étape limitante, les nombreux essais réalisés ont tout de même permis de multiplier le rendement de cette étape de près d'un facteur 4!

### 4.2.3 Synthèse et caractérisation du ligand **HPhoxbipyra**

Le ligand **HPhoxbipyra**, obtenu par cristallisation dans l'eau à pH 3, a été isolé sous forme monoprotonée et caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ , RMN 2D-COSY, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. La mesure de son pouvoir rotatoire ( $[\alpha]_D^{35} = -97,3^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $c = 0,226 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$ , DMSO) ne nous permet pas encore de conclure quant à la pureté énantiomérique du ligand. Mais la comparaison des pouvoirs rotatoires de ligands synthétisés dans différentes conditions devrait nous permettre de conclure très prochainement.

### 4.2.4 Perspectives

Plusieurs points seraient à améliorer afin d'optimiser la première voie de synthèse. Même si l'étape de formation de la bipyridine dissymétrique (**9**) a été grandement

améliorée, cette étape reste limitante. Des couplages, tel qu'un couplage de Suzuki [258, 259], pourraient être envisagés pour la synthèse de ce composé.

La synthèse d'une bipyridine mono-acide mono-esterbenzylique pourrait aussi être envisagée par réaction de monoestérification [260]). L'hydrolyse de la fonction ester benzylique à la dernière étape de la synthèse serait alors réalisée par hydrogénation catalytique, permettant d'éviter tout risque d'épimérisation du carbone asymétrique.

Enfin, il serait très intéressant d'obtenir le ligand **Hoxbipy** dont la géométrie est la plus proche du ligand **terpy**. Pour ce faire, la meilleure méthode de synthèse est vraisemblablement la première voie décrite, où la cyclisation et la saponification du composé (**11**) (Figure 117) serait réalisées en une seule étape en conditions basiques douces.

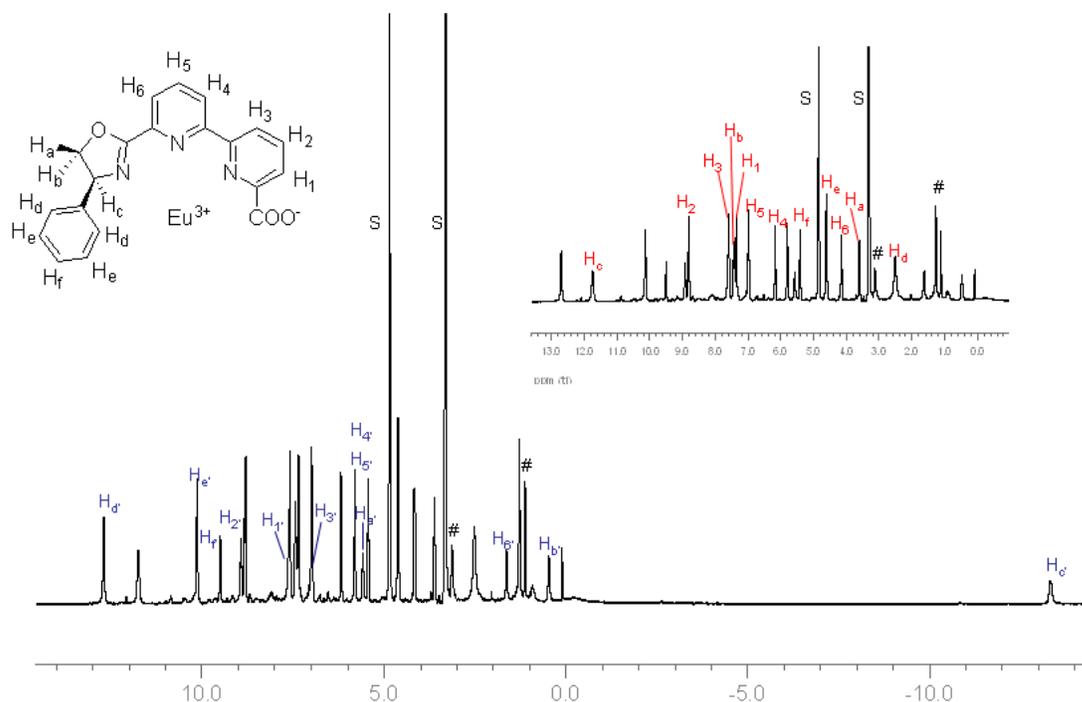
## 4.3 Etude de la complexation du ligand HPhoxbipy avec Eu(III)

### 4.3.1 Structure en solution dans le méthanol

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de solutions de  $\text{Eu}(\text{OTf})_3$  et du ligand HPhoxbipy, en présence de triéthylamine ont été enregistrés dans le méthanol- $d_3$  à différentes stoechiométries ( $\text{Eu}/\text{HPhoxbipy} = 1 : 1$  et  $1 : 2$ ). Pour une stoechiométrie  $1 : 1$ , des signaux larges sont observés, indiquant la présence d'espèces complexées en équilibre rapide. Pour un rapport  $\text{Eu}/\text{HPhoxbipy}$  de 1 pour 2, deux systèmes de douze signaux fins sont observés entre 13 et -13,5 ppm, indiquant la présence de deux espèces rigides de symétrie  $C_2$  en solution, correspondant probablement à deux diastéréoisomères du complexe  $1\text{Eu} : 2\text{L}$  (isomères  $\Delta$  ou  $\Lambda$ ).

Par la suite, les différentes études RMN ont été réalisées sur le solide cristallin obtenu par lente diffusion d'isopropyléther dans la solution méthanolique du complexe  $2\text{L} : 1\text{Eu}$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 123) du solide isolé est identique au spectre du complexe formé *in situ* : deux espèces rigides et symétriques (espèces **A** et **A'**)

sont observées. L'espèce **A** est majoritaire par rapport à **A'** : le rapport entre les deux est de 2,5 : 1.



**Figure 123** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{Eu}(\text{bis-Phoxbipyra})$  en présence de triéthylamine (#). Les protons rouges et bleus représentent les espèces **A** et **A'**, respectivement ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400MHz, 298K).

Les pics ne s'élargissent pas avec la température, en accord avec l'absence de phénomène dynamique. L'attribution complète du spectre  $^1\text{H}$  a pu être réalisée grâce aux expériences 2D-COSY réalisées à différentes températures (25, 35 et 45 °C) et des expériences 2D-NOESY.

Des expériences de diffusion (1D-NOEDIFF) nous ont permis de vérifier que les composés **A** et **A'** ne présentaient qu'une seule et même valeur de coefficient de diffusion  $D_A = 6.3(4) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en accord avec la présence d'espèces de même nucléarité [261].

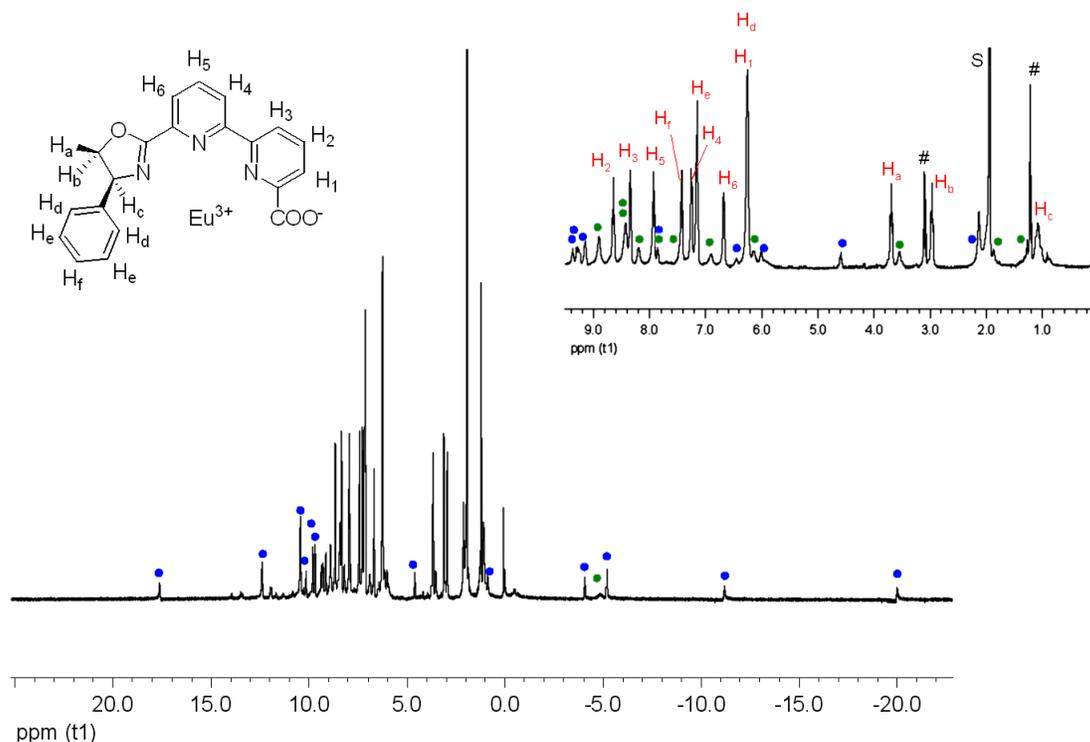
Le spectre de masse électrospray du complexe  $\text{Eu}(\text{bis-Phoxbipyra})$  en solution dans le méthanol ( $C = 10^{-3}\text{M}$ ) confirme cette observation : outre le pic principal

du complexe  $[\text{Eu}(\text{Phoxbipyra})_2]^+$  ( $m/z = 841.1$ ), aucun pic correspondant à des complexes de plus haute nucléarité n'est observé.

### 4.3.2 Structure en solution dans l'acétonitrile

La dissolution du solide cristallin dans l'acétonitrile- $d_3$  anhydre résulte en la formation de trois systèmes différents de signaux (Figure 124). De même que dans le méthanol, deux ensembles de douze signaux correspondant à deux complexes 1Eu : 2L de symétrie  $C_2$  sont observés (espèce **C** et **C'**). En revanche, une troisième espèce non symétrique est présente (observation d'un système de 20 signaux larges, situés entre 17,7 et -20 ppm et intégrant pour 28 protons) (composé **B**). Les complexes symétriques **C** et **C'** correspondent probablement aux mêmes diastéréoisomères observés dans le méthanol. Le rapport entre ces deux isomères reste identique dans les deux solvants. En revanche, les signaux de l'espèce **C'** sont beaucoup plus larges que ceux de l'espèce **A'** présente dans le méthanol. Les signaux de ces deux complexes symétriques ne s'élargissent pas avec la température, à la différence de ceux de l'espèce non symétrique **B**. Le rapport entre l'espèce **C** et **B** est de 5 : 1. Seuls les protons du complexe **C** ont pu être entièrement attribués par des expériences 2D-COSY et NOESY réalisées à différentes températures.

Le spectre de masse électrospray de la solution du complexe ( $C = 10^{-3}\text{M}$ ) dans l'acétonitrile indique la présence d'espèces de nucléarités différentes. En effet, en plus du pic très intense du complexe  $[\text{Eu}(\text{Phoxbipyra})_2]^+$  ( $m/z = 841.2$ ), les espèces polynucléaires  $\{[\text{Eu}_2(\text{Phoxbipyra})_4](\text{OTf})\}^+$  ( $m/z = 1829.2$ )  $\{[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipyra})_6](\text{OTf})_2\}^+$  ( $m/z = 2818.2$ ) et  $\{[\text{Eu}_4(\text{Phoxbipyra})_8](\text{OTf})_3\}^+$  ( $m/z = 3807.3$ ) sont observées ainsi que les ions multichargés correspondant, provenant de la perte successive de contre-ions triflates.



**Figure 124** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{Eu}(\text{bis}-(\text{Phoxbipy}))$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Les protons rouges correspondent à l'espèce **C**, les signaux verts et bleus, aux espèces **C'** et **B**, respectivement ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400MHz, 298K).

Afin de comparer les masses molaires des différentes espèces présentes en solution dans l'acétonitrile, des expériences de diffusion (1D-NOEDIFF) ont été réalisées [262, 263]. Deux valeurs très distinctes de coefficients de diffusion ont été alors trouvées (Tableau 19).

Conditions	Composé	D ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\text{CD}_3\text{CN}$ (0,345 $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K)	B	$7,7(4) \cdot 10^{-10}$
	C	$1,09(7) \cdot 10^{-9}$
	C'	$1,07(4) \cdot 10^{-9}$

**Tableau 19** – Valeurs des coefficients de diffusion des espèces (**B**, **C** et **C'**) présentes en solution dans l'acétonitrile.

Nous pouvons considérer que les espèces **C** et **C'** présentent le même coefficient de diffusion, et donc la même masse molaire. En effet, le coefficient de diffusion d'une espèce donnée est proportionnelle à la racine cubique de sa masse molaire (*vide supra*).

Le rapport des masses molaires des espèces **B** et **C** peut alors se calculer comme suit [261] :

$$\frac{D_C}{D_B} = \sqrt[3]{\frac{M_B}{M_C}}$$

D'où

$$\frac{M_B}{M_C} = \left(\frac{D_C}{D_B}\right)^3 = 2,8$$

De plus, la valeur du coefficient de diffusion d'une molécule nous permet de remonter à son rayon hydrodynamique, que l'on considèrera comme étant sphérique [261] :

$$r_{hydr} = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D} \quad (4.1)$$

avec

**k<sub>B</sub>** : Constante de Boltzmann (m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>)

**T** : Température absolue (K)

**η** : Viscosité du milieu (Pa.s<sup>-1</sup>)

**D** : Coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

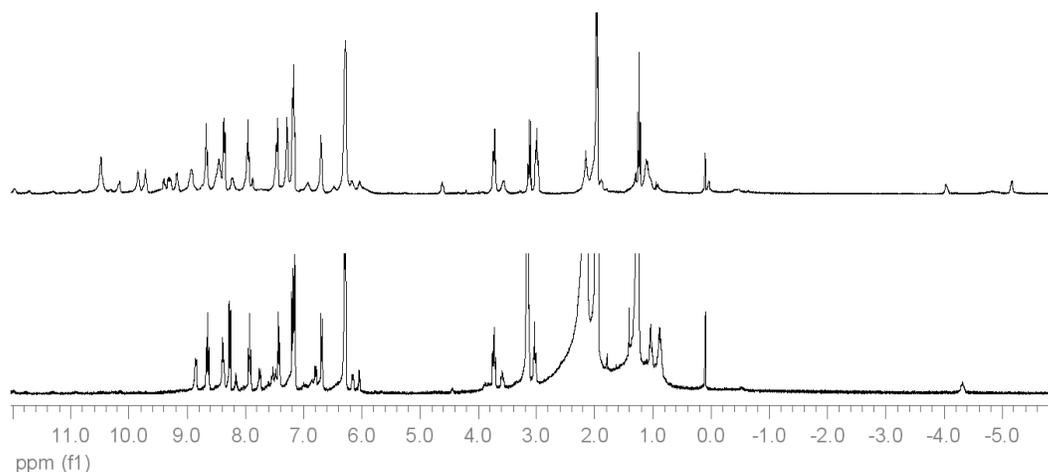
L'équation (4.1) nous a ainsi permis de comparer les valeurs des rayons sphériques des espèces **A**, **B** et **C** (Tableau 20).

Conditions	Composé	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	r <sub>hydr</sub> (Å)
CD <sub>3</sub> CN (0,345 mPa.s <sup>-1</sup> à 298K)	C, C'	1,09(7).10 <sup>-9</sup>	5,8
	B	7,7(4).10 <sup>-10</sup>	8,2
CD <sub>3</sub> OD (0,5513 mPa.s <sup>-1</sup> à 298K)	A, A'	6.3(4).10 <sup>-10</sup>	6,3

**Tableau 20** – Comparaison des valeurs des rayons hydrodynamiques des espèces présentes en solution dans le méthanol (**A**) et dans l'acétonitrile (**B** et **C**).

La valeur du rayon hydrodynamique des complexes symétriques **A** et **A'** (6,3 Å) est très proche de celle obtenue pour les espèces **C** et **C'** (5,8 Å). Ces résultats confirment le fait que ces quatre espèces ont des nucléarités identiques et correspondent au complexe monomérique  $[\text{Eu}(\text{Phoxbipyra})_2]^+$ , où les deux ligands sont équivalents. L'espèce **B** non symétrique observée seulement dans l'acétonitrile anhydre possède une masse molaire trois fois plus élevée que celle des autres espèces. Elle pourrait correspondre au complexe trinucéaire  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipyra})_6]^{3+}$  observé par spectrométrie de masse. Le fait que ce complexe ne soit pas observé dans le méthanol indique que ce solvant protique ne permet pas l'assemblage de composés de haute nucléarité, comme dans le cas de la terpyridine acide où seul le complexe monomérique  $\text{Eu}(\text{terpy})_2$  est observé dans ce solvant [119].

L'hypothèse selon laquelle l'espèce **B** pourrait correspondre à un complexe polynucléaire non stable en conditions protiques est confirmée par le fait que le spectre RMN du proton réalisé dans l'acétonitrile hydraté montre la présence des seules espèces symétriques **C** et **C'** (Figure 125) alors que le pic observé en spectrométrie de masse correspond au seul complexe monomérique  $[\text{Eu}(\text{Phoxbipyra})_2]^+$  ( $m/z = 841.1$ ).



**Figure 125** – Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{Eu}(\text{bis}(\text{Phoxbipyra}))$  en présence de triéthylamine dans l'acétonitrile hydraté (Bas) et anhydre (Haut) ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400MHz, 298K).

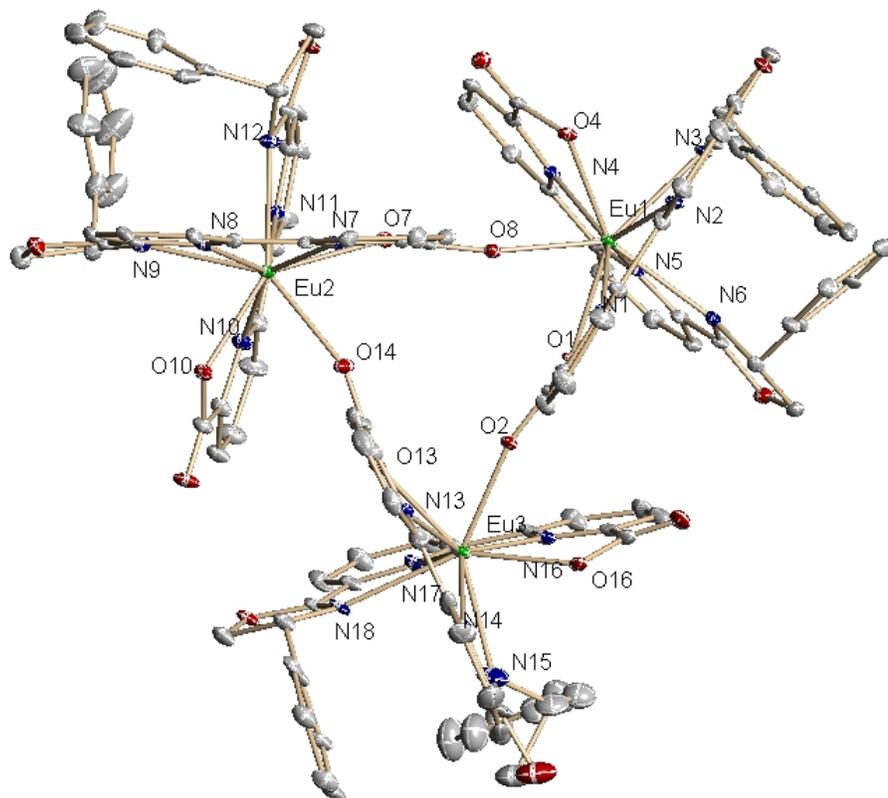
Ainsi, en présence d'eau, la structure du complexe polymétallique est rompue pour donner le seul composé monomérique  $ML_2$ .

### 4.3.3 Structure à l'état solide

Des cristaux incolores très fragiles ont pu être obtenus par diffusion lente d'isopropyléther dans la solution du complexe dans l'acétonitrile anhydre. Les cristaux sont très fragiles et se détruisent très rapidement en dehors de leur solution mère, probablement à cause d'une perte importante de solvant interstitiel. L'analyse par diffraction des rayons X, réalisée à l'ESRF, montre la présence d'un complexe trinucéaire où trois unités  $Eu(\text{bis}-(\text{Phoxbipy}))$  sont liées entre elles par des ponts carboxylates.

Ainsi, le complexe  $[Eu_3(\text{Phoxbipy})_6](\text{OTf})_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (**XVI**) cristallise dans le groupe d'espace  $P3_121$  du système trigonal ; sa structure est représentée Figure 126. La modélisation d'un des contre-ions triflate a posé quelques problèmes car il est situé au niveau de l'axe cristallographique  $C_2$ . Cet assemblage est basé sur le triangle *pseudo*-équilatéral formé par les trois atomes d'euporium (distances Eu-Eu : 6,736 ; 6,768 et 6,702 Å), liés entre eux par trois groupements carboxylates pontants. Chaque atome d'euporium est ainsi nona-coordiné par six atomes d'azote et deux atomes d'oxygène de deux ligands Phoxbipy, et par un atome d'oxygène d'un ligand pontant d'une unité voisine.

Les polyèdres de coordination des trois atomes d'euporium peuvent être décrits comme des prismes trigonaux tricappés légèrement déformés (Figure 127). Pour chaque prisme trigonal, les faces triangulaires sont formées par les atomes d'azote et d'oxygène d'une unité picolinate d'un premier ligand et par l'atome d'azote du cycle oxazoline du second ligand entourant le centre métallique. Les faces *pseudo* rectangulaires sont cappées par l'atome d'oxygène pontant et les atomes d'azote pyridiniques centraux des deux ligands.

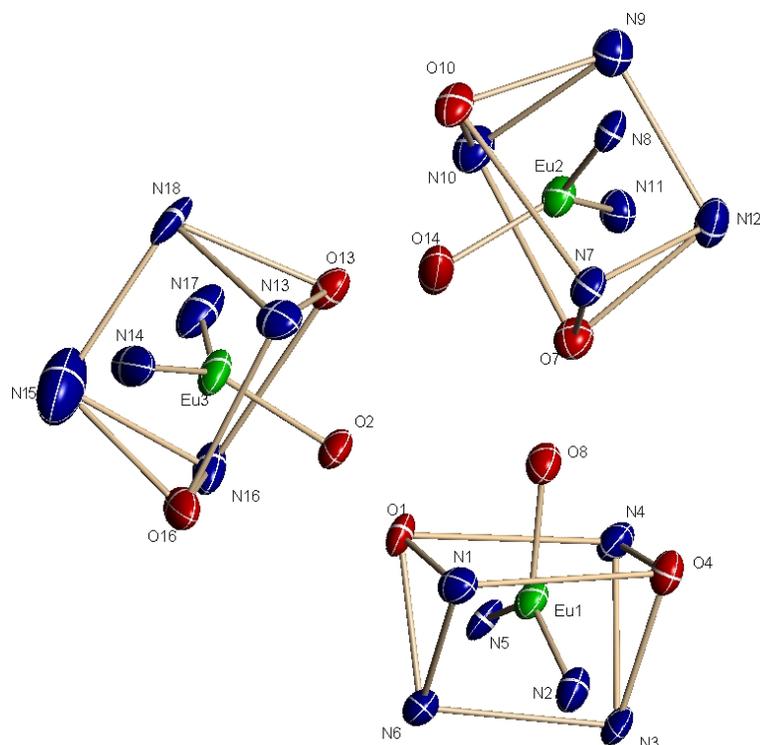


**Figure 126** – Diagramme ORTEP du complexe  $\{[Eu_3(Phoxbipya)_6](OTf)_3\}$  (**XVI**) (Ellipsoïdes de probabilité à 30%).

Les distances moyennes entre le centre métallique et les atomes donneurs sont très comparables à celles observées pour le cation hexamérique  $\{Eu\subset[Eu(terpya)_2]_6\}^{9+}$  (Tableau 21).

	$[Eu_3(Phoxbipya)_6]^{3+}$	$\{Eu\subset[Eu(terpya)_2]_6\}^{9+}$
Eu-O <sub>carbo</sub>	2,399(5)	2,41(2)
Eu-O <sub>pont</sub>	2,39(4)	2,378(9)
Eu-N <sub>pyr</sub>	2,54(2)	2,58(2)
Eu-N <sub>oxa</sub>	2,58(2)	/

**Tableau 21** – Comparaison des distances Eu-L (Å) entre le complexe (**XVI**) et l'assemblage heptanucléaire  $\{Eu\subset[Eu(terpya)_2]_6\}^{9+}$  [119].



**Figure 127** – Polyèdres de coordination des atomes  $\text{Eu(III)}$  dans le complexe trinuéculaire  $\{[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipy})_6](\text{OTf})_3\}$  (**XVI**).

Par ailleurs, nous voyons que les distances  $\text{Eu-N}$  sont similaires pour les atomes d'azote pyridiniques et pour les azotes des cycles oxazolines en dépit de leur différence de basicité. En revanche, les angles  $\text{N}_{\text{oxa}}\text{-Eu-N}_{\text{pyr}}$  ( $64,9^\circ$ ) sont plus importants que les angles  $\text{N}_{\text{pyr}}\text{-Eu-N}_{\text{pyr}}$  ( $61,5^\circ$ ) en accord avec la différence de géométrie imposée par le métallacycle à 5 atomes par rapport au cycle à 6 (Tableau 22).

$\text{N}(5)\text{-Eu}(1)\text{-N}(6)$	$65,8(3)$	$\text{N}(8)\text{-Eu}(2)\text{-N}(9)$	$65,5(3)$	$\text{N}(14)\text{-Eu}(3)\text{-N}(15)$	$64,5(5)$
$\text{N}(2)\text{-Eu}(1)\text{-N}(3)$	$64,5(3)$	$\text{N}(11)\text{-Eu}(2)\text{-N}(12)$	$65,2(3)$	$\text{N}(17)\text{-Eu}(3)\text{-N}(18)$	$63,8(3)$
$\text{N}(5)\text{-Eu}(1)\text{-N}(4)$	$61,5(3)$	$\text{N}(8)\text{-Eu}(2)\text{-N}(7)$	$61,9(3)$	$\text{N}(14)\text{-Eu}(3)\text{-N}(13)$	$59,2(4)$
$\text{N}(2)\text{-Eu}(1)\text{-N}(1)$	$61,2(3)$	$\text{N}(11)\text{-Eu}(2)\text{-N}(10)$	$62,6(3)$	$\text{N}(17)\text{-Eu}(3)\text{-N}(16)$	$62,8(4)$

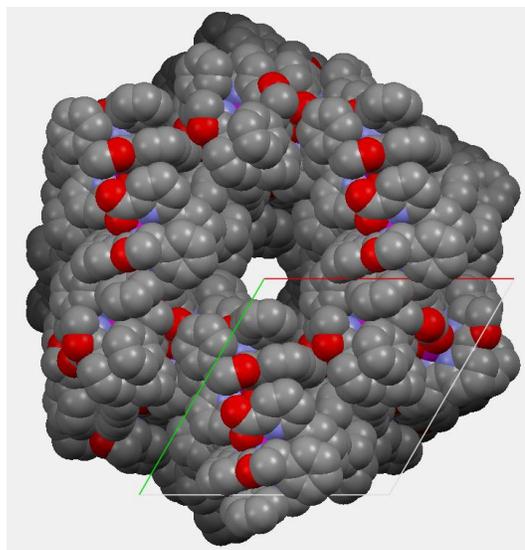
**Tableau 22** – Angles  $\text{N-Eu-N}$  ( $^\circ$ ) dans le complexe trinuéculaire  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipy})_6]^{3+}$  (**XVI**).

Pour chaque unité monomérique  $\text{EuL}_2$ , l'angle moyen entre les deux plans formés par les ligands Phoxbipyra est de  $76,7^\circ$ . Par ailleurs, des liaisons  $\pi$ - $\pi$  ( $\sim 3,7 \text{ \AA}$ ) sont observées entre le groupement phényle d'un ligand et un cycle pyridinique du second ligand, apportant une stabilité non négligeable à l'assemblage.

Du fait du groupe d'espace,  $P3_121$ , la structure globale est chirale et présente un enchaînement hélicoïdal (orientation  $P$ ). Or le paramètre de Flack (0,282(15)) indique que la structure n'est pas énantiopure mais présente deux domaines en proportion 3/4 et 1/4, où les arrangements hélicoïdaux sont énantiomères l'un de l'autre, pour donner un «jumelage racémique». Pour les six unités asymétriques  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipyra})_6](\text{OTf})_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  comprises dans la maille, tous les ligands Phoxbipyra<sup>-</sup> présentent la même configuration. Ainsi, la configuration du ligand définit l'orientation droite ou gauche de l'enchaînement cristallin. Pour le domaine majoritaire, la configuration observée pour le ligand est la configuration  $R$  alors que ce dernier était théoriquement de configuration  $S$ . Ceci est probablement dû à un phénomène d'enrichissement : le ligand  $R$  cristallise plus facilement que le ligand  $S$ . Une mesure de dichroïsme circulaire nous permettrait de confirmer la configuration de l'espèce majoritaire présente en solution.

Par ailleurs, l'arrangement hélicoïdal des deux ligands Phoxbipyra<sup>-</sup> autour du métal est le même (isomère  $\Lambda$ ) pour tous les complexes  $2\text{L} : 1\text{Eu}$  de l'assemblage trinuéculaire.

De plus, une cavité presque entièrement vide, de volume relativement important ( $4305 \text{ \AA}^3$ ), est observée le long de l'axe cristallographique  $c$  (Figure 128).

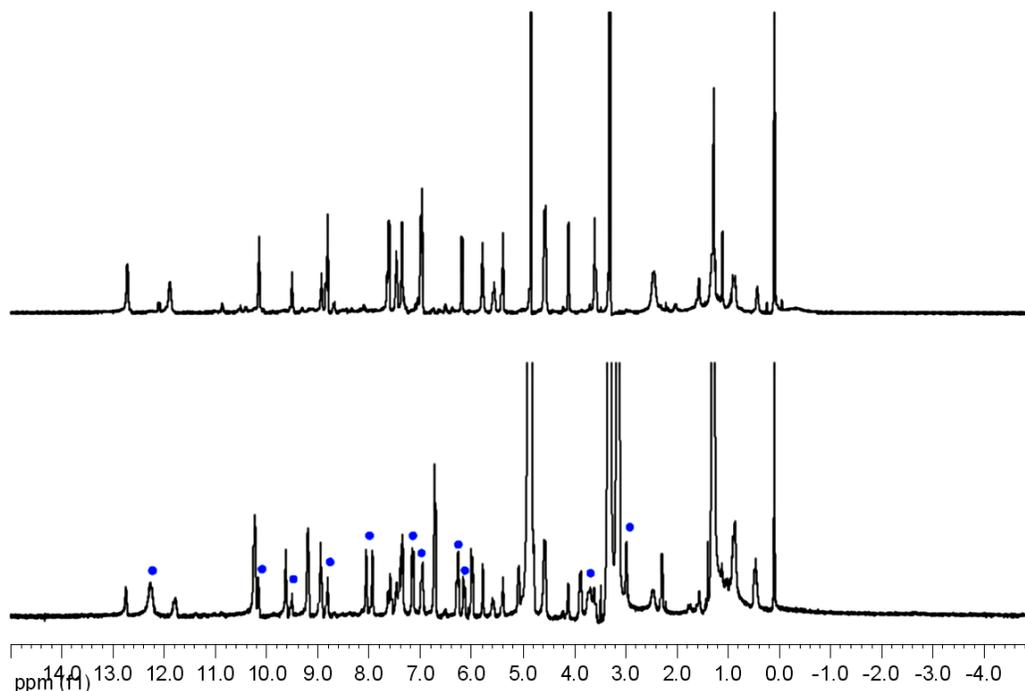


**Figure 128** – Représentation de la cavité observée le long de l'axe  $c$  : atomes d'oxygène (rouge), de carbone (gris) et d'azote (bleu).

Les études par diffraction des rayons X ont ainsi confirmé la formation d'un complexe trinuéaire  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipy}_6)]^{3+}$  dans l'acétonitrile.

Les essais de cristallisation réalisés dans le méthanol ou en dehors de la boîte à gants n'ont, jusqu'à présent, pas donné de cristaux de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des rayons X. Le complexe monomérique n'a donc pas pu être encore étudié à l'état solide.

Les complexes symétriques observés en solution correspondent probablement aux diastéréoisomères  $\Lambda$  ou  $\Delta$  du complexe  $[\text{Eu}(S,S)\text{-(Phoxbipy)}_2]^+$ . En effet, une étude préliminaire avec un ligand racémique (**rac**)-**HPhoxbipy**a a montré la formation d'une troisième espèce dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  (Figure 129). Cette dernière correspond probablement à l'isomère méso  $[\text{Eu}(S,R)\text{- ou } (R,S)\text{-(Phoxbipy)}_2]^+$  pour lequel une des orientations  $\Lambda$  ou  $\Delta$  est favorisée.



**Figure 129** – Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes  $\text{Eu}(\text{bis-}((\text{rac})\text{-Phoxbipyra}))$  (Bas) et  $\text{Eu}(\text{bis-}((\text{S})\text{-Phoxbipyra}))$  (Haut). Les ronds bleus indiquent les signaux de la nouvelle espèce formée ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400MHz, 298K).

La structure trinuéculaire isolée à l'état solide montre la présence d'un seul diastéréoisomère du complexe 2L : 1Eu. Par ailleurs, un seul isomère de haute nucléarité (espèce **B**) est observé par RMN du proton dans l'acétonitrile anhydre. Ainsi, la formation d'assemblage polymétallique s'accompagne probablement du phénomène de résolution chirale : un seul des diastéréoisomères du complexe 2 : 1 s'auto-assemble pour donner un complexe trinuéculaire énantiomériquement pur. L'encombrement stérique de l'autre diastéréoisomère est probablement trop important pour permettre l'assemblage.

Toutes ces hypothèses restent à être confirmées par des études de complexation plus poussées avec le ligand racémique (**rac**)-**HPhoxbipyra**, ainsi que par des études de dichroïsme circulaire.

### 4.3.4 Conclusion

La complexation du ligand tétradente et dissymétrique **HPhoxbipyra** avec l'ion Eu(III) a permis l'isolation d'un assemblage trinucéaire  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipyra})_6]^{3+}$ . Cet assemblage est, a priori, stable en solution dans l'acétonitrile anhydre mais s'hydrolyse en conditions protiques.

A la différence du ligand **terpyra**, pour lequel l'assemblage heptamétallique ne se forme qu'en présence d'un excès de métal, le complexe trinucéaire obtenu avec le ligand **HPhoxbipyra** s'assemble même lorsque le ligand et le métal sont utilisés en proportions stoechiométriques.

Cette constatation peut être liée à la différence de solubilité des complexes 2L : 1Ln. En effet, contrairement au complexe 2Phoxbipyra : 1Eu, le complexe 2terpyra : 1Ln n'est pas entièrement soluble dans l'acétonitrile. Dans ce cas, l'ajout d'un excès de métal résulte en la solubilisation du complexe et la formation du composé heptamétallique  $[\text{Eu}(\text{Eu}(\text{terpyra})_2)](\text{OTf})_9$ . La solubilité de ce dernier permet de déplacer fortement l'équilibre de formation de l'assemblage dans l'acétonitrile.

La formation du complexe trinucéaire pourrait aussi être expliquée par la plus faible basicité du cycle oxazoline par rapport au cycle pyridinique. La charge de l'ion Eu(III) au sein du complexe 2L : 1Eu est probablement moins stabilisée par le ligand **HPhoxbipyra** que par le ligand **terpyra**. L'auto-assemblage du complexe trinucéaire  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipyra})_6]^{3+}$  permet alors à l'euprotium de compléter sa sphère de coordination par un anion carboxylate pontant. De plus, les interactions  $\pi$ - $\pi$  observées au sein de la structure apportent probablement une stabilité non négligeable à l'ensemble.

Il serait intéressant à l'avenir d'étudier si, par ajout d'un excès de métal, des complexes de nucléarité plus importante peuvent se former. L'influence de la taille du cation métallique sur la nucléarité de l'assemblage serait aussi très intéressante à analyser.

Les difficultés liées à la synthèse organique du ligand **HPhoxbipyra** ne nous ont pas laissé le temps de pousser les études de complexation plus loin. Néanmoins, ces

résultats préliminaires sont très encourageants et confirment le fait que des ligands rigides et dissymétriques favorisent la formation d'assemblages polymétalliques avec les ions Ln(III).



## Quatrième partie

### Conclusion générale et perspectives



L'objectif principal de ce travail de thèse était de contrôler la formation d'assemblages polymétalliques infinis ou discrets à l'aide de ligands organiques appropriés.

Notre premier axe de recherche a été dédié à la conception de polymères de coordination luminescents. Ainsi, l'espaceur du ligand tétrapode **H<sub>4</sub>tpaen** a été allongé afin d'empêcher la formation de complexes monomériques et favoriser l'assemblage de complexes infinis à 1D. Le nouveau ligand décadente **H<sub>4</sub>tpabn** a été synthétisé et étudié. Les complexes polymériques 1 : 1 formés avec différents ions lanthanides (Er, Tb, Eu et Nd) ont été caractérisés à l'état solide. Ces études ont montré que, selon la taille du cation métallique et, dans certains cas, selon les conditions de cristallisation utilisées, différentes structures peuvent être isolées. Dans tous les cas, les bras du ligand encapsulent efficacement les ions métalliques. Aucune molécule d'eau n'est donc coordonnée.

Malgré la denticité élevée et la grande flexibilité du ligand, des structures à une dimension ont été obtenues avec l'ion Nd(III) et les ions plus petits Tb(III) et Er(III). Pour la première, tous les atomes donneurs du ligand sont coordonnés au centre métallique alors pour la seconde, les métaux ont un nombre de coordination de 8.

Un dynamisme structurel induit par les molécules d'eau a été mis en évidence pour la structure obtenue avec les ions terbium et erbium : la flexibilité de l'espaceur butylène permet à la chaîne de « respirer » et d'adapter sa géométrie afin d'accueillir de nouvelles molécules d'eau.

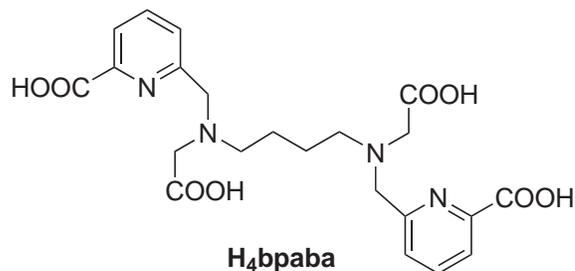
Les propriétés de luminescence des différents composés ont été mesurées à l'état solide. Le complexe de terbium présente un bon rendement quantique (38%) indépendamment du nombre de molécules d'eau de solvatation. En revanche, les ions émettant dans le proche infrarouge ne sont luminescents que sous forme entièrement deshydratée.

La méthode de synthèse par lente diffusion a permis l'obtention de polymères hétérométalliques à 1D. Des études photophysiques préliminaires ont montré la columinescence des ions Ln(III) au sein d'un même édifice. Des études plus approfondies vont être réalisées sur les composés anhydres, afin, notamment, de mettre en

évidence l'existence éventuelle de transferts énergétiques intermétalliques.

Les ligands **H<sub>4</sub>tpapn** et **H<sub>4</sub>tpacn**, synthétisés afin d'étudier l'influence de la géométrie du ligand sur le réseau polymérique final, n'ont pas encore permis l'obtention de composés polymériques. Le ligand **H<sub>4</sub>tpapn** est trop instable et le ligand **H<sub>4</sub>tpacn** n'a conduit qu'à la formation de complexes partiellement amorphes.

L'espaceur butylène apparaît comme étant le mieux adapté pour la synthèse contrôlée de polymères de coordination à une dimension. Afin de favoriser la seule formation de polymères à 1D avec les ions lanthanides du milieu de la série, le ligand tétrapode **H<sub>4</sub>bpaba** (Figure 130) possédant huit atomes donneurs a été envisagé.



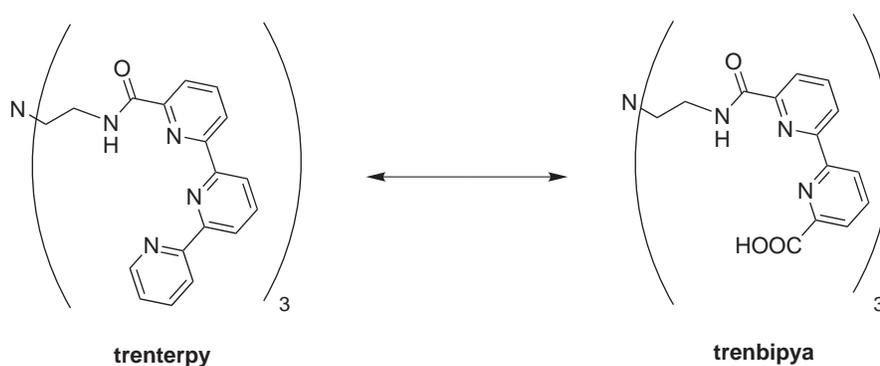
**Figure 130** – *Ligand H<sub>4</sub>bpaba.*

Avec les ions Ln(III) plus gros, un site de coordination vacant pourrait être complété par un cation pontant pour donner des réseaux de plus haute dimensionnalité.

Le ligand tripode **H<sub>6</sub>trenpa**, possédant 6 unités picolates, a permis l'obtention d'un polymère de coordination à 1D, de volume très important, constitué d'un enchaînement de clusters octamétalliques. La luminescence du complexe de terbium à l'état solide est bonne ( $\Phi = 25\%$ ). En revanche, la présence de molécules d'eau coordonnées à certains centres métalliques conduit à un effondrement partiel de la structure, qui devient en grande partie amorphe, lorsque le complexe est deshydraté. Ceci résulte en une nette baisse de la luminescence ( $\Phi \sim 6\%$ ) et montre que la structure a une très grande influence sur les propriétés photophysiques du complexe.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de l'architecture finale, il serait judicieux de se tourner vers la synthèse de ligands tripodes plus rigides et/ou de denticité moins élevée. Par exemple, le pivot flexible *tren* pourrait être remplacé par une plateforme centrale phényle afin de favoriser des assemblages à 2 voire 3 dimensions.

Par ailleurs, le ligand tripode **trenbipya** (Figure 131) a été envisagé. Ce ligand présente la même denticité que le ligand **trenterpy**. La seule différence entre les deux ligands réside en le remplacement d'un motif pyridinique par un groupement carboxylate, afin de bénéficier du caractère éventuellement pontant de ce dernier et ainsi favoriser la formation de complexes de plus haute nucléarité.



**Figure 131** – Ligand tripode *trenbipya*

Pour l'axe de recherche dédié à la synthèse d'assemblages polymétalliques discrets, ce travail de thèse se trouve dans la continuité des assemblages obtenus avec le ligand **terpya**.

Afin d'étudier l'influence de la charge et de la denticité du ligand sur l'assemblage final, la complexation du ligand **H<sub>2</sub>hqa** tridentate et potentiellement dianionique a été étudiée. Un complexe dimérique, stabilisé par les fortes liaisons hydrogène existant entre les groupements phénols des ligands partiellement déprotonés, a été isolé à l'état solide. Dans cette structure, les trois ligands entourant le métal sont équivalents (isomère *syn*) et la symétrie du complexe est conservée en solution.

Parallèlement, la complète déprotonation des ligands  $\text{hqa}^{2-}$  conduit majoritairement à l'isomère *anti* du complexe 3L : 1Nd en solution. Ce complexe monomérique et non symétrique a été isolé à l'état solide et étudié par diffraction des rayons X. Les études photophysiques des complexes dimériques et monomériques ont montré que l'état de protonation du ligand n'avait pas d'influence sur les propriétés de luminescence de l'ion Nd(III).

Afin de favoriser plus grandement la formation d'assemblages polymétalliques, la géométrie du ligand **terpya** a été modifiée plus subtilement. Le ligand **HPhoxbipyra** a ainsi été synthétisé. Les études en solution du complexe d'euporium dérivé ont permis de mettre en évidence la présence de deux complexes 2L : 1Eu symétriques, probablement diastéréoisomères, dans le méthanol et dans l'acétonitrile. Dans l'acétonitrile anhydre, une troisième espèce non symétrique est présente. Cette dernière correspond probablement au complexe trinuélaire  $[\text{Eu}_3(\text{Phoxbipyra})_6]^{3+}$ , isolé et caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons X.

Ce dernier résultat est très encourageant quant à la stratégie adoptée pour l'assemblage de composés polymétalliques. A l'avenir, afin de mieux comprendre le processus de formation de ce complexe trinuélaire, il serait intéressant d'étudier la complexation du ligand **HPhoxbipyra** avec des ions Ln(III) de tailles différentes.

Enfin, l'étude du complexe **Hoxbipyra** dont la géométrie est la plus proche du ligand **terpya** apporterait probablement de nombreuses informations quant au processus d'auto-assemblage.





Cinquième partie

Experimental part



# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>General</b>	<b>239</b>
1.1	Solvents and starting materials . . . . .	239
1.2	Chromatography . . . . .	239
1.3	Characterization . . . . .	240
<b>2</b>	<b>Ligand synthesis</b>	<b>241</b>
2.1	H <sub>4</sub> tpabn ligand . . . . .	241
2.2	H <sub>4</sub> tpapn ligand . . . . .	245
2.3	H <sub>4</sub> tpacn ligand . . . . .	246
2.4	H <sub>6</sub> trenpa ligand . . . . .	248
2.5	HPhoxbipyra ligand . . . . .	249
<b>3</b>	<b>Synthesis of lanthanide(III) complexes</b>	<b>255</b>
3.1	H <sub>4</sub> tpabn ligand . . . . .	255
3.2	H <sub>6</sub> trenpa ligand . . . . .	259
3.3	H <sub>4</sub> tpapn ligand . . . . .	259
3.4	H <sub>2</sub> hqa ligand . . . . .	260
3.5	HPhoxbipyra ligand . . . . .	262
<b>4</b>	<b>Analytical</b>	<b>267</b>
4.1	Potentiometric titrations . . . . .	267

---

4.2	Photoluminescence measurements . . . . .	268
4.3	Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy . . . . .	270
4.4	Thermogravimetric analyses (TGA) . . . . .	271
<b>5</b>	<b>Crystallography</b>	<b>273</b>
5.1	Single crystal X-ray diffraction . . . . .	273
5.2	Powder X-ray diffraction . . . . .	275

---

## General

### 1.1 Solvents and starting materials

Solvents and starting materials were obtained from Aldrich, Fluka, Acros or Carlo Erba and used without further purification if nothing else is stated. Anhydrous acetonitrile, toluene and methanol were purchased from Aldrich and used as received. Tetrahydrofuran (THF) was distilled immediately prior use from potassium / benzophenone; triethylamine was distilled from potassium hydroxide and chlorinated solvents (chloroform and dichloromethane) were dried by distillation on powdered calcium hydride. The water used in the syntheses was MilliQ water. The glassware was systematically oven dried at 130 ° C overnight followed by 3 vacuum/ argon cycles. Lanthanide salts  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  and  $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  were obtained from Aldrich and Alfa Aesar. Prior to manipulation into the Braun glovebox equipped with a purifier unit, organic ligands and  $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  salts were dried under vacuum ( $10^{-2}$  mmHg) at respectively 70 ° C and 130 ° C for one week.

### 1.2 Chromatography

#### TLC and flash chromatography

Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets pre-coated with silica gel (Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub> ) or neutral aluminium oxide

(Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub>). Visualization was accomplished by UV light (254 nm). Flash column chromatography were carried out on silica gel (Merck Kieselgel 60, 40-63  $\mu\text{m}$ ) or on neutral activated aluminium oxide 90 (Merck, 4.9% water wt, 63-200 $\mu\text{m}$ ).

### 1.3 Characterization

Proton ( $^1\text{H}$ ) and carbon ( $^{13}\text{C}$ ) nuclear magnetic spectra were recorded either on Bruker Avance DMX 200 or Varian Unity 400 instruments. Chemical shifts are reported in ppm with solvent as internal reference. The pD values are corrected for the deuterium isotopic effect. Abbreviations used to described multiplicity of the NMR signals are : s (singlet), d (doublet), dd (doublet doublet), t (triplet), q (quadruplet) and m(multiplet).

Mass spectra (ES-MS) were recorded on a Finnigan LCQ-ion trap spectrometer equipped with an electrospray source

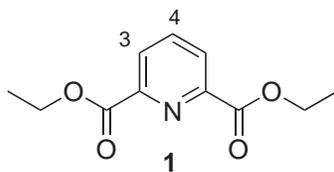
Elemental analyses were performed either by the Service Central d'Analyses (Vernaison, France) or by the Pr. H. Malissa and G. Reuteur Laboratory (Lindlar, Germany) when done under controlled atmosphere of argon.

## Ligand synthesis

### 2.1 H<sub>4</sub>tpabn ligand

#### Diethyl-2,6-pyridinedicarboxylate (**1**)

To a suspension of pyridine-2,6-dicarboxylic acid (25.2 g, 151 mmol) in ethanol (500 mL) was added dropwise concentrated sulfuric acid (70 mL). The mixture was stirred 15 minutes at room temperature and was then refluxed for 18 hours. After evaporation of ethanol, the mixture was neutralized (pH=7) with a saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> and then extracted with chloroform (5×250 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated under reduced pressure to afford the diethyl-2,6-pyridinedicarboxylate (**1**) as a white solid (33.7 g, 100%).



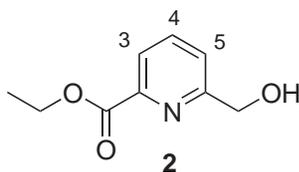
C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>  
PM= 223.23

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) : δ= 1.45 (6H, t, J= 7.2Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.48 (4H, q, J= 7.2Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.99 (1H, t, J= 7.8Hz, H<sub>4</sub>), 8.27 (2H, d, J= 7.8Hz, H<sub>3</sub>)

## Ethyl-6-hydroxymethylpyridine-2-carboxylate (**2**)

Procedure published by Fife *et al.* [264].

Small portions of NaBH<sub>4</sub> (1.53 g, 40.3 mmol) was added to a stirred solution of (**1**) (15.00 g, 67.0 mmol) in ethanol (140 mL) at room temperature. The resulting mixture was refluxed and the reaction was monitored by TLC : formation of the desired alcohol **2** can be observed as well as the diol 2,6-dihydroxymethylpyridine as a secondary product. After 1h30, excess of NaBH<sub>4</sub> was hydrolysed by addition of water (100 mL). Ethanol was evaporated, and the resulting aqueous solution was extracted with chloroform (3×100 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and evaporated to dryness. Recrystallisation from ethanol gave the desired alcohol (**2**) as a white solid (7.55 g, 62%).



C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>

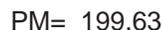
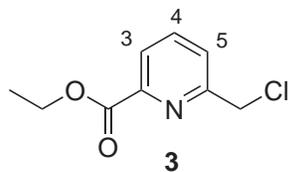
PM= 181.19

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) : δ= 1.46 (3H, t, J= 7.0Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.50 (2H, q, J= 7.0Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.87 (2H, s, CH<sub>2</sub>OH), 7.49 (1H, d, J= 7.8Hz, H<sub>5</sub>), 7.86 (1H, t, J=7.8Hz, H<sub>4</sub>), 8.03 (1H, d, J= 7.8Hz, H<sub>3</sub>)

## Ethyl-6-chloromethylpyridine-2-carboxylate (**3**)

Procedure published by Fornasier *et al.* [265].

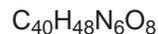
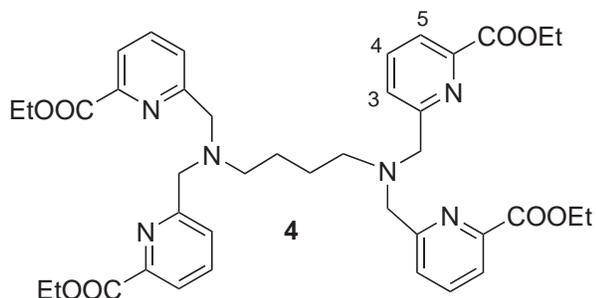
Small portions of ethyl-6-hydroxymethylpyridine-2-carboxylate (**2**) (5.01 g, 27.7 mmol) was added to thionyl chloride (20 mL) at 0 ° C under stirring. After 1h, the solution was allowed to reach room temperature ; the excess of thionyl chloride was removed under reduced pressure (20 mmHg) and co-evaporated with toluene (2×5 mL). The oily residue was dissolved in toluene (100 mL) and the resulting solution was washed with a saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> (100 mL), dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and evaporated to dryness. The crude residue was purified by flash chromatography on neutral aluminium oxide (300 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) to yield the chloride derivative (**3**) as a pale yellow oil (5.00 g, 91%).



$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) :  $\delta = 1.44$  (3H, t,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.48 (2H, q,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.79 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 7.73 (1H, d,  $J = 7.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ), 7.89 (1H, t,  $J = 7.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_4$ ), 8.06 (1H, d,  $J = 7.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_3$ )

### *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxyl ethyl ester pyridin-2-yl)methyl]-1,4-butane diamine (4)

To a solution of ethyl-6-chloromethylpyridine-2-carboxylate (**3**) (2.50 g, 12.5 mmol) in anhydrous acetonitrile (50 mL) were successively added 1,4-diaminobutane dihydrochloride (497 mg, 3.09 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.90 g, 21.0 mmol) and KI (2.08 g, 12.5 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed for 18 hours. After filtration of the salts, the solvent was removed under vacuo and the yellow oil obtained was dissolved in dichloromethane (60 mL). The resulting solution was washed with a saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution (2×60 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and evaporated to dryness to give a yellow oil which was purified by flash chromatography on neutral aluminium oxide (230 mL,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  gradient from 99.5/0.5 to 98/2). The desired product (**4**) was obtained as a white crystalline solid (1.26 g, 55%).

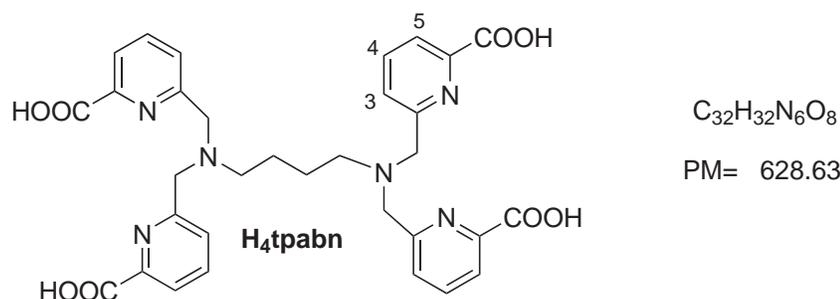


$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) :  $\delta = 1.41$  (12H, t,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.49 (4H, t broad,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.50 (4H, t broad,  $J = 6.0\text{Hz}$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 3.88

(8H, s,  $NCH_2py$ ), 4.45 (8H, q,  $J=7.0\text{Hz}$ ,  $COOCH_2CH_3$ ), 7.74 (8H, m,  $H_3, H_5$ ), 7.95 (4H, dd,  $J=6.8\text{Hz}$ ,  $J=2.2\text{Hz}$ ,  $H_4$ ) **ES-MS** :  $m/z=741.3$  ( $MH^+$ )

### *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]-1,4-butane diamine ( $H_4tpabn$ )

The compound (**4**) (1.26 g, 1.70 mmol) was refluxed for 18 hours in a 6M HCl solution (50 mL). After evaporation of the solvent to  $\sim 5\text{mL}$ , the solution was stored at  $5^\circ\text{C}$  overnight. The white precipitate obtained was filtered, washed with cold water and dried under vacuum to yield  $H_4tpabn \cdot 2HCl \cdot H_2O$  (850 mg, 70%).



$^1H$  NMR (400MHz,  $D_2O$ , 298K,  $pD=6.3$ ) :  $\delta=1.91$  (4H, s,  $CH_2CH_2$ ), 3.32 (4H, s,  $NCH_2$ ), 4.46 (8H, s,  $NCH_2py$ ), 7.27 (4H, m,  $H_4$ ), 7.65 (8H, m,  $H_3, H_5$ )

$^{13}C$  NMR (400MHz,  $D_2O$ , 298K,  $pD=6.3$ ) :  $\delta=22.2$  ( $CH_2$ ), 56.4 ( $CH_2$ ), 59.6 ( $CH_2$ ), 124.1 ( $CHpy$ ), 126.2 ( $CHpy$ ), 138.4 ( $CHpy$ ), 149.8 ( $Cpy$ ), 153.1 ( $Cpy$ ), 172.3 ( $COOH$ )

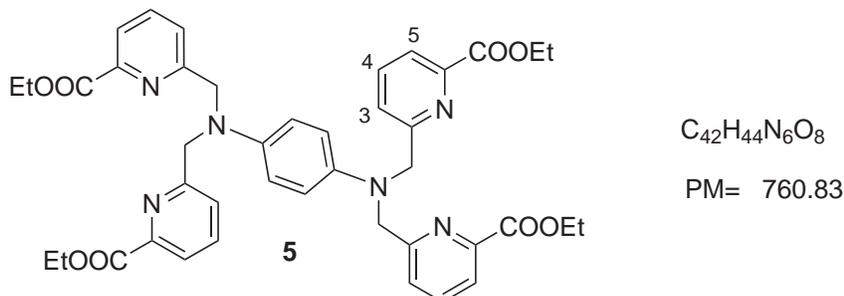
**ES-MS** :  $m/z=629.2$  ( $MH^+$ )

**Elemental analysis** calculated (%) for  $C_{32}H_{32}N_6O_8 \cdot 2HCl \cdot H_2O$  (719.58 g/mol) : C 53.41 ; H 5.04 ; N 11.63 ; Found : C 53.20 ; H 4.98 ; N 11.55

## 2.2 H<sub>4</sub>tpapn ligand

### *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxyl ethyl ester pyridin-2-yl)methyl]-1,4-phenyl diamine (**5**)

To a solution of 1,4-phenyl diamine (330 mg, 3.05 mmol) in anhydrous acetonitrile (50 mL) were successively added ethyl-6-chloromethylpyridine-2-carboxylate (**3**) (2.50 g, 12.5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.73 g, 12.5 mmol) and KI (2.08 g, 12.5 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture, whose color rapidly became bright yellow, was refluxed for 18 hours. After evaporation of the solvent, the yellow solid obtained was dissolved in a (1 : 1) mixture H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (120 mL). The layers were separated and the resulting organic solution was washed with a saturated NaHCO<sub>3</sub> solution (2×60 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and evaporated to dryness. Trituration with diethyl ether yielded the desired product (**5**) as a bright yellow crystalline solid (1.99 g, 86%).

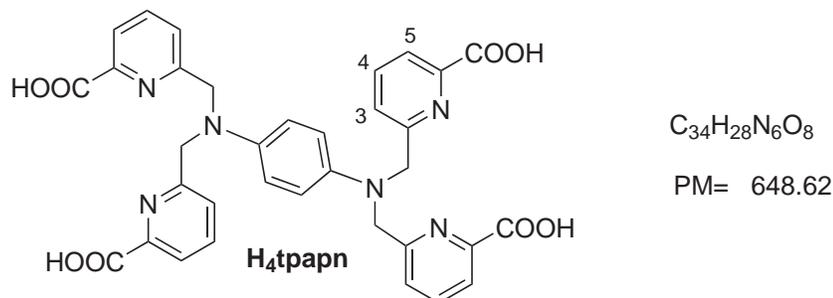


<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K) : δ= 1.41 (12H, t, J= 7.2Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.45 (8H, q, J= 7.2Hz, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.81 (8H, s, NCH<sub>2</sub>py), 6.52 (4H, s, Ph), 7.46 (4H, d, J= 7.2Hz, H<sub>3</sub>), 7.75 (4H, t, J= 7.2Hz, H<sub>4</sub>), 7.97 (4H, d, J= 7.2Hz, H<sub>5</sub>)

### *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]-1,4-phenyl diamine (H<sub>4</sub>tpapn)

The compound (**5**) (1.99 g, 2.62 mmol) was refluxed for 18 hours in a 6M HCl solution (60 mL). After evaporation of the solvent to dryness, the resulting red oil was dissolved in water (30 mL) and the pH was adjusted to 2.5 by addition of 1M

KOH solution. The orange precipitate obtained was filtered, washed with cold water and dried under vacuum to yield the tetrapodal ligand  $H_4tpapn.HCl.2H_2O$  (1.20 g, 63%).



$^1H$  NMR (400MHz,  $D_2O$ , 298K, pD= 7.5) :  $\delta$ = 4.84 (8H, s,  $NCH_2py$ ), 6.80 (4H, s, Ph), 7.49 (4H, d,  $J= 7.5Hz$ ,  $H_3$ ), 7.83 (4H, d,  $J= 7.5Hz$ ,  $H_5$ ), 7.90 (4H, t,  $J= 7.5Hz$ ,  $H_4$ )

$^{13}C$  NMR (400MHz,  $D_2O$ , 298K, pD= 7.5) :  $\delta$ = 57.5 ( $CH_2$ ), 115.5 ( $CHPh$ ), 121.8 ( $CHpy$ ), 123.3 ( $CHpy$ ), 138.4 ( $CHpy$ ), 140.8 ( $CPh$ ), 153.6 ( $Cpy$ ), 158.6 ( $Cpy$ ), 173.2 ( $COOH$ )

ES-MS :  $m/z= 649.5$  ( $MH^+$ )

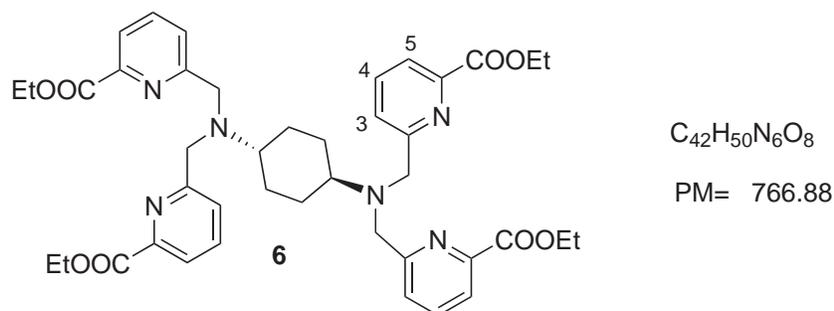
Elemental analysis calculated (%) for  $C_{34}H_{28}N_6O_8.HCl.2H_2O$  (721.12 g/mol) : C 56.63 ; H 4.61 ; N 11.65 ; Found : C 56.43 ; H 4.93 ; N 11.60

## 2.3 $H_4tpacn$ ligand

### *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxyl ethyl ester pyridin-2-yl)methyl]-trans-1,4-cyclohexane diamine (6)

To a solution of ethyl-6-chloromethylpyridine-2-carboxylate (**3**) (2.00 g, 10.0 mmol) in anhydrous acetonitrile (40 mL) were successively added trans-1,4-diamino cyclohexane (286 mg, 2.51 mmol),  $K_2CO_3$  (1.38 g, 10.0 mmol) and KI (1.66 g, 10.0 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed for 18 hours. After evaporation of the solvent, the oily residue was dissolved in a (1 : 1) mixture  $H_2O/CH_2Cl_2$  (100 mL). The layers were separated and the organic solution was wa-

shed with a saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution ( $2 \times 50$  mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and evaporated to dryness. The resulting yellow oil was purified by flash chromatography on neutral aluminium oxide (150 mL,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  gradient from 99.5/0.5 to 95/5). The desired product (**6**) was obtained as a white crystalline solid (1.36 g, 71%).

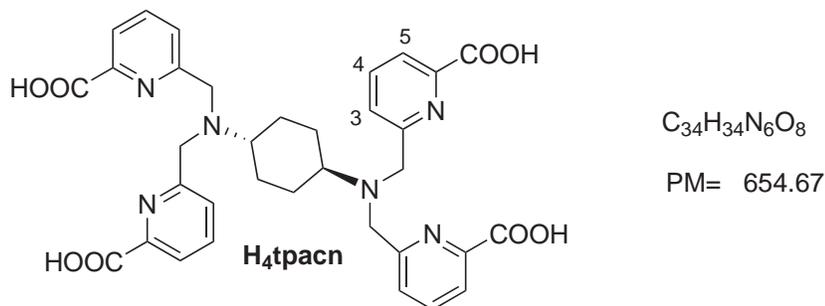


$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) :  $\delta$  = 1.32 (4H, m,  $\text{CH}_{eq}$ ), 1.39 (12H, t,  $J$  = 7.2Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.99 (4H, broad d,  $J$  = 6.0Hz,  $\text{CH}_{ax}$ ), 2.46 (2H, broad t,  $J$  = 6.0Hz,  $\text{NCH}$ ), 3.93 (8H, s,  $\text{NCH}_2\text{py}$ ), 4.42 (8H, q,  $J$  = 7.2Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.74 (8H, d,  $J$  = 7.6Hz,  $\text{H}_3, \text{H}_5$ ), 7.92 (4H, t,  $J$  = 7.6Hz,  $\text{H}_4$ )

**ES-MS** :  $m/z$  = 767.5 ( $\text{MH}^+$ )

### *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]-trans-1,4-cyclohexane diamine ( $\text{H}_4\text{tpacn}$ )

The compound (**6**) (1.36 g, 1.77 mmol) was refluxed for 18 hours in a 6M HCl solution (50 mL) whereupon a white precipitate had formed. After cooling to room temperature, the solid was filtered, washed with cold water and dried under vacuum to yield the tetrapodal ligand  $\text{H}_4\text{tpacn} \cdot 2\text{HCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (1.08 g, 83%).



$^1H$  NMR (400MHz,  $D_2O$ , 298K, pD= 6.8) :  $\delta$ = 2.01 (4H, broad t,  $J$ = 6.2Hz,  $CH_{eq}$ ), 2.63 (4H, broad d,  $J$ = 6.2Hz,  $CH_{ax}$ ), 3.77 (2H, broad m,  $NCH$ ), 4.64 (8H, s,  $NCH_2py$ ), 7.32 (4H, m,  $H_4$ ), 7.67 (8H, d,  $J$ = 7.6Hz,  $H_3$ ,  $H_5$ )

$^{13}C$  NMR (400MHz,  $D_2O$ , 298K, pD= 6.8) :  $\delta$ = 25.3 ( $CH_2$ ), 56.5 ( $CH_2$ ), 64.8 ( $CH_{cyclohex}$ ), 123.9 ( $CH_{py}$ ), 126.5 ( $CH_{py}$ ), 138.9 ( $CH_{py}$ ), 152.7 ( $2 \times C_{py}$ ), ( $C_{py}$ ), 172.2 ( $COOH$ )

ES-MS :  $m/z$ = 655.3 ( $MH^+$ )

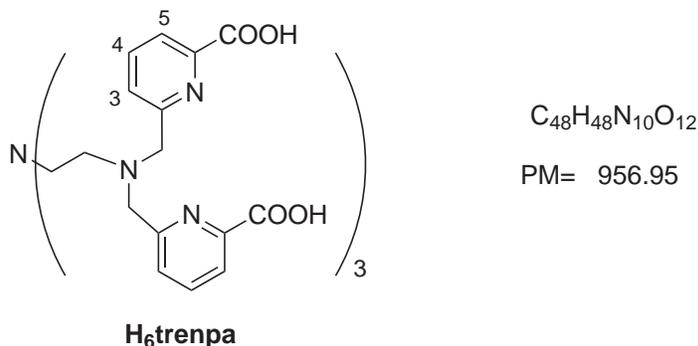
Elemental analysis calculated (%) for  $C_{34}H_{34}N_6O_8 \cdot 2HCl \cdot 0.5H_2O$  (736.63 g/mol) :  
C 55.44; H 5.06; N 11.41; Found : C 55.39; H 4.96; N 11.36

## 2.4 $H_6$ trenpa ligand

### *N,N,N',N',N'',N''*-hexakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]- tris(2-aminoethyl) amine ( $H_6$ trenpa)

To a solution of ethyl-6-chloromethylpyridine-2-carboxylate **3** (3.20 g, 16.0 mmol) in anhydrous acetonitrile (140 mL) were successively added tris(2-aminoethyl)amine (345  $\mu$ L, 2.46 mmol), KI (2.65 g, 16.0 mmol) and  $K_2CO_3$  (2.56 g, 18.5 mmol) under argon atmosphere. After refluxing for 26 hours, the mixture was filtered off to remove the potassium salts. After evaporation of the solvent, the yellow solid obtained was partially dissolved in dichloromethane (100 mL). The resulting mixture was filtered again to remove the remaining white solid and the filtrate was washed with water ( $2 \times 100$  mL) and dried over anhydrous  $Na_2SO_4$ . Evaporation of the solvent yielded a brown oil, which was used without further purification. The crude product (2.13

g) was refluxed overnight in a 6M HCl solution (40 mL). The solvent was then evaporated to ~5 mL, water (100 mL) was added and the pH value was adjusted to 2 by addition of 1M HCl solution. The resulting solution was stored at 5 °C for 14 hours to get light-yellow crystals, which were filtered, washed with a 6M HCl solution and dried under vacuum to yield  $H_6trenpa \cdot 4HCl$  (1.02 g, 36%).



$^1H$  NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O, 298K, pD= 6) :  $\delta$ = 3.56 (12H, s,  $NCH_2CH_2N$ ), 4.45 (12H, s,  $NCH_2py$ ), 7.51 (6H, d,  $J= 5.2Hz$ , H<sub>5</sub>), 7.80 (6H, d,  $J= 5.2Hz$ , H<sub>3</sub>), 7.92 (6H, t,  $J= 5.2Hz$ , H<sub>4</sub>)

$^{13}C$  NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O, 298K, pD= 6) :  $\delta$ = 49.6 (CH<sub>2</sub>), 50.8 (CH<sub>2</sub>), 59.9 (CH<sub>2</sub>), 123.1 (CHpy), 125.9 (CHpy), 138.8 (CHpy), 153.0 (Cpy), 156.4 (Cpy), 172.6 (COOH)

ES-MS :  $m/z= 479.6$  (MH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>

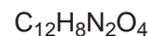
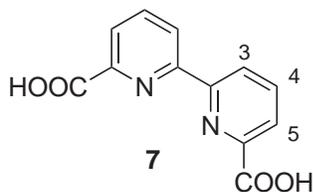
Elemental analysis calculated (%) for  $C_{48}H_{48}N_{10}O_{12} \cdot 4HCl$  (1102.81g/mol) : C 52.28; H 4.75; N 12.70; Found : C 52.37; H 4.64; N 13.11

## 2.5 HPhoxbipyra ligand

### 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (7)

Adapted from the procedure described by Cooper and Rickard [266].  
6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridyl (5.00 g, 27.1 mmol) was added slowly, with stirring, to concentrated sulphuric acid (100 mL). During the addition, the temperature rose to 35 °C. The resulting solution was cooled by an ice-bath and chromium (VI) oxide

(16.3 g, 163 mmol) was added in small portions so that the temperature stayed below 40 ° C. After the addition was complete, the reaction mixture turned rapidly dark green. It was stirred overnight at room temperature and then poured onto crushed ice. The white precipitate formed was filtered off, washed with cold water and dried under vacuum at 40 ° C overnight to yield the 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (**7**) (6.52 g, 98%).

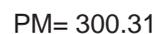
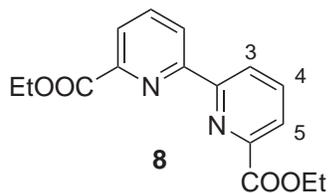


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K) :  $\delta = 8.13$  (2H, dd,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $J = 2.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ),  $8.19$  (2H, t,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_4$ ),  $8.75$  (2H, dd,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $J = 2.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_3$ )

**ES-MS** :  $m/z = 245.5$  ( $\text{MH}^+$ )

### diethyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate (**8**)

To a suspension of the diacid (**7**) (6.52 g, 26.5 mmol) in ethanol (550 mL) was added dropwise concentrated sulfuric acid (28 mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature and was then refluxed overnight under an argon atmosphere. Afterwards the reaction mixture was cooled to 5 ° C by an ice-bath and was slowly poured to a saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution (1.5 L) to be neutralized (pH= 8). After evaporation of ethanol, the mixture was extracted with chloroform (4×550 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered, and concentrated under reduced pressure to afford the desired product (**8**) as a white solid (6.60 g, 83%).

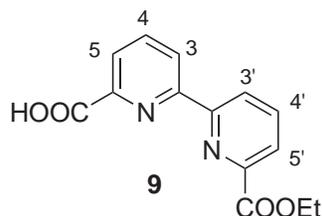


$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) :  $\delta$ = 1.47 (6H, t,  $J$ = 7.0Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.49 (4H, q,  $J$ = 7.0Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.98 (2H, t,  $J$ = 7.8Hz,  $\text{H}_4$ ), 8.15 (2H, dd,  $J$ = 7.8Hz,  $J$ = 1.4Hz,  $\text{H}_5$ ), 8.77 (2H, dd,  $J$ = 7.8Hz,  $J$ = 1.4Hz,  $\text{H}_3$ )

**ES-MS** :  $m/z$ = 301.5 ( $\text{MH}^+$ )

### 6'-ethylester-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (**9**)

The diester (**8**) (2.60 g, 8.68 mmol) was solubilized in a ethanol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 : 1) mixture (75 mL) at 50 ° C under an argon atmosphere. The solution was cooled to room temperature and a solution of NaOH (347 mg, 8.68 mmol) in ethanol (25 mL) was added dropwise under vigorous stirring. After addition was complete (1 hour), the reaction mixture was evaporated to dryness and dissolved in water (50 mL). The insoluble starting product (**8**) was filtered off (0.60 g, 23%). Further extraction of the aqueous layer by chloroform (3×25 mL) yielded the remaining starting product as well as a very small amount of the desired product. After cooling, a white solid formed in the aqueous solution, which was filtered and dried under vacuum. The operation had to be repeated many times to yield all the desired monoacid (**9**) (0.89 g, 38%).



$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$

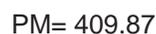
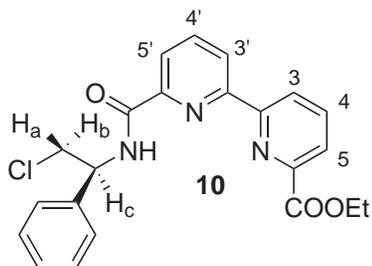
PM= 272.26

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 298K) :  $\delta$ = 1.38 (3H, t,  $J$ = 7.2Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.41 (2H, q,  $J$ = 7.2Hz,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.19 (4H, m,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_{4'}$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{5'}$ ), 8.62 (1H, dd,  $J$ = 7.4Hz,  $J$ = 1.4Hz  $\text{H}_{3'}$ ), 8.75 (1H, dd,  $J$ = 7.4Hz,  $J$ = 1.4Hz,  $\text{H}_3$ )

**ES-MS** :  $m/z$ = 273.5 ( $\text{MH}^+$ )

## 6-ethyl-6'-(N-(2-chloro-1-(*S*)-phenylethyl)amido)-2,2'-bipyridine carboxylate (10)

Adapted from the procedure described by Nishiyama *et al* [249]. 6'-ethylester-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (**9**) (450 mg, 1.65 mmol) was treated with  $\text{SOCl}_2$  (4.5 mL) and  $\sim 10\mu\text{L}$  of DMF. The solution was stirred at room temperature for 14h under an argon atmosphere. Excess of thionyl chloride was removed under reduced pressure and co-evaporated with dry toluene ( $3\times 2\text{mL}$ ) to give the corresponding acid chloride. Then to a solution of (*S*)-2-phenylglycinol (273 mg, 1.98 mmol) and triethylamine (0.75 mL, 5.29 mmol) in chloroform (3.5 mL) at  $0^\circ\text{C}$  was added a solution of the acid chloride in chloroform (7 mL). The mixture was stirred for 1 day at room temperature under argon atmosphere and then  $\text{SOCl}_2$  (0.9 mL) was added. After 3h at room temperature, the mixture was poured into ice-water (60 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5\times 40\text{ mL}$ ). The extract was washed with brine (60 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and concentrated under vacuo to give a pale brown oil which was purified by silica gel flash chromatography (60 mL,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  98/2) followed by trituration with  $\text{Et}_2\text{O}$ . The corresponding amidochloride (**10**) was obtained as a white solid (360 mg, 53%).

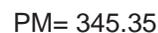
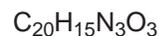
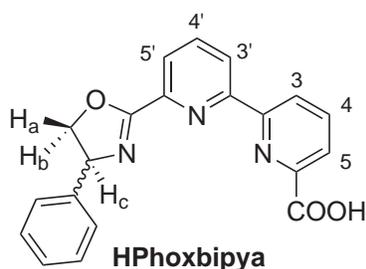


$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K) :  $\delta = 1.49$  (3H, t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.06 (2H, d,  $J = 5.0\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 4.51 (2H, q,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.61 (1H, t,  $J = 5.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_c$ ), 7.41 (5H, m, Ph), 8.02 (1H, t,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $\text{H}_4$ ), 8.04 (1H, t,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{4'}$ ), 8.18 (1H, dd,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ), 8.26 (1H, dd,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{5'}$ ), 8.58 (1H, dd,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{3'}$ ), 8.76 (1H, dd,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_3$ ), 8.85 (1H, d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , NH)

**ES-MS** :  $m/z = 410.7$  ( $\text{MH}^+$ )

## 6'-(4-phenyloxazolin-2-yl)-2,2'-bipyridine-6-carboxylic acid (HPhoxbipya)

To a solution of the amidochloride (**10**) (360 mg, 0.88 mmol) in ethanol (8.5 mL) was added aqueous KOH (1M, 2.7 mL). The reaction was followed by  $^1\text{H}$  NMR : after two days at room temperature the chloride derivative was no more observed. The mixture was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was suspended into water (10 mL) and the pH was adjusted to 3 by addition of aqueous 1M HCl. The pale yellow solid formed was filtered, washed with water and  $\text{Et}_2\text{O}$  and dried under vacuum to yield the desired ligand HPhoxbipya (120 mg, 39%).



$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ , 308K) :  $\delta = 4.31$  (1H, t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_a$ ),  $4.95$  (1H, t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_b$ ),  $5.51$  (1H, t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $\text{H}_c$ ),  $7.36$  (5H, m, Ph),  $8.16$  (4H, m,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_{4'}$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{5'}$ ),  $8.61$  (1H, dd,  $J = 6.4\text{Hz}$ ,  $J = 2.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_{3'}$ ),  $8.71$  (1H, d,  $J = 6.6\text{Hz}$ ,  $J = 2.4\text{Hz}$ ,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (400MHz,  $\text{DMSO}-d^6$ , 308K) :  $\delta = 70.0$  ( $\text{CH}_2$ ),  $75.4$  ( $\text{CH}_{\text{oxa}}$ ),  $123.8$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $124.3$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $125.4$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $125.8$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $127.4$  ( $5 \times \text{CH}_{\text{Ph}}$ ),  $127.1$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $129.3$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $139.2$  ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ),  $139.6$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $142.99$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $146.8$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $155.2$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $163.6$  ( $\text{C}_{\text{oxa}}$ ),  $166.6$  ( $\text{COOH}$ )

**ES-MS** :  $m/z = 346.2$  ( $\text{MH}^+$ ) and  $363.2$  ( $\text{MNa}^+$ )

**Elemental analysis** calculated (%) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (354.36 g/mol) : C 67.79; H 4.55; N 11.86; Found : C 67.89; H 4.40; N 11.92

$[\alpha]_D^{25} = -97,3^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  for  $c = 0,226 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$  ( $\text{DMSO}$ ,  $35^\circ \text{C}$ )



## Synthesis of lanthanide(III) complexes

### 3.1 H<sub>4</sub>tpabn ligand

#### 1D- $\{[\text{Ln}(\text{Htpabn})]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (Ln= Tb, Er)

A solution of  $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.050 mmol) in a mixture EtOH/water (4/1) (5 mL) was allowed to slowly diffuse into the (2L : 1M) solution of  $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.050 mmol) and H<sub>4</sub>tpabn (0.10 mmol) in water (9 mL) at pH 6.5 (adjusted by addition of Et<sub>3</sub>N). Formation of small crystals of  $\{[\text{Ln}(\text{Htpabn})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (Ln= Tb (**I**), Ln = Er (**II**)) suitable for X-ray diffraction was observed within few days. The crystals were filtered, washed with water and dried under vacuum for few minutes to yield the Tb and Er polymers as white (Tb) and pale pink (Er) crystalline powders (58-60%).

**Elemental analysis** of the isolated crystals calculated (%) for

- $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : C 43.06; H 4.63; N 9.41; Found : C 43.10; H 4.52; N 9.49.
- $[\text{Er}(\text{Htpabn})]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  : C, 43.09; H, 4.52; N, 9.42; Found : C, 43.02; H, 4.37; N, 9.31.

Both compounds display the same powder X-ray diffraction (PXRD) patterns than those calculated confirming phase purity and identity of the two polymers.

Slow evaporation of a small portion of the solution containing the crystals of the

erbium complex (**II**) resulted in the isolation of crystals of the partially hydrated compound  $\{[\text{Er}(\text{Htpabn})]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**III**), suitable for X-ray diffraction studies.

**Thermogravimetric analysis** of the complex  $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  displays a first weight loss of 12.16% between 30 and 110 ° C corresponding to the loss of the 6 guest water molecules (calculated : 12.10%). Then decomposition of the complex starts above 250 ° C.

All guest water molecules can be removed by drying the compounds under vacuum at 130 ° C for 6 days.

**Elemental analysis** calculated (%) for

- $[\text{Tb}(\text{Htpabn})]$  : C 48.99; H 3.73; N 10.71; Found : C 48.90; H 3.81; N 10.73.
- $[\text{Er}(\text{Htpabn})]$  : C 48.48; H 3.69; N 10.60; Found : C 48.23; H 3.59; N 10.38.

These elemental analyses were performed under a controlled atmosphere of argon.

## 2D- $\{[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$

A solution of  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.069 mmol) in water (5 mL) was allowed to slowly diffuse into a (2L : 1M) solution of  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.069 mmol) and  $\text{H}_4\text{tpabn}$  (0.138 mmol) in water (9 mL) at pH 6.5 (adjusted by addition of 0.1M KOH solution). Some small crystals suitable for X-ray diffraction corresponding to  $\{[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (**IV**) appeared within two weeks. The crystals were filtered, washed with water and dried under vacuum for few minutes to yield the Eu complex as white crystalline powder (66 %).

**Elemental analysis** of the isolated crystals calculated (%) for

- $[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$  : C 41.30; H 4.98; N 9.03; Found : C 41.33; H 4.54; N 9.10.

The synthesis of the europium polymer was also performed in the presence of triethylamine as a base. The powder obtained displays a very different PXRD pattern. Refinement of cell parameters was tried by automatic indexing by DicVol04<sup>®</sup>. Five solutions were found in the space group  $\text{P}2_1/n$  but they all correspond to an unknown structure. No attempt was carried out to solve this new structure.

**Thermogravimetric analysis** of the complex  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$  shows a first

weight loss of 6.50% between 30 and 110 ° C corresponding to the loss of 3.5 water molecules (calculated : 6.77%). No further loss is observed until decomposition of the complex which starts above 250 ° C.

Drying of the complex under secondary vacuum at 130 ° C for 6 days allowed us to remove only 3.5 water molecules in agreement with TGA analysis.

**Elemental analysis** calculated (%) for [Eu(Htpabn)]·5H<sub>2</sub>O : C 44.30; H 4.53; N 9.69; Found : C 44.42; H 4.73; N 10.04.

## 2D-{\[Tb(Htpabn)]·xH<sub>2</sub>O}\}\_{\infty}

The synthesis of the Tb polymer in the same base conditions (KOH) used for the synthesis of the 2-D Eu polymer (**IV**) led to the isolation of crystals of {[Tb(Htpabn)]·10H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub> (**V**) suitable for X-ray diffraction. However a synthesis carried out on a larger scale but with the same concentrations led to the isolation of crystals of a 1D-polymer {[Tb(Htpabn)]·8H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub> (**VI**). The PXRD data recorded on the bulk isolated compound agree with the presence of only the 1D-polymer.

## 1D-{\[Nd(tpabn)]H<sub>3</sub>O·xH<sub>2</sub>O}\}\_{\infty}

A solution of NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.050 mmol) in a mixture EtOH/water (4/1) (5 mL) was allowed to slowly diffuse into a solution of NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.050 mmol) and H<sub>4</sub>tpabn (0.10 mmol) in water (9 mL) at pH 6.5 (adjusted by addition of Et<sub>3</sub>N). Formation of small crystals suitable for X-ray diffraction of {[Nd(tpabn)]H<sub>3</sub>O·6H<sub>2</sub>O}<sub>∞</sub> (**VII**) was observed within three days . The crystals were filtered, washed with water and dried under vacuum for few minutes to yield the Nd polymer as a white crystalline powder (55%).

**Elemental analysis** of the isolated crystals calculated (%) for [Nd(Htpabn)]H<sub>3</sub>O·6H<sub>2</sub>O : C 42.90; H 4.84; N 9.38; Found : C 43.03; H 4.88; N 9.17.

Synthesis of the neodymium polymer was also performed in the presence of KOH as a base. Both compounds display the same powder X-ray diffraction (PXRD) patterns compatible with those calculated. This confirms identity and phase purity of the polymers isolated in different base conditions.

**Elemental analysis** of the isolated crystals calculated (%) for  $[\text{Nd}(\text{Htpabn})]\text{H}_3\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : C 42.90 ; H 4.84 ; N 9.38 ; Found : C 42.63 ; H 4.71 ; N 9.21.

**Thermogravimetric analysis** of the complex  $[\text{Nd}(\text{Htpabn})]\text{H}_3\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  displays a first weight loss of 11.8 % between 30 and 110 ° C corresponding to the loss of the 6 solvated water molecules (calculated : 12.06%). Decomposition of the complex is observed from 250 ° C.

All the guest water molecules can be removed by drying the isolated solid under vacuum at 130 ° C for 6 days.

**Elemental analysis** calculated (%) for  $[\text{Nd}(\text{Htpabn})]\text{H}_3\text{O}$  : C 48.78 ; H 3.97 ; N 10.67 ; Found : C 48.50 ; H 3.96 ; N 10.47.

This elemental analysis was performed under a controlled atmosphere of argon.

## 1D- $\{[\text{Ln}_{1/2}\text{Ln}'_{1/2}(\text{Htpabn})]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (Ln, Ln' = Eu, Tb, Nd, Yb, Er)

A solution of  $\text{Ln}'\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ln' = Eu, Er, Yb) (4.70  $\mu\text{mol}$ ) in a mixture EtOH/water (4/1) (1 mL) was allowed to slowly diffuse into the (2L : 1M) solution of  $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Tb, Nd, Yb) (4.70  $\mu\text{mol}$ ) and  $\text{H}_4\text{tpabn}$  (9.40  $\mu\text{mol}$ ) in water (1 mL) at pH 6.5 (adjusted by addition of  $\text{Et}_3\text{N}$ ).

Formation of small crystals of 1D- $\{[\text{Ln}_{1/2}\text{Ln}'_{1/2}(\text{Htpabn})]\cdot 14\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (Ln = Nd, Ln' = Er (**VIII**)) ; Ln = Nd, Ln' = Yb (**X**)) and 1D- $\{[\text{Ln}_{1/2}\text{Ln}'_{1/2}(\text{Htpabn})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  (Ln = Tb, Ln' = Eu (**XI**)) suitable for X-ray diffraction was observed within few weeks.

Preliminary photophysical studies were carried out on the crystals in suspension in their mother liquor.

The crystals were then filtered on Millipore Filter, washed with water, dried on air and dispersed in MgO (3.8% wt). The solids obtained were dried under vacuum at 130 ° C for 6 days for further photoluminescence measurements.

### 3.2 H<sub>6</sub>trenpa ligand



A solution of  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.10 mmol) in a mixture DMF/water (1/3) (2 mL) was added to a solution of H<sub>6</sub>trenpa (0.05 mmol) in a mixture DMF/water (1/5) (10 mL) in presence of KOH (350  $\mu\text{L}$  1M solution in water). Acetonitrile was allowed to slowly diffuse into the resulting solution to afford white crystals of  $\{[\text{Tb}_4(\text{Htrenpa})(\text{trenpa})(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{Cl}_n \cdot 35\text{H}_2\text{O}\}$  (**XII**) (66%).

**Elemental analysis** of the isolated crystals calculated (%) for  $[\text{Tb}_4(\text{Htrenpa})(\text{trenpa})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 24\text{H}_2\text{O} + 2.6\text{KCl}$  : C 35.63; H 4.27; N 8.66; Found C 35.71; H 4.20; N 8.66.

**Thermogravimetric analysis** of the isolated Tb complex displays a first weight loss of 7.60% between 30 and 130 °C corresponding to the removal of 14 water molecules (calculated : 7.79%). Then the weight continues to decrease up to a temperature of 330 °C and the loss observed corresponds to the loss of the other water molecules, following by decomposition of the complex.

All the host and coordinated water molecules can be removed by drying the terbium complex under vacuum at 130 °C for 6 days.

**Elemental analysis** calculated (%) for  $[\text{Tb}_4(\text{Htrenpa})(\text{trenpa})]\text{Cl} + 2.6\text{KCl}$  : C 41.66; H 3.10; N 10.12; Found C 41.52; H 3.28; N 10.27.

### 3.3 H<sub>4</sub>tpapn ligand



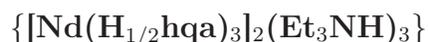
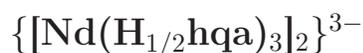
A solution of  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5.78  $\mu\text{mol}$ ) in water (0.7 mL) was allowed to slowly diffuse into the complexe solution of  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5.78  $\mu\text{mol}$ ) and H<sub>4</sub>tpapn (11.56  $\mu\text{mol}$ ) in water (0.9 mL) at pH 6.5 (adjusted by addition of 1M KOH solution). Formation of yellow crystals suitable for X-ray diffraction of  $[\text{Tb}_2(\text{tpapn})(\text{dhmpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  was observed within two months.

## [Eu<sub>2</sub>(tpapn)(dhmpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

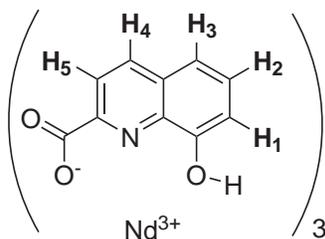
The AGAR gel was prepared as followed : 100 mg of AGAR was refluxed into 10 mL of MilliQ water until the solution became clear. The hot solution was poured into the U-shape crystallisation tube. After the gel solidified by cooling down at room temperature, some MilliQ water was poured into each arm of the tube to prevent the gel from drying.

A solution of H<sub>4</sub>tpapn (0.010 mmol) in water (2 mL) at pH 7 (adjusted by addition of 1M KOH solution) was poured into one arm of the U-shape crystallisation tube. An aqueous solution of EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.010 mmol) (2 mL) was added into the other arm of the tube. Both arms of the tube were sealed and the solutions were allowed to slowly diffuse through the AGAR gel at room temperature. Yellow crystals suitable for X-ray diffraction formed within three months. X-ray diffraction studies revealed the presence of a dimeric structure [Eu<sub>2</sub>(tpapn)(dhmpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] isostructural to the terbium complex.

## 3.4 H<sub>2</sub>hqa ligand



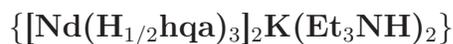
A solution of Nd(OTf)<sub>3</sub> (0.114 mmol) in MeOH (2 mL) was added, under stirring, to a methanolic solution of H<sub>2</sub>hqa (0.34 mmol) (2 mL). Deprotonation of the ligand was achieved using Et<sub>3</sub>N (95.2 μL, 0.68 mmol). The yellow mixture was refrigerated overnight at 5 °C. The insoluble white precipitate formed was removed by filtration and the filtrate was concentrated to a minimum amount of MeOH (~2 mL). Diisopropylether was allowed to slowly diffuse into the resulting solution until some yellow needles of {[Nd(H<sub>1/2</sub>hqa)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(Et<sub>3</sub>NH)<sub>3</sub>}·Et<sub>3</sub>NHOTf (**XIII**) suitable for X-ray diffraction formed. A sufficient amount of the needles were collected to carry out the photoluminescence measurements of the dimeric complex {[Nd(H<sub>1/2</sub>hqa)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}<sup>3-</sup>.



$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 0.8$  (27H, t,  $J = \text{Hz}$ ,  $\text{HN-H}_2\text{CH}_3$ ), (18H, q,  $J = \text{Hz}$ ,  $\text{HN-H}_2\text{CH}_3$ ), 6.96 (6H, broad d,  $\text{H}_3$ ), 7.59 (6H, broad t,  $\text{H}_2$ ), 8.36 (6H, d,  $J = 7.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_1$ ), 9.49 (6H, d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ), 9.84 (6H, d,  $J = 8.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_4$ )

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum is in agreement with the presence of three molecules of  $\text{Et}_3\text{NH}^+$  as counter-ions.

Full attribution of the spectrum was achieved by 2D-COSY and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY experiments



A solution of  $\text{Nd}(\text{OTf})_3$  (0.034 mmol) in methanol (0.4 mL) was added to a solution of  $\text{H}_2\text{hqa}$  (0.102 mmol) in methanol (0.4 mL). Deprotonation of the ligand was achieved using a large excess (140  $\mu\text{L}$ , 1.0 mmol) of  $\text{Et}_3\text{N}$ . The complex solution was evaporated to dryness and redissolved in a minimum amount of  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.5 mL). Monocrystals of the complex  $\{[\text{Nd}(\text{H}_{1/2}\text{hqa})_3]_2\text{K}(\text{Et}_3\text{NH})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**XIV**) were obtained by slow diffusion of 3.1 equivalents of aqueous 1M KOH solution (102  $\mu\text{L}$ ) diluted in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1 mL) into the above complex solution.



A solution of  $\text{Nd}(\text{OTf})_3$  (0.092 mmol) in water (1.5 mL) was added, under stirring, to an aqueous solution of  $\text{H}_2\text{hqa}$  (0.276 mmol) (1.5 mL) at pH 12 adjusted by addition of aqueous KOH (1M). pH of the resulting solution was readjusted to 12 by addition of KOH (0.1 M). The mixture was evaporated to dryness, the orange oil obtained was dissolved in a minimum amount of MeOH ( $\sim 2$  mL) and the mixture was refrigerated overnight at  $5^\circ\text{C}$ . The insoluble white precipitate formed was removed by filtration and diisopropylether was allowed to slowly diffuse into resulting

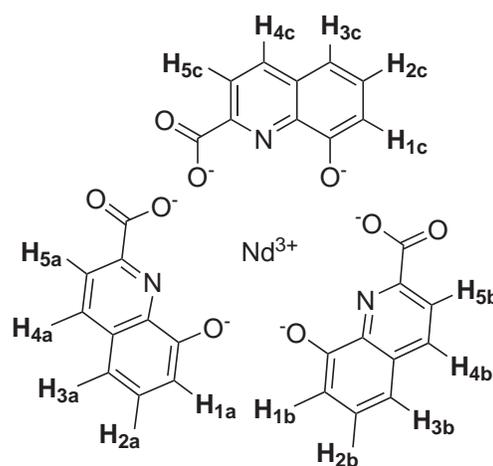
filtrate. The suspension was refrigerated until some orange cubic crystals suitable for X-ray diffraction formed. The crystals were separated by filtration and dried under vacuum to yield  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3$  (40%).

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the crystals showed that two sets of signals are present : a major set of 15 peaks and a minor one ( $\sim 12\%$ ) of 5 peaks. The major species corresponds to the *anti* isomer whereas the minor one represents the *syn* isomer.

**ES-MS** :  $m/z = 860.0$  (100)  $\{[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_4\}^+$

**Elemental analysis** calculated (%) for  $[\text{Nd}(\text{hqa})_3]\text{K}_3 \cdot 4\text{MeOH} + 0.8\text{KOTf}$  : C 37.94 ; H 2.84 ; N 3.81 ; Found C 37.93 ; H 2.83 ; N 4.48.

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298K) :  $\delta =$   
 5.45 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{5a}$ ), 5.95 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{5b}$ ), 6.90 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{1a}$ ), 6.96 (0.4H, d,  $\text{H}_{3'}$ ), 7.30 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{3a}$ ), 7.61 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{4a}$ ), 7.87 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{2a}$ ), 7.97 (0.4H, t,  $\text{H}_{2'}$ ), 7.99 (0.4H, d,  $\text{H}_{1'}$ ), 9.03 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{4b}$ ), 9.17 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{5c}$ ), 9.29 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{3b}$ ), 9.32 (0.4H, d,  $\text{H}_{5'}$ ), 9.40 (0.4H, d,  $\text{H}_{4'}$ ), 9.59 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{3c}$ ), 10.27 (3H, m,  $\text{H}_{2b}$ ,  $\text{H}_{2c}$ ,  $\text{H}_{4c}$ ), 12.16 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{1b}$ ), 12.24 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{1c}$ )



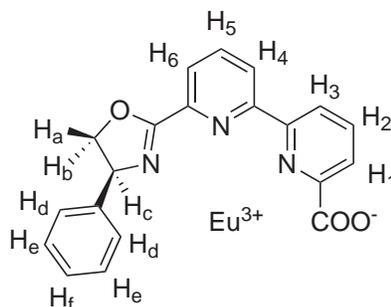
Full attribution of the spectrum was achieved by 2D-COSY and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY experiments

### 3.5 HPhoxbipyra ligand

$[\text{Eu}(\text{Phoxbipyra})_2]^+$

Triethylamine (16  $\mu\text{L}$ , 0.115 mmol) was added to a suspension of HPhoxbipyra (0.115 mmol) in anhydrous methanol (2 mL). The resulting solution was stirring at

room temperature for 2h and  $\text{Eu}(\text{OTf})_3$  (0.0575 mmol) in solution in methanol (2 mL) was then added. The complex solution was agitated at room temperature for a further 1 hour. Slow diffusion of anhydrous diisopropylether into the methanolic solution resulted in the formation of a white crystalline solid which was filtered and dried under vacuum overnight.



### Studies in methanol

Protons  $H_x$  and  $H_{x'}$  correspond to the **A** and **A'** species, respectively.

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -13.38$  (0.8H, broad t,  $H_{c'}$ ), 0.41 (0.8H, broad t,  $H_{b'}$ ), 1.58 (0.8H, broad s,  $H_{6'}$ ), 2.45 (4H, broad s,  $H_d$ ), 3.55 (2H, broad t,  $H_a$ ), 4.10 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_6$ ), 4.55 (4H, broad s,  $H_e$ ), 5.37 (2H, t,  $J = 6.8\text{Hz}$ ,  $H_f$ ), 5.51 (0.8H, broad t,  $H_{a'}$ ), 5.74 (1.6H, s,  $H_{4'}$ ,  $H_{5'}$ ), 6.11 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_4$ ), 6.92 (2H, t,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_5$ ), 6.95 (0.8H, m,  $H_{3'}$ ), 7.29 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_1$ ), 7.38 (2H, broad t,  $H_b$ ), 7.53 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_3$ ), 7.58 (0.8H, m,  $H_{1'}$ ), 8.75 (2H, t,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_2$ ), 8.861 (0.8H, t. br.,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $H_{2'}$ ), 9.44 (0.8H, broad t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $H_{f'}$ ), 10.07 (1.6H, broad t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ,  $H_{e'}$ ), 11.70 (2H, broad t,  $H_c$ ), 12.64 (1.6H, broad s,  $H_{d'}$ )

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $45^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = -10.72$  (0.8H, broad t,  $H_{c'}$ ), 0.86 (0.8H, broad t,  $H_{b'}$ ), 2.60 (0.8H, broad s,  $H_{6'}$ ), 3.72 (2H, t,  $J = 8.6\text{Hz}$ ,  $H_a$ ), 3.79 (4H, broad s,  $H_d$ ), 4.93 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_6$ ), 5.24 (0.8H, t,  $J = 8.4\text{Hz}$ ,  $H_{a'}$ ), 5.30 (6H, broad t,  $J = 6.8\text{Hz}$ ,  $H_e$ ,  $H_f$ ), 5.83 (0.8H, d,  $J = 7.5\text{Hz}$ ,  $H_{4'}$ ), 5.92 (0.8H, t,  $J = 7.5\text{Hz}$ ,  $H_{5'}$ ), 6.09 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_4$ ), 6.57 (2H, t,  $J = 8.6\text{Hz}$ ,  $H_b$ ), 6.77 (0.8H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_{3'}$ ), 7.04 (2H, d,  $J = 7.9\text{Hz}$ ,  $H_1$ ), 7.11 (2H, t,  $J = 7.8\text{Hz}$ ,  $H_5$ ), 7.33 (2H, d,  $J =$

7.9Hz, H<sub>3</sub>), 7.39 (0.8H, d, J= 7.8Hz, H<sub>1'</sub>), 8.54 (2H, t, J= 7.9Hz, H<sub>2</sub>), 8.65 (0.8H, t, J= 7.8Hz, H<sub>2'</sub>), 8.96 (2H, broad s, H<sub>c</sub>), 9.09 (0.8H, t, J= 7.2Hz, H<sub>f'</sub>), 9.63 (1.6H, broad t, J= 7.2Hz, H<sub>e'</sub>), 11.80 (1.6H, broad s, H<sub>d'</sub>)

**ES-MS** : m/z= 841.1 {[Eu(Phoxbipyra)<sub>2</sub>]}<sup>+</sup>

### Studies in anhydrous acetonitrile

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, anhydrous CD<sub>3</sub>CN, 25 ° C) :

- **C** species : δ= 1.08 (2H, broad s, H<sub>c</sub>), 2.97 (2H, t, J= 8.6Hz, H<sub>b</sub>), 3.69 (2H, t, J= 8.6Hz, H<sub>a</sub>), 6.25 (6H, broad s, H<sub>d</sub>, H<sub>1</sub>), 6.67 (2H, d, J= 7.8Hz, H<sub>6</sub>), 7.15 (4H, m, H<sub>e</sub>), 7.25 (2H, d, J= 7.8Hz, H<sub>4</sub>), 7.42 (2H, t, J= 7.2Hz, H<sub>f</sub>), 7.93 (2H, t, J= 7.8Hz, H<sub>5</sub>), 8.33 (2H, d, J= 7.8Hz, H<sub>3</sub>), 8.64 (2H, t, J= 7.8Hz, H<sub>2</sub>)
- **C'** species : δ= -4.78 (0.8H, broad s), 1.27 (0.8H, broad s), 1.82 (0.8H, broad s), 3.54 (0.8H, broad s), 6.18 (0.8H, broad s), 6.90 (0.8H, broad s), 7.45 (0.8H, broad s), 7.87 (0.8H, broad s), 8.20 (0.8H, broad s), 8.42 (2.4H, broad s), 8.90 (1.6H, broad s)
- **B** species : δ= -20.00 (0.6H, broad s), -11.22 (0.6H, broad s), -5.18 (0.6H, broad s), -4.10 (0.6H, broad s), 0.08 (0.6H, broad s), 2.13 (1.2H, broad s), 4.59 (0.6H, broad t), 6.00 (0.6H, broad s), 6.46 (0.6H, broad s), 7.85 (1.2H, broad d, J= 6.8Hz), 9.15 (1.2H, broad d, J= 6.8Hz), 9.27 (0.6H, d, J= 7.2Hz), 9.29 (0.6H, d, J= 8.4Hz), 9.38 (0.6H, t, J= 7.2Hz), 9.68 (1.2H, broad t), 9.81 (1.2H, broad t), 10.14 (0.6H, broad t, ), 10.45 (1.8H, broad s), 12.39 (1.2H, broad s), 17.61 (0.6H, broad s)

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, anhydrous CD<sub>3</sub>CN, 45 ° C) :

- **C** species : δ= 1.40 (2H, t, J= 9.3Hz, H<sub>c</sub>), 3.11 (2H, t, J= 9.3Hz, H<sub>b</sub>), 3.84 (2H, t, J= 9.3Hz, H<sub>a</sub>), 6.26 (4H, d, J= 7.3Hz, H<sub>d</sub>), 6.35 (2H, d, J= 7.9Hz, H<sub>1</sub>), 6.75 (2H, d, J= 7.7Hz, H<sub>6</sub>), 7.11 (6H, m, H<sub>e</sub>, H<sub>4</sub>), 7.36 (2H, t, J= 7.4Hz, H<sub>f</sub>), 7.88 (2H, t, J= 7.7Hz, H<sub>5</sub>), 8.18 (2H, d, J= 7.9Hz, H<sub>3</sub>), 8.58 (2H, t, J= 7.9Hz, H<sub>2</sub>)

- **C'** species :  $\delta = -3.70$  (0.8H, broad s,  $H_{c'}$ ), 1.28 (0.8H, broad t), 2.34 (0.8H, broad s), 3.59 (0.8H, broad s), 6.15 (0.8H, broad s), 6.85 (0.8H, broad s), 7.52 (0.8H, broad s), 7.78 (0.8H, broad s), 8.07 (0.8H, broad s), 8.27 (1.6H, broad s,  $H_{e'}$ ), 8.35 (0.8H, broad s), 8.66 (1.6H, broad s,  $H_{d'}$ )

At 45 ° C, protons of the **B** species are too broad to be easily described.

**ES-MS** :  $m/z = 841.2$   $\{[Eu(Phoxbipyra)_2]^+\}^+$  ;  
 $m/z = 1334.2$   $[Eu_3(Phoxbipyra)_6](OTf)\}^{2+}$  ;  
 $m/z = 1829.2$   $\{[Eu_2(Phoxbipyra)_4](OTf)\}^+$  ;  $\{[Eu_4(Phoxbipyra)_8](OTf)_2\}^{2+}$   
 $m/z = 2818.2$   $\{[Eu_3(Phoxbipyra)_6](OTf)_2\}^+$  ;  
 et  $m/z = 3807.3$   $\{[Eu_4(Phoxbipyra)_8](OTf)_3\}^+$

### Studies in hydrous acetonitrile

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, hydrous CD<sub>3</sub>CN, 25 ° C) :

- **C** species :  $\delta = 0.89$  (2H, t,  $J = 8.9$ Hz,  $H_c$ ), 3.03 (2H, t,  $J = 8.9$ Hz,  $H_b$ ), 3.73 (2H, t,  $J = 8.9$ Hz,  $H_a$ ), 6.29 (6H, m,  $H_d, H_1$ ), 6.69 (2H, d,  $J = 7.7$ Hz,  $H_6$ ), 7.17 (6H, m,  $H_e, H_4$ ), 7.43 (2H, t,  $J = 7.3$ Hz,  $H_f$ ), 7.93 (2H, t,  $J = 7.7$ Hz,  $H_5$ ), 8.27 (2H, d,  $J = 7.8$ Hz,  $H_3$ ), 8.65 (2H, t,  $J = 7.8$ Hz,  $H_2$ )
- **C'** species : -4.31 (0.8H, broad s,  $H_{c'}$ ), 1.04 (0.8H, broad t), 2.20 (0.8H, broad s), 3.59 (0.8H, broad t,  $J = 7.2$ Hz, 8.0Hz), 6.15 (0.8H, d,  $J = 8.0$ Hz), 6.79 (0.8H, d,  $J = 8.5$ Hz), 7.53 (0.8H, t,  $J = 8.5$ Hz), 7.75 (0.8H, d,  $J = 7.6$ Hz), 8.16 (0.8H, t,  $J = 6.8$ Hz, 7.6Hz), 8.39 (2.4H, t,  $J = 6.9$ Hz), 8.85 (1.6H, d,  $J = 6.3$ Hz,  $H_{d'}$ )

**ES-MS** :  $m/z = 841.1$   $\{[Eu(Phoxbipyra)_2]\}^+$

Slow diffusion of diisopropylether into the anhydrous acetonitrile solution allowed us to obtain suitable crystals for X-ray diffraction of  $[Eu_3(Phoxbipyra)_6](OTf)_3 \cdot 4CH_3CN$  (**XVI**).



# Analytical

## 4.1 Potentiometric titrations

### Material

Potentiometric titrations were performed with a Metrohm 751 GPD Titrino potentiometer equipped with a 5-mL piston burette. The pH values are measured by a combined pH glass electrode Metrohm (Standard : Ag/AgCl in KCl 3M). The cell is thermostated at  $25.0 \pm 0.1$  ° C. All the titrations are performed under a stream of argon in a KCl 0.1M solution where the ionic strength  $\mu$  is fixed.

The titrating HCl and KOH 0.1M solutions are prepared from dilution of commercially available titrated solutions (Titrisol, Merck) with MilliQ water (demineralised water obtained from the Millipore/MilliQ system). Ion product of water is supposed to be constant ( $\log K_w = 13.77$  [267]).

### Electrode calibration

Calibration of the electrode system is performed prior to each measurement. The electromotive force is given by

$$E_{measured} = E^0 - f \times \frac{1000 \times RT \times \ln 10}{F} \times pH$$

with  $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  and  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$  (Faraday constant). Both  $E^0$  and  $f$  are determined by titrating 0.6 mL of 0.1M HCl diluted into 20 mL

of a KCl 0.1M solution with 0.1M KOH by using the acid range of the titration. 24 aliquots of 0.05 mL are added. The electrode is considered to be stable when values of  $E^0$  and  $f$  are reproducible upon at least 2 titrations.

## Titration

20 mL solution of ligand ( $1.10^{-4}$ M) in 0.1M KCl is titrated with a 0.1M KOH solution added by means of the piston burette. Aliquots of 10  $\mu$ L are added and a waiting time of 120 s is imposed between two measurements. A back titration with a 0.1M HCl solution is carried out under the same conditions. Each experiment is performed at least 3 times.

The data are mathematically treated by the program HYPERQUAD2000<sup>®</sup> [268] to give the protonation constants  $K_{ai}$  of the ligand. The initial concentrations of the ligand and the protons as well as the ionic product of water ( $\log K_w = 13.77$  at 298K [267]) are fixed. The model is considered as valid if the experimental error value ( $\sigma$ ) is close to 1. All values and errors represent the average of at least three independent experiments.

## 4.2 Photoluminescence measurements

Low-resolution luminescence measurements (spectra and lifetimes) were recorded on a *Fluorolog FL 3-22* spectrometer from *Spex-Jobin-Yvon-Horiba* with double grating emission and excitation monochromators, and a R928P photomultiplier.

For measurements in the visible range, broad band excitation of the finely powdered samples was achieved by a *Zeiss XBO 450 W* xenon high-pressure lamp coupled with a *Zeiss M-20* monochromator and selective excitation of the Eu(III)  $^5D_0$  level tunable *Coherent CR-599* dye laser. The emitted light was analyzed at  $90^\circ$  with a *Spex 1404* double monochromator with holographic gratings (band-path used 0.01-0.2 nm). Light intensity was measured by a *RCA 31034* photomultiplier with a cooled S-20 photocathode ( $-20^\circ\text{C}$ ), coupled to a *Lecroy* linear amplifier (500 MHz) and a *Stanford Research SR-400* double photon counter. The spectra were transfer-

red into a PC and corrected for the instrumental function.

For measurement in the NIR spectral range, the spectrometer was fitted with a second measuring channel equipped with a *FL-1004* single grating monochromator and light intensity was measured by two *Jobin-Yvon* solid state InGaAs detectors (i) *DSS-IGA020L*, cooled to 77 K (range 800-1600 nm) and (ii) *DSS-IGA020A* (range 800-1700 nm) working at rt and inserted into a LN2 housing including an elliptical mirror (90° beam path) and coupled to a *Jobin Yvon SpectrAcq2* data acquisition system. Samples were put in 1-cm path length quartz Suprasil<sup>®</sup> cells and the temperature was kept constant at 25.0±0.1 °C by using a *FL-1027* thermostated cell holder connected to a water bath. All spectra were corrected for the instrumental functions. Phosphorescence lifetimes ( $\tau$ ) were measured in time-resolved mode. They are averages of three independent measurements, which were made by monitoring the decay at the maxima of the emission spectra, enforcing a 0.05-0.5 ms delay. The mono-exponential decays were analyzed with *Origin 7.0*<sup>®</sup>. The general layout of the instrumental setup for the high resolution emission spectra in the NIR region was as follows. All components are connected to a controller PCI card which, in turn, transfers information to and from the computer and allows the data treatment through an application developed in the laboratory with the *Labview*<sup>®</sup> 7.0 software from *National Instrument*. Three types of excitation light sources linked to optical fibers from *Optonet* were used, (i) a *Zeiss XBO 450 W* xenon high-pressure lamp coupled with a *1/4 M 77200* monochromator from *Oriel* controlled by a specially designed stepper motor and shutter unit for broad-band excited emission and excitation spectra, (ii) a tunable *Coherent CR-599* dye laser (band-path 0.03 nm, 50-300 mW) pumped by a continuous *Coherent Innova-90* argon laser (8 W) for which the lines at 465.8, 488 and 514 nm were used, and (iii) an *OPOTEK Vibrant<sup>TM</sup> 355 I* tunable laser system including a *Quantel Brilliant Nd : YAG* laser (330 mJ at 1064 nm) equipped with frequency doubler (160 mJ at 532 nm), tripler (110 mJ at 355 nm), quadrupler (54 mJ at 266 nm) and a *MagicPrism<sup>TM</sup> OPO* crystal (line width 2-15 cm<sup>-1</sup>, 25-54 mJ from 410 to 690 nm and 2-12 mJ from 720 to 2400 nm) pumped at 355 nm. The emitted light was analyzed at 90° with a *Spex 1870*

single monochromator with 950 g/mm holographic gratings blazed at 900 nm. Light intensity was measured by a cooled *NIR PMT Module H9170-75* from *Hamamatsu* photomultiplier equipped with an *A9176MOD* adaptor and coupled to a *Stanford Research SR-400* double photon counter for emission spectra.

For lifetime determinations, the output signal of the photomultiplier was fed into a *Lecroy LT262* oscilloscope (1 GHz) to avoid saturation of the signal and then into a *Stanford Research SR-430* multichannel scaler. Data were transferred into a PC and corrected for the instrumental function. Low-temperature measurements were performed with the help of a *CTI-Cryogenics Cryodyne<sup>®</sup> M-22* closed-cycle refrigerator controlled by a *Lakeshore 321* temperature controller.

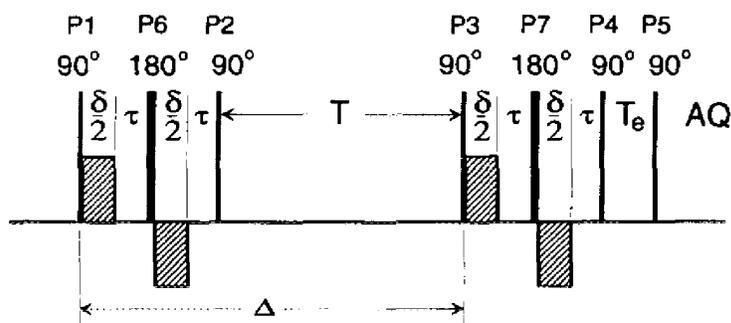
The Quantum yields in the solid state were determined by an absolute method using an integration sphere coupled to the *Spex Fluorolog FL-3-22* fluorimeter [269].

### 4.3 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

All of the NMR experiments were carried out on *Unity VARIAN 400* spectrometer ( $^1\text{H}$  : 399.96 MHz).

#### Diffusion coefficients measurement

The diffusion NMR experiments were performed using a Pulse-Field Gradient STimulated Echo (PFGSTE) sequence, using bipolar Gradients, at 298 K [270, 271]. No spinning was applied to the NMR tube. The following BPP-LED (**B**ipolar **P**ulse **P**air-**L**ongitudinal **E**ddy-current **D**elay) sequence was applied [271] with  $\delta = 5$  ms and  $\tau = 2.9$  ms (Figure 132).



**Figure 132** – *BPP-LED pulse sequence for the measurement of diffusion.*

The diffusion time  $T$  was optimized at 50 ms for both complexes in  $\text{CD}_3\text{CN}$  and  $\text{CD}_3\text{OD}$ . The evolution of the pulsed-field gradient during the NMR diffusion experiments was established in 30 steps, applied linearly between 1 and 30  $\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$ . In the present sequence the intensity of the signal is given by the following equation [271] :

$$I = I(0) \cdot \exp\left(-D \cdot g^2 \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right)\right) \quad (4.1)$$

with

$D$  : Diffusion coefficient ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\Delta$  : Time between two gradient pulse sequences (s)

$\delta$  : Bipolar gradient duration (s)

$\tau$  : Pulse separation delay (s)

$\gamma$  : Magnetogyric ratio of the observed nucleus ( $\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ )

$g$  : gradient strength ( $\text{T}\cdot\text{m}^{-1}$ )

The diffusion coefficient can be calculated from the slope of the line obtained plotting  $\ln(I/I(0))$  against  $g^2$ .

## 4.4 Thermogravimetric analyses (TGA)

Thermogravimetric analysis are performed under an argon atmosphere between room temperature and 800 °C using a *SETARAM TGA92* thermal analyzer. The

samples ( $\sim 5$  mg) are carefully weighed and put into a platinum crucible which is then attached on a small hook and slowly placed into the oven. After opening of the argon stream, the sample is left at  $30^\circ\text{C}$  until its weight stabilises ( $\sim 10$  min). The temperature of the oven is then increased up to  $800^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10^\circ\text{C} / \text{min}$ . The weight loss of the compound can be directly visualised. No attempt was carried out to analyse the resulting black powders.

# Crystallography

## 5.1 Single crystal X-ray diffraction

### Structures XIII-XV obtained with H<sub>2</sub>hqa ligand

The crystals were analyzed using a *Bruker SMART CCD area* detector three-circle diffractometer (Mo K $\alpha$  radiation, graphite monochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The cell parameters were obtained with intensities detected on three batches of 15 frames with a 10 s exposure time. The crystal-detector distance was 5 cm. For three settings of  $\varphi$  narrow data frames were collected for  $0.3^\circ$  increments in  $\omega$ . A hemisphere of data was collected. At the end of data collection, the first 50 frames were recollected to establish that crystal decay had not taken place during the collection. Unique intensities with  $I > 10 \sigma(I)$  detected on all frames using the Bruker program were used to refine the values of the cell parameters. The substantial redundancy in data allows empirical absorption corrections to be applied using multiple measurements of equivalent reflection with the SADABS Bruker program [272]. Space groups were determined from systematic absences, and they were confirmed by the successful solution of the structure.

The structures were solved by direct methods using the SHELXTL 6.14 package [273] and for all structures, all atoms, including hydrogen atoms, were found by difference Fourier syntheses. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined on

F<sup>2</sup>. Hydrogen atoms were refined isotropically.

## Complexes I-XII and XVI

Because of their very small size and diffraction at low angle all the crystals except those obtained with the H<sub>2</sub>hqa ligand required the use of synchrotron radiation for X-ray diffraction studies. They have been analyzed at the Swiss-Norwegian Beam Lines (SNBL) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Furthermore to avoid evaporation of lattice solvent molecules, the crystals were handled in a mixture of water/oil and rapidly frozen.

Diffraction data were collected at 100 K for all compounds except for complex **III** (293 K) using either *MAR345 Image Plate* or *KUMA* detectors, at a wavelength of 0.71 Å and a crystal-to-detector distance of 150 mm.

The structures of the polymers obtained with the H<sub>4</sub>tpabn ligand were solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares technique on F<sup>2</sup> using the SHELXL97 program. H(C) atoms were modeled in the riding model, while the H(N) atoms were located from a difference Fourier map and refined independently. For complex **II** a total of 10 out of 28 H(O) atoms of water molecules were also located. For complex **VII** only the H(O) atom of the protonated water molecule was located. All the other H(O) atoms of water molecules were modelled.

For polymeric structure **XII**, 300 frames with an exposure time of 30 s and a rotation step of 0.8° have been collected. Diffraction intensities were integrated using CrysAlis software [274]. The data were corrected for Lorentz factor and polarization effects. Absorption correction and scaling of frames for the decaying intensity of the synchrotron beam were performed using SADABS [272]. The structure was solved using SHELXS and refined anisotropically using SHELXH (structure refinement program for huge structures) [275]. The H-atom at site N21 was located from the difference Fourier map and refined independently. 42 positions of water molecules were identified from difference Fourier maps. Occupation factors has been refined for 13 of them. The occupancies suggest 37 water molecules per asymmetric unit.

Hydrogen atoms of water molecule were not located. Hydrogen atoms bonded to carbon atoms were refined using the riding model. All peaks of residual electron density higher than  $0.85 \text{ e}/\text{\AA}^3$  are located in the close vicinity of the oxygen atoms of water molecules and the terbium atoms. PLATON [276] did not detect higher metric or crystallographic symmetry, but revealed a number of voids of up to  $\sim 210 \text{ \AA}^3$  in volume, which however in total occupy less than 5% of the crystal volume. Experimental details for X-ray data collections of the terbium complex are given in Table 33 in Annexe D.

For complex **XVI** only two of three triflate anions could be modelled because the third one is disordered around the 2-axis. Because of the almost empty cavity along the 00z direction, quite a lot of soft restraints had to be added to make the thermal ellipsoids behave well. The small value of the standard uncertainty of the Flack parameter (0.015) combined with the very good value of the Friedel pair coverage (99.8%) allowed to determine the absolute configuration of the crystal very precisely.

All crystal data and structure refinements are given in Annexe D.

## 5.2 Powder X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction (PXRD) data for isolated solid samples were recorded on a *PANalytical X'Pert MPD* diffractometer at 40 kV and 40 mA for Co  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ ) with a scan speed of  $0.05^\circ / \text{min}$  and a step size of  $0.01^\circ$  in  $2\theta$ . The solid samples were deposited on a glass substrate recovered with a small amount of silicon grease. Calculated XRPD patterns were produced using the MERCURY program and the single-crystal data. Phase purity of the bulk products was confirmed by comparison of the observed and calculated PXRD patterns.

Absorption experiments as well as PXRD data for crystalline samples in their mother liquor were recorded in sealed capillary tubes at the ESRF on a *MAR354 image plate* detector for Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.711385 \text{ \AA}$ ). The capillary-detector

distance was 400 nm and the exposure-time frame of 30 s. Refinement of cell parameters was carried out by automatic indexing by *DicVol04*®.





# Bibliographie

- [1] R. M. YEH, A. V. DAVIS et K. N. RAYMOND, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7. Elsevier Ltd. : Oxford, U.K., 2003.
- [2] J.-M. LEHN, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [3] N. SABBATINI, M. GUARDIGLI et J.-M. LEHN, « Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 123, p. 201–228, 1993.
- [4] J.-C. G. BÜNZLI et C. FIGUET, « Taking advantage of luminescent lanthanide ions », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, p. 1048–1077, 2005.
- [5] V. W.-W. YAM et K. K.-W. LO, « Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 184, p. 157–240, 1999.
- [6] D. PARKER et J. A. G. WILLIAMS, « Getting excited about lanthanide complexation chemistry », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3613–3628, 1996.
- [7] E. L. HEGG et J. N. BURSTYN, « Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases : a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 173, p. 133–165, 1998.
- [8] T. SHIIBA, K. YONEZAWA, N. TAKEDA, Y. MATSUMOTO, M. YASHIRO et M. KOMIYAMA, « Lanthanide metal complexes for the hydrolysis of linear dnas », *J. Mol. Catal.*, vol. 84, p. L21–L25, 1993.
- [9] J. R. MORROW, L. A. BUTTREY, V. M. SHELTON et K. A. BERBACK, « Efficient catalytic cleavage of rna by lanthanide(iii) macrocyclic complexes : Toward synthetic nucleases for in vivo applications », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, p. 1903–1905, 1992.
- [10] K. MIKAMI, M. TERADA et H. MATSUZAWA, « "asymmetric" catalysis by lanthanide complexes », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, p. 3554–3571, 2002.
- [11] H. C. ASPINALL, « Chiral lanthanide complexes : Coordination chemistry and applications », *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 1807–1850, 2002.
- [12] R. WIETZKE, M. MAZZANTI, J.-M. LATOUR, J. PÉCAUT, P.-Y. CORDIER et C. MADIC, « Lanthanide(iii) complexes of tripodal n-donor ligands : Structural models for the species involved in solvent extraction of actinides(iii) », *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 6690–6697, 1998.
- [13] H. H. DAM, D. N. REINHOUDT et W. VERBOOM, « Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, p. 367–377, 2007.
- [14] N. KALTSOYANNIS et P. SCOTT, *The f-elements*. Oxford University Press : New York, 1999.
- [15] S. COTTON, *Lanthanides and Actinides*. McMillan Education, London, 1991.

- [16] J.-C. G. BÜNZLI, *Rare earths*. Editorial Complutense S. A. : Madrid, 1998.
- [17] J.-C. G. BÜNZLI et A. MILICIC-TANG, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 21. Elsevier Science Publ. B.V. : Amsterdam, 1995.
- [18] E. N. RIZKALLA et G. R. CHOPPIN, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 15. Elsevier Science Publ. B.V. : Amsterdam, 1991.
- [19] G. R. CHOPPIN, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier : Amsterdam, 1989.
- [20] R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Cryst.*, vol. B25, p. 925–945, 1969.
- [21] P. CARAVAN, J. J. ELLISON, T. J. MCMURRY et R. B. LAUFFER, « Gadolinium(iii) chelates as mri contrast agents : Structure, dynamics, and applications », *Chem. Rev.*, vol. 99, p. 2293–2352, 1999.
- [22] K. KURIKI, Y. KOIKE et Y. OKAMOTO, « Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes », *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 2347–2356, 2002.
- [23] J. KIDO et Y. OKAMOTO, « Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials », *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 2357–2368, 2002.
- [24] D. PARKER et J. A. G. WILLIAMS, *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 40. 2003.
- [25] D. GUO, C. DUAN, F. LU, Y. HASEGAWA, Q. MENG et S. YANAGIDA, « Lanthanide heterometallic molecular squares  $\text{Lu}_2\text{Ln}_2$  exhibiting sensitized near-infrared emission », *Chem. Commun.*, p. 1486–1487, 2004.
- [26] D. IMBERT, M. CANTUEL, J.-C. G. BÜNZLI, G. BERNARDINELLI et C. PIGUET, « Extending lifetimes of lanthanide-based near-infrared emitters (nd, yb) in the millisecond range through cr(iii) sensitization in discrete bimetallic edifices », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 15698–15699, 2003.
- [27] G. A. CROSBY et M. KASHA, « Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates », *Spectrochim. Acta*, vol. 10, p. 377–382, 1958.
- [28] W. D. J. HORROCKS, J. P. BOLENDER, W. D. SMITH et R. M. SUPKOWSKI, « Photosensitized near infrared luminescence of ytterbium(iii) in proteins and complexes occurs via an internal redox process », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 5972–5973, 1997.
- [29] D. L. DEXTER, « A theory of sensitized luminescence in solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 836–850, 1953.
- [30] T. H. FÖRSTER, « 10th spiers memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 27, p. 7–17, 1959.
- [31] M. LATVA, H. TAKALO, V.-M. MUKKALA, C. MATACHESCU, J. C. RODRIGUEZ-UBIS et J. KANKARE, « Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(iii) luminescence quantum yield », *J. Lum.*, vol. 75, p. 149–169, 1997.
- [32] A.-S. CHAUVIN, F. GUMY, D. IMBERT et J.-C. BÜNZLI, « Europium and terbium tris(dipicolinates) as secondary standards for quantum yield determination », *Spectrosc. Lett.*, vol. 37, p. 517–532, 2004.
- [33] B. ALPHA, V. BALZANI, J.-M. LEHN, S. PERATHONER et N. SABBATINI, « Luminescence probes : the eu(3+) and tb(3+)-cryptates of polypyridine macrobicyclic ligands », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 26, p. 1266–1267, 1987.
- [34] S. COMBY, D. IMBERT, A.-S. CHAUVIN, J.-C. G. BÜNZLI, L. J. CHARBONNIÈRE et R. F. ZIESSEL, « Influence of anionic functions on the coordination and photophysical properties of lanthanide(iii) complexes with tridentate bipyridines », *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7369–7379, 2004.
- [35] G. S. KOTTAS, M. MEHLSTÄUBL, R. FRÖHLICH et L. DE COLA, « Highly luminescent, neutral, nine-coordinate lanthanide(iii) complexes », *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 3465–3468, 2007.
- [36] H.-R. MÜRNER, E. CHASSAT, R. P. THUMMEL et J.-C. G. BÜNZLI, « Strong enhancement of the lanthanide-centred luminescence in complexes with 4-alkylated 2,2';6',2'-terpyridines », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2809–2816, 2000.

- [37] M. GIRAUD, E. S. ANDREIADIS, A. S. FISYUK, R. DEMADRILLE, J. PÉCAUT, D. IMBERT et M. MAZZANTI, « Efficient sensitization of lanthanide luminescence by tetrazole-based polydentate ligands », *Inorg. Chem.*, vol. 47, p. 3952, 2008.
- [38] C. PIGUET, A. F. WILLIAMS, G. BERNARDINELLI, E. MORET et J.-C. G. BÜNZLI, « Structural and photophysical properties of lanthanide nitrate 1 :1 complexes with planar tridentate nitrogen ligands analogous to 2,2' :6',2' -terpyridine », *Helv. Chim. Acta*, vol. 75, p. 1697–1717, 1992.
- [39] C. PIGUET, J.-C. G. BÜNZLI, G. BERNARDINELLI, G. HOPFGARTNER, S. PETOUD et O. SCHAAD, « Lanthanide podates with predetermined structural and photophysical properties : Strongly luminescent self-assembled heterodinuclear d-f complexes with a segmental ligand containing heterocyclic imines and carboxamide binding units », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 6681–6697, 1996.
- [40] C. PIGUET, J.-C. G. BÜNZLI, G. BERNARDINELLI, G. HOPFGARTNER et A. F. WILLIAMS, « Self-assembly and photophysical properties of lanthanide dinuclear triple-helical complexes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 8197–8206, 1993.
- [41] N. MARTIN, J.-C. G. BÜNZLI, V. MCKEE, C. PIGUET et G. HOPFGARTNER, « Self-assembled dinuclear lanthanide helicates : Substantial luminescence enhancement upon replacing terminal benzimidazole groups by carboxamide binding units », *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 577–589, 1998.
- [42] J.-C. G. BÜNZLI, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier : Amsterdam, 1989.
- [43] E. B. van der TOL, H. J. van RAMESDONK, J. W. VERHOEVEN, F. J. STEEMERS, E. G. KERVER, W. VERBOOM et D. N. REINHOUDT, « Tetraazatriphenylenes as extremely efficient antenna chromophores for luminescent lanthanide ions », *Chem. Eur. J.*, vol. 4, p. 2315–2323, 1998.
- [44] K. BINNEMANS, *Rare earth B-diketonate complexes : functionalities and applications, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 35. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [45] J. A. FERNANDES, R. A. SA FERREIRA, M. PILLINGER, L. D. CARLOS, J. JEPSEN, A. HAZELL, P. RIBEIRO-CLAROA et I. S. GONÇALVES, « Investigation of europium(iii) and gadolinium(iii) complexes with naphthoyl-trifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines », *J. Lumin.*, vol. 113, p. 50–63, 2005.
- [46] A. de BETTENCOURT-DIAS, « Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes », *Dalton Trans.*, p. 2229–2241, 2007.
- [47] J. ZHANG, P. D. BADGER, S. J. GEIB et S. PETOUD, « Sensitization of near-infrared-emitting lanthanide cations in solution by tropolonate ligands », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, p. 2508–2512, 2005.
- [48] S. COMBY, D. IMBERT, A.-S. CHAUVIN, et J.-C. G. BÜNZLI, « Stable 8-hydroxyquinolate-based podates as efficient sensitizers of lanthanide near-infrared luminescence », *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 732–743, 2006.
- [49] R. VAN DEUN, P. FIAS, P. NOCKEMANN, A. SCHEPERS, T. N. PARAC-VOGT, K. VAN HECKE, L. VAN MEERVELT et K. BINNEMANS, « Rare-earth quinolates : Infrared-emitting molecular materials with a rich structural chemistry », *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 8461–8469, 2004.
- [50] M. ALBRECHT, O. OSETSKA, J. KLANKERMAYER, R. FRÖHLICH, F. GUMY et J.-C. G. BÜNZLI, « Enhancement of near-ir emission by bromine substitution in lanthanide complexes with 2-carboxamide-8-hydroxyquinoline », *Chem. Commun.*, p. 1834–1836, 2007.
- [51] J. ZHANG et S. PETOUD, « Azulene-moiety-based ligand for the efficient sensitization of four near- infrared luminescent lanthanide cations : Nd<sup>3+</sup>, er<sup>3+</sup>, tm<sup>3+</sup>, and yb<sup>3+</sup> », *Chem. Eur. J.*, vol. 14, p. 1264–1272, 2008.
- [52] S. QUICI, M. CAVAZZINI, G. MARZANNI, G. ACCORSI, N. ARMAROLI, B. VENTURA et F. BARIGELLETTI, « Visible and near-infrared intense luminescence from water-soluble lanthanide [tb(iii), eu(iii), sm(iii), dy(iii), pr(iii), ho(iii), yb(iii), nd(iii), er(iii)] complexes », *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 529–537, 2005.
- [53] Y. V. KOROVIN, N. V. RUSAKOVA, Y. A. POPKOV et V. P. DOTSENKO, « Luminescence of ytterbium and neodymium in complexes with bis-macrocyclic ligands », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 69, p. 841–844, 2002.

- [54] H. WANG, G. QIAN, M. WANG, J. ZHANG et Y. LUO, « Enhanced luminescence of an erbium (iii) ion-association ternary complex with a near-infrared dye », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 8084–8088, 2004.
- [55] N. M. SHAVALEEV, S. J. A. POPE, Z. R. BELL, S. FAULKNER et M. D. WARD, « Visible light sensitisation of nir luminescence from yb(iii), nd(iii) and er(iii) complexes of 3,6-bis(2-pyridyl)tetrazine », *Dalton Trans.*, p. 808–813, 2003.
- [56] G. A. HEBBINK, L. GRAVE, L. A. WOLDERING, D. N. REINHOUDT et F. C. J. M. van VEGGEL, « Unexpected sensitization efficiency of the near-infrared nd<sup>3+</sup>, er<sup>3+</sup>, and yb<sup>3+</sup> emission by fluorescein compared to eosin and erythrosin », *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, p. 2483–2491, 2003.
- [57] P. B. GLOVER, A. P. BASSETT, P. NOCKEMANN, B. M. KARIUKI, R. VAN DEUN et Z. PIKRAMENOU, « Fully fluorinated imidodiphosphate shells for visible- and nir-emitting lanthanides : Hitherto unexpected effects of sensitizer fluorination on lanthanide emission properties », *Chem. Eur. J.*, vol. 13, p. 6308–6320, 2007.
- [58] G. A. HEBBINK, D. N. REINHOUDT et F. C. J. M. van VEGGEL, « Increased luminescent lifetimes of Ln<sup>3+</sup> complexes emitting in the near-infrared as a result of deuteration », *Eur. J. Org. Chem.*, p. 4101–4106, 2001.
- [59] S. QUICI, G. MARZANNI, M. CAVAZZINI, P. L. ANELLI, M. BOTTA, E. GIANOLIO, G. ACCORSI, N. ARMAROLI et F. BARIGELLETI, « Highly luminescent eu<sup>3+</sup> and tb<sup>3+</sup> macrocyclic complexes bearing an appended phenanthroline chromophore », *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 2777–2784, 2002.
- [60] S. FAULKNER, M.-C. CARRIÉ, S. J. A. POPE, J. SQUIRE, A. BEEBY et P. G. SAMMES, « Pyrene-sensitised near-ir luminescence from ytterbium and neodymium complexes », *Dalton Trans.*, p. 1405–1409, 2004.
- [61] A. BEEBY, R. S. DICKINS, S. FAULKNER, D. PARKER et J. A. G. WILLIAMS, « Luminescence from ytterbium(iii) and its complexes in solution », *Chem. Commun.*, p. 1401–1402, 1997.
- [62] S. I. KLINK, G. A. HEBBINK, L. GRAVE, F. G. A. PETERS, F. C. J. M. VAN VEGGEL, D. N. REINHOUDT et J. W. HOFSTRAAT, « Near-infrared and visible luminescence from terphenyl-based lanthanide(iii) complexes bearing amido and sulfonamido pendant arms », *Eur. J. Org. Chem.*, p. 1923–1931, 2000.
- [63] F. J. STEEMERS, W. VERBOOM, D. N. DAVID N. REINHOUDT, E. B. van der TOL et J. W. VERHOEVEN, « New sensitizer-modified calix[4]arenes enabling near-uv excitation of complexed luminescent lanthanide ions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 9408–9414, 1995.
- [64] C. TEDESCHI, C. PICARD, J. AZÉMA, B. DONNADIEU et P. TISNÈS, « First crystal structure of a tb<sup>3+</sup> complex derived from an aromatic hydroxamate ligand : sensitized luminescence properties », *New J. Chem.*, vol. 24, p. 735–737, 2000.
- [65] E. G. MOORE, J. XU, C. J. JOCHER, E. J. WERNER et K. N. RAYMOND, « "cymothoe sangaris" : An extremely stable and highly luminescent 1,2-hydroxypyridinonate chelate of eu(iii) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 10648–10649, 2006.
- [66] J.-M. SENEGAS, G. BERNARDINELLI, D. IMBERT, J.-C. BÜNZLI, P.-Y. MORGANTINI, J. WEBER et C. PIGUET, « Connecting terminal carboxylate groups in nine-coordinate lanthanide podates : consequences on the thermodynamic, structural, electronic and photophysical properties », *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 4680–4695, 2003.
- [67] N. CHATTERTON, Y. BRETONNIÈRE, J. PÉCAUT et M. MAZZANTI, « An efficient design for the rigid assembly of four bidentate chromophores in water-stable highly luminescent lanthanide complexes », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, p. 7595–7598, 2005.
- [68] S. PETOUD, S. M. COHEN, J.-C. G. BÜNZLI et K. N. RAYMOND, « Stable lanthanide luminescence agents highly emissive in aqueous solution : Multidentate 2-hydroxyisophthalamide complexes of sm<sup>3+</sup>, eu<sup>3+</sup>, tb<sup>3+</sup>, dy<sup>3+</sup> », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 13324–13325, 2003.
- [69] S. COMBY, D. IMBERT, C. VANDEVYVER et J.-C. G. BÜNZLI, « A novel strategy for the design of 8-hydroxyquinolate-based lanthanide bioprobes that emit in the near infrared range », *Chem. Eur. J.*, vol. 13, p. 936–944, 2007.

- [70] A. BEEBY, B. P. BURTON-PYE, S. FAULKNER, G. R. MOTSON, J. C. JEFFERY, J. A. MCCLEVERTY et M. D. WARD, « Synthesis and near-ir luminescence properties of neodymium(iii) and ytterbium(iii) complexes with poly(pyrazolyl)borate ligands », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, vol. 9, p. 1923–1928, 2002.
- [71] M. BEDNARSKI, C. MARING et S. DANISHEFSKY, « Chiral induction in the cyclocondensation of aldehydes with siloxydienes », *Tetrahedron Lett.*, vol. 24, p. 3451–3454, 1983.
- [72] S. KOBAYASHI, « Rare earth metal trifluoromethanesulfonates as water-tolerant lewis acid catalysts in organic synthesis », *Synlett*, p. 689–701, 1994.
- [73] S. KOBAYASHI, M. SUGIURA, H. KITAGAWA et W. W.-L. LAM, « Rare-earth metal triflates in organic synthesis », *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 2227–2302, 2002.
- [74] S. KOBAYASHI, I. HACHIYA, H. ISHITANI et M. ARAKI, « Asymmetric diels-alder reaction catalyzed by a chiral ytterbium trifluoromethanesulfonate », *Tetrahedron Lett.*, vol. 34, p. 4535–4538, 1993.
- [75] H. C. ASPINALL, J. F. BICKLEY, N. GREEVES, R. V. RICHARD V. KELLY et P. M. SMITH, « Lanthanide pybox complexes as catalysts for enantioselective silylcyanation of aldehydes », *Organometallics* 2005, 24, 3458–3467, vol. 24, p. 3458–3467, 2005.
- [76] C. QIAN et L. WANG, « Asymmetric hetero-diels-alder reaction of glyoxylate esters and danishefsky's diene catalyzed by chiral bis(oxazoline)-lanthanide complexes », *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, p. 2203–2206, 2000.
- [77] D. A. EVANS, Z. K. SWEENEY, T. ROVIS et J. S. TEDROW, « Highly enantioselective syntheses of homopropargylic alcohols and dihydrofurans catalyzed by a bis(oxazolanyl)pyridine-scandium triflate complex », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 12095–12096, 2001.
- [78] D. A. EVANS, S. G. NELSON, M. R. GAGNE et A. R. MUCI, « A chiral samarium-based catalyst for the asymmetric meenvein-ponndorf-verley reduction », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 9800–9801, 1993.
- [79] M. A. GIARDELLO, V. P. CONTICELLO, L. L. BRARD, M. R. GAGNÉ et T. J. MARKS, « Chiral organolanthanides designed for asymmetric catalysis. a kinetic and mechanistic study of enantioselective olefin hydroamination/cyclization and hydrogenation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 10241–10254, 1994.
- [80] K. UOTSU, H. SASAI et M. SHIBASAKI, « Preparation of a new asymmetric lanthanoid complex catalyst for the mukaiyama aldol reaction », *Tetrahedron Asym.*, vol. 6, p. 71–74, 1995.
- [81] M. KOMIYAMA, N. TAKEDA et H. SHIGEKAWA, « Hydrolysis of dna and rna by lanthanide ions : mechanistic studies leading to new applications », *Chem Commun.*, p. 1443–1451, 1999.
- [82] M. KOMIYAMA, K. MATSUMURA et Y. MATSUMOTO, « Unprecedentedly fast hydrolysis of the rna dinucleoside monophosphates apa and upu by rare earth metal ions », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 640–641, 1992.
- [83] M. KOMIYAMA, T. SHIBA, T. KODAMA, N. TAKEDA, J. SUMAOKA et M. YASHIRO, « Dna hydrolysis by ce(iv) does not involve either molecular oxygen or hydrogen peroxide », *Chem. Lett.*, p. 1025–1028, 1994.
- [84] B. K. TAKASAKI et J. CHIN, « Cleavage of the phosphate diester backbone of dna with cerium(iii) and molecular oxygen », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, p. 1121–1122, 1994.
- [85] K. MATSUMURA et M. KOMIYAMA, « Enormously fast rna hydrolysis by lanthanide(iii) ions under physiological conditions : Eminent candidates for novel tools of biotechnology », *J. Biochem.*, vol. 122, p. 387–394, 1997.
- [86] M. P. LOWE, D. PARKER, O. REANY, S. AIME, M. BOTTA, G. CASTELLANO, E. GIANOLIO et R. J. PAGLIARIN, « ph-dependent modulation of relaxivity and luminescence in macrocyclic gadolinium and europium complexes based on reversible intramolecular sulfonamide ligation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, p. 7601–7609, 2001.
- [87] J. A. DUIMSTRA, F. J. FEMIA et T. J. MEADE, « A gadolinium chelate for detection of b-glucuronidase : A self-immolative approach », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 12847–12855, 2005.
- [88] W.-H. LI, S. E. FRASER et T. J. MEADE, « A calcium-sensitive magnetic resonance imaging contrast agent », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 1413–1414, 1999.

- [89] I. HEMMILÄ, S. DAKUBU, V.-M. MUKKALA, H. SITARI et T. LÖVGREN, « Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays », *Anal. Biochem.*, vol. 137, p. 335–343, 1984.
- [90] H. BAZIN, M. PRÉAUDAT, E. TRINQUET et G. MATHIS, « Homogeneous time resolved fluorescence resonance energy transfer using rare earth cryptates as a tool for probing molecular interactions in biology », *Spectrochim. Acta Part A*, vol. A 57, p. 2197–2211, 2001.
- [91] G. MATHIS, « Probing molecular interactions with homogeneous techniques based on rare earth cryptates and fluorescence energy transfer », *Clin. Chem.*, vol. 41, p. 1391–1397, 1995.
- [92] D. PARKER, « Luminescent lanthanide sensors for ph, po<sub>2</sub> and selected anions », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 205, p. 109–130, 2000.
- [93] S. PANDYA, J. YU et D. PARKER, « Engineering emissive europium and terbium complexes for molecular imaging and sensing », *Dalton Trans.*, p. 2757–2766, 2006.
- [94] R. WEISSLEDER et V. NTZIACHRISTOS, « Shedding light onto live molecular targets », *Nat. Med.*, vol. 9, p. 123–128, 2003.
- [95] T. JÜSTEL, H. NIKOL et C. RONDA, « New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, p. 3084–3103, 1998.
- [96] H. MAAS, A. CURRAO et G. CALZAFERRI, « Encapsulated lanthanides as luminescent materials », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, p. 2495–2497, 2002.
- [97] Y. HASEGAWA, Y. WADA et S. YANAGIDA, « Strategies for the design of luminescent lanthanide(iii) complexes and their photonic applications », *J. Photochem. Photobio. C : Photochem. Rev.*, vol. 5, p. 183–202, 2004.
- [98] Y. HASEGAWA, K. SOGABE, Y. WADA et S. YANAGIDA, « Low-vibrational luminescent polymers including-tris(bisperfluoromethane and ethanesulfonylaminate)neodymium(iii) with 8 coordinated dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub> », *J. Lum.*, vol. 101, p. 235–242, 2003.
- [99] Y. HASEGAWA, K. SOGABE, Y. WADA, T. KITAMURA, N. NAKASHIMA et S. YANAGIDA, « Enhanced luminescence of ln(iii) complexes in polymer matrices », *Chem. Lett.*, p. 35–36, 1999.
- [100] S. MOYNIHAN, R. VAN DEUN, K. BINNEMANS et G. REDMOND, « Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes », *Opt. Mat.*, vol. 29, p. 1821–1830, 2007.
- [101] S. MOYNIHAN, R. VAN DEUN, K. BINNEMANS, J. KRUEGER, G. VON PAPEN, A. KEWELL, G. CREAN et G. REDMOND, « Organo-lanthanide complexes as luminescent dopants in polymer waveguides fabricated by hot embossing », *Opt. Mat.*, vol. 29, p. 1798–1808, 2007.
- [102] M. POPE, H. P. H. P. KALLMANN et P. MAGNANTE, « Electroluminescence in organic crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 38, p. 2042–2043, 1963.
- [103] C. W. TANG et S. A. VAN SLYKE, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, p. 913–915, 1987.
- [104] J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURNS et A. B. HOLMES, « Light-emitted diodes based on conjugated polymers », *Nature*, vol. 347, p. 539–541, 1990.
- [105] R. C. EVANS, P. DOUGLAS et C. J. WINSOM, « Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence : Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, p. 2093–2126, 2006.
- [106] J. KIDO, K. NAGAI et Y. OHASHI, « Electroluminescence in a terbium complex », *Chem. Lett.*, p. 657–660, 1990.
- [107] J. KIDO, H. HAYASE, K. HONGAWA, K. NAGAI et K. OKUYAMA, « Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, p. 2124–2126, 1994.

- [108] S. CAPECCHI, O. RENAULT, D.-G. MOON, M. HALIM, M. ETCHELLES, P. J. DOBSON, O. V. SALATA et V. CHRISTOU, « High-efficiency organic electroluminescent devices using an organoterbium emitter », *Adv. Mater.*, vol. 12, p. 1591–1594, 2000.
- [109] R. J. CURRY, W. P. GILLIN, A. P. KNIGHTS et R. GWILLIAM, « Silicon-based oled operating at wavelength of 1.5microm », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, p. 2271–2273, 2000.
- [110] R. J. CURRY, W. P. GILLIN, A. P. KNIGHTS et R. GWILLIAM, « 1.5 microm electroluminescence from oled integrated on silicon substrates », *Opt. Mat.*, vol. 17, p. 161–163, 2001.
- [111] C. ADACHI, M. A. BALDO et S. R. FORREST, « Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 8049–8055, 2000.
- [112] M. A. BALDO, M. E. THOMPSON et S. R. FORREST, « Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices », *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, p. 2095–2106, 1999.
- [113] P. LENAERTS, A. STORMS, J. MULLENS, J. D’HAEN, C. GÖRLLER-WALRAND, K. BINNEMANS et K. DRIESEN, « Thin films of highly luminescent lanthanide complexes covalently linked to an organic-inorganic hybrid material via 2-substituted imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline groups », *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 5194–5201, 2005.
- [114] Q. LING, M. YANG, Z. WU, X. ZHANG, L. WANG et W. ZHANG, « A novel high photoluminescence efficiency polymer incorporated with pendant europium complexes », *Polymer*, vol. 42, p. 4605–4610, 2001.
- [115] X.-Y. CHEN, X. YANG et B. J. HOLLIDAY, « Photoluminescent europium-containing inner sphere conducting metallopolymer », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 1546–1547, 2008.
- [116] P. COPPO, M. DUATI, V. N. KOZHEVNIKOV, J. W. HOFSTRAAT et L. DE COLA, « White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, p. 1806–1810, 2005.
- [117] D. ZHAO, W. LI, Z. HONG, X. LIU, C. LIANG et D. ZHAO, « White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes », *J. Lum.*, vol. 82, p. 105–109, 1999.
- [118] R. SHUNMUGAM et G. N. TEW, « Unique emission from polmer based lanthanide alloys », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 13567–13572, 2005.
- [119] Y. BRETONNIÈRE, M. MAZZANTI, J. PÉCAUT et M. M. OLMSTEAD, « Cation-controlled self-assembly of a hexameric europium wheel », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 9012–9013, 2002.
- [120] J. C. BAILAR JR., *Preparative Inorganic Reactions*, vol. 1. Interscience, New-York, 1964.
- [121] C. JANIÁK, « Engineering coordination polymers towards applications », *Dalton Trans.*, p. 2781–2804, 2003.
- [122] A. Y. ROBIN et K. M. FROMM, « Coordination polymer networks with o- and n-donors : What they are, why and how they are made », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, p. 2127–2157, 2006.
- [123] G. FÉREY, « Hybrid porous solids : past, present, future », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, p. 191–214, 2008.
- [124] S. KITAGAWA, R. KITAURA et S.-I. NORO, « Functional porous coordination polymers », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 116, p. 2388–2430, 2004.
- [125] R. J. HILL, D.-L. LONG, P. HUBBERSTEY, M. SCHRÖDER et N. R. CHAMPNESS, « Lanthanide co-ordination frameworks : Opportunities and diversity », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, p. 2414–2419, 2005.
- [126] S. KITAGAWA et S. NORO, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7. Elsevier Ltd. : Oxford, U.K., 2004.
- [127] R. GHEORGHE, P. CUCOS, M. ANDRUH, J.-P. COSTES, B. DONNADIEU et S. SHOVA, « Oligonuclear 3d-4f complexes as tectons in designing supramolecular solid-state architectures : Impact of the nature of linkers on the structural diversity », *Chem. Eur. J.*, vol. 12, p. 187–203, 2006.

- [128] B. D. CHANDLER, D. T. CRAMB et G. K. H. SHIMIZU, « Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 10403–10412, 2006.
- [129] B. D. CHANDLER, J. O. YU, D. T. CRAMB et G. K. H. SHIMIZU, « Series of lanthanide-alkali metal-organic frameworks exhibiting luminescence and permanent microporosity », *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 4467–4473, 2007.
- [130] S. N. SEMENOV, A. Y. ROGACHEV, S. V. ELISEEVA, C. PETTINARI, F. MARCHETTI, A. A. DROZDOV et S. I. TROYANOV, « First direct assembly of molecular helical complexes into coordination polymer », *Chem. Commun.*, p. 1992–1994, 2008.
- [131] T. K. MAJI, G. MOSTAFA, H.-C. CHANG et S. KITAGAWA, « Porous lanthanide-organic framework with zeolite-like topology », *Chem. Commun.*, p. 2436–2438, 2005.
- [132] O. GUILLOU et C. DAIGUEBONNE, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 34. 2005.
- [133] C. L. CAHILL, D. T. de LILL et M. FRISCH, « Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements », *CrystEngComm*, vol. 9, p. 15 – 26, 2007.
- [134] D. W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use*. J. Wiley and Sons, New-York, 1974.
- [135] A. CORMA, « Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions », *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 559–614, 1995.
- [136] H. LI, M. EDDAOUDI, M. O'KEEFFE et O. M. YAGHI, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework », *Nature*, vol. 402, p. 276–279, 1999.
- [137] M. EDDAOUDI, J. KIM, N. ROSI, D. VODAK, J. WACHTER, M. O'KEEFFE et O. M. YAGHI, « Systematic design of pore size and functionality in isoreticular mofs and their application in methane storage », *Science*, vol. 295, p. 469–472, 2002.
- [138] S. KITAGAWA et M. KONDO, « Functional micropore chemistry of crystalline metal complex -assembled compounds », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 71, p. 1739–1753, 1998.
- [139] C. J. KEPERT, « Advanced functional properties in nanoporous coordination framework materials », *Chem. Commun.*, p. 695–700, 2006.
- [140] P. L. LLEWELLYN, S. BOURRELLY, C. SERRE, Y. FILINCHUK et G. FÉREY, « How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in the flexible chromium terephthalate MIL-53\* », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 7751–7754, 2006.
- [141] K. UEMURA, R. MATSUDA et S. KITAGAWA, « Flexible microporous coordination polymers », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, p. 2420–2429, 2005.
- [142] C. SERRE, C. MELLOTT-DRAZNIKS, S. SURBLÉ, N. AUDEBRAND, Y. FILINCHUK et G. FÉREY, « Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks », *Science*, vol. 315, p. 1828–1831, 2007.
- [143] P. HORCAJADA, C. SERRE, G. MAURIN, N. A. RAMSAHYE, F. BALAS, M. VALLET-REGI, M. SEBBAN, F. TAULLELLE et G. FÉREY, « Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 6774–6780, 2008.
- [144] S. KITAGAWA et K. UEMURA, « Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, p. 109–119, 2005.
- [145] S. K. GHOSH, S. BUREEKAEW et S. KITAGAWA, « A dynamic, isocyanurate-functionalized porous coordination polymer », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, p. 3403–3406, 2008.
- [146] S. HASEGAWA, S. HORIKE, R. MATSUDA, S. FURUKAWA, K. MOCHIZUKI, Y. KINOSHITA et S. KITAGAWA, « Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand : Selective sorption and catalysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 2607–2614, 2007.

- [147] T. M. REINEKE, M. EDDAOUDI, M. FEHR, D. KELLEY et O. M. YAGHI, « From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 1651–1657, 1999.
- [148] T. M. REINEKE, M. EDDAOUDI, M. O'KEEFFE et O. M. YAGHI, « A microporous lanthanide organic framework », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 38, p. 2590–2594, 1999.
- [149] L. PAN, K. M. ADAMS, H. E. HERNANDEZ, X. WANG, C. ZHENG, Y. HATTORI et K. KANEKO, « Porous lanthanide-organic frameworks : Synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 3062–3067, 2003.
- [150] S. KITAGAWA, S.-I. NORO et T. NAKAMURA, « Pore surface engineering of microporous coordination polymers », *Chem. Commun.*, p. 701–707, 2006.
- [151] B. V. HARBUZARU, A. CORMA, F. REY, P. ATIENZAR, J. L. JORDA, H. GARCIA, D. ANANIAS, L. D. CARLOS, et J. ROCHA, « Metal-organic nanoporous structures with anisotropic photoluminescence and magnetic properties and their use as sensors », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, p. 1080–1083, 2008.
- [152] K.-L. WONG, G.-L. LAW, Y.-Y. YANG et W.-T. WONG, « A highly porous luminescent terbium-organic framework for reversible anion sensing », *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 1051–1054, 2006.
- [153] W. LIU, T. JIAO, Y. LI, Q. LIU, M. TAN, H. WANG et L. WANG, « Lanthanide coordination polymers and their ag<sup>+</sup>-modulated fluorescence », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 2280–2281, 2004.
- [154] A. de BETTENCOURT-DIAS, « Isophthalato-based 2d coordination polymers of eu(iii), gd(iii), and tb(iii) : Enhancement of the terbium-centered luminescence through thiophene derivatization », *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 2734–2741, 2005.
- [155] D. T. de LILL, N. S. GUNNING et C. L. CAHILL, « Toward templated metal-organic frameworks : Synthesis, structures, thermal properties, and luminescence of three novel lanthanide-adipate frameworks », *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 258–266, 2005.
- [156] D. T. de LILL, A. de BETTENCOURT-DIAS et C. L. CAHILL, « Exploring lanthanide luminescence in metal-organic frameworks : Synthesis, structure, and guest-sensitized luminescence of a mixed europium/terbium-adipate framework and a terbium-adipate framework », *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 3960–3965, 2007.
- [157] J. ROCHA et L. D. CARLOS, « Microporous materials containing lanthanide metals », *Curr. Opin. Solid State Mater.*, vol. 7, p. 199–205, 2003.
- [158] S. FAULKNER et J. L. MATTHEWS, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 9. Elsevier : Oxford, U. K., 2004.
- [159] C. PIGUET et J.-C. G. BÜNZLI, « Mono- and polymetallic lanthanide-containing functional assemblies : a field between tradition and novelty », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 28, p. 347–358, 1999.
- [160] Y. BRETONNIÈRE, M. MAZZANTI, R. WIETZKE et J. PÉCAUT, « Unprecedented self-assembly of m3l2 trinuclear lanthanide complexes assisted by a flexible tripodal ligand containing terpyridine binding units », *Chem. Commun.*, p. 1543–1544, 2000.
- [161] F. RENAUD, C. PIGUET, G. BERNARDINELLI, J.-C. G. BÜNZLI et G. HOPFGARTNER, « Nine-coordinate lanthanide podates with predetermined structural and electronic properties : Facial organization of unsymmetrical tridentate binding units by a protonated covalent tripod », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 9326–9342, 1999.
- [162] D. T. de LILL et C. L. CAHILL, « An unusually high thermal stability within a novel lanthanide 1,3,5-cyclohexanetricarboxylate framework : synthesis, structure, and thermal data », *Chem. Commun.*, p. 4946–4948, 2006.
- [163] R. SUN, S. WANG, H. XING, J. BAI, Y. LI, Y. PAN et X. YOU, « Unprecedented 4264 topological 2-d rare-earth coordination polymers from a flexible tripodal acid with additional amide groups », *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 8451–8453, 2007.

- [164] K.-L. WONG, G.-L. LAW, W.-M. KWOK, W.-T. WONG, et D. L. PHILLIPS, « Simultaneous observation of green multiphoton upconversion and red and blue nlo processes from polymeric terbium(iii) complexes », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, p. 3436–3439, 2005.
- [165] D. SENDOR, M. HILDER, T. JUESTEL, P. C. JUNK et U. K. KYNAST, « One dimensional energy transfer in lanthanoid picolinate. correlation of structure and spectroscopy », *New J. Chem.*, vol. 27, p. 1070–1077, 2003.
- [166] C. GATEAU, M. MAZZANTI, J. PÉCAUT, F. A. DUNAND et L. HELM, « Solid-state and solution properties of the lanthanide complexes of a new nonadentate tripodal ligand derived from 1,4,7-triazacyclononane », *Dalton Trans.*, p. 2428–2433, 2003.
- [167] R. BAGGIO, M. T. GARLAND et M. PEREC, « Synthesis and x-ray crystal determination of four novel lanthanide(iii) oxydiacetate complexes », *Inorg. Chim. Acta*, vol. 281, p. 18–24, 1998.
- [168] K. YAMADA, S. YAGISHITA, H. TANAKA, K. TOHYAMA, K. ADACHI, S. KAIZAKI, H. KUMAGAI, K. INOUE, R. KITAJURA, H.-C. CHANG, S. KITAGAWA et S. KAWATA, « Metal-complex assemblies constructed from the flexible hinge-like ligand h2bhnq : Structural versatility and dynamic behavior in the solid state », *Chem. Eur. J.*, vol. 10, p. 2647–2660, 2004.
- [169] K. YAMADA, H. TANAKA, S. YAGISHITA, K. ADACHI, T. UEMURA, S. KITAGAWA et S. KAWATA, « Stepwise guest adsorption with large hysteresis in a coordination polymer [Cu(bhnq)(THF)<sub>2</sub>](THF)<sub>n</sub> constructed from a flexible hingelike ligand », *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 4322–4324, 2006.
- [170] Y.-L. LU, J.-Y. WU, M.-C. CHAN, S.-M. HUANG, C.-S. LIN, T.-W. CHIU, Y.-H. LIU, Y.-S. WEN, C.-H. UENG, T.-M. CHIN, C.-H. HUNG et K.-L. LU, « Influence of water content on the self-assembly of metal-organic frameworks based on pyridine-3,5-dicarboxylate », *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 2430–2437, 2006.
- [171] T. BUCHEN, A. HAZELL, L. JESSEN, C. J. MCKENZIE, L. PREUSS NIELSEN, J. Z. PEDERSEN et D. SCHOLLMAYER, « Copper complexes of a p-phenylenediamine-based bis(tridentate)ligand », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2697–2703, 1997.
- [172] J.-C. G. BÜNZLI et C. PIGUET, « Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies », *Chem. Rev.*, vol. 102, p. 1897–1928, 2002.
- [173] U. KNOF et A. VON ZELEWSKY, « Predetermined chirality at metal centers », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 38, p. 302–332, 1999.
- [174] G. SEEBER, B. E. F. TIEDEMANN et K. N. RAYMOND, « Supramolecular chirality in coordination chemistry », *Top Curr. Chem.*, vol. 265, p. 147–183, 2006.
- [175] A. J. TERPIN, M. ZIEGLER, D. W. JOHNSON et K. N. RAYMOND, « Resolution and kinetic stability of a chiral supramolecular assembly made of labile components », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, p. 157–160, 2001.
- [176] M. A. MATEOS-TIMONEDA, M. CREGO-CALAMA et D. N. REINHOUDT, « Supramolecular chirality of self-assembled systems in solution », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, p. 363–372, 2004.
- [177] E. YASHIMA, K. MAEDA et Y. OKAMOTO, « Memory of macromolecular helicity assisted by interaction with achiral small molecules », *Nature*, vol. 399, p. 449–451, 1999.
- [178] M. ZIEGLER, A. V. DAVIS, D. W. JOHNSON et K. N. RAYMOND, « Supramolecular chirality : A reporter of structural memory », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, p. 665–668, 2003.
- [179] G. MULLER, J. P. RIEHL, K. J. SCHENK, G. HOPFGARTNER, C. PIGUET et J.-C. G. BÜNZLI, « Lanthanide triple helical complexes with a chiral bis(benzimidazole)pyridine derivative », *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 3101–3110, 2002.
- [180] D. PARKER, « Excitement in f block : structure, dynamics and function of nine-coordinate chiral lanthanide complexes in aqueous media », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, p. 156–165, 2004.
- [181] S. PETOUD, G. MULLER, E. G. MOORE, J. XU, J. SOKOLNICKI, J. P. RIEHL, S. M. LE, U. N. COHEN et K. N. RAYMOND, « Brilliant sm, eu, tb, and dy chiral lanthanide complexes with strong circularly polarized luminescence », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 77–83, 2007.

- [182] J. GREGOLINSKI et J. LISOWSKI, « Helicity inversion in lanthanide(iii) complexes with chiral nonaaza macrocyclic ligands », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 6122–6126, 2006.
- [183] G. MULLER, J.-C. G. BÜNZLI, J. P. RIEHL, D. SUHR, A. VON ZELEWSKY et H. MÜRNER, « First diastereoselective formation of lanthanide triple helical complexes with a terdentate chiral  $c_2$  symmetric ligand », *Chem. Commun.*, p. 1522–1523, 2002.
- [184] J. P. LEONARD, P. JENSEN, T. MCCABE, J. E. O'BRIEN, R. D. PEACOCK, P. E. KRUGER et T. GUNNLAUGSSON, « Self-assembly of chiral luminescent lanthanide coordination bundles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 10986–10987, 2007.
- [185] N. FATIN-ROUGE, E. TOTH, D. PERRET, R. H. BACKER, A. E. MERBACH et J.-C. G. BÜNZLI, « Lanthanide podates with programmed intermolecular interactions : Luminescence enhancement through association with cyclodextrins and unusually large relaxivity of the gadolinium self-aggregate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, p. 10810–10820, 2000.
- [186] S. FAULKNER et S. J. A. POPE, « Lanthanide-sensitized lanthanide luminescence : Terbium-sensitized ytterbium luminescence in a trinuclear complex », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 10526–10527, 2003.
- [187] Z. ZHENG, « Ligand-controlled self-assembly of polynuclear lanthanide-oxo/hydroxo complexes : from synthetic serendipity to rational supramolecular design », *Chem. Commun.*, p. 2521–2529, 2001.
- [188] R. WANG, D. SONG et S. WANG, « Toward constructing nanoscale hydroxo-lanthanide clusters : syntheses and characterizations of novel tetradecanuclear hydroxo-lanthanide clusters », *Chem. Commun.*, p. 368–369, 2002.
- [189] G. XU, Z.-M. WANG, Z. HE, Z. LU, C.-S. LIAO et C.-H. YAN, « Synthesis and structural characterization of nonanuclear lanthanide complexes », *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 6802–6807, 2002.
- [190] L. NATRAJAN, J. PÉCAUT, M. MAZZANTI et C. LEBRUN, « Controlled hydrolysis of lanthanide complexes of the  $n$ -donor tripod tris(2-pyridylmethyl)amine versus bisligand complex formation », *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4756–4765, 2005.
- [191] D. M. BARNHART, D. L. CLARK, J. C. GORDON, J. C. HUFFMAN, J. G. WATKIN et B. D. ZWICK, « Tetrameric lanthanide neopentoxide complexes with agostic  $ln$ -h-c interactions : X-ray crystal structures of  $ln_4(och_2-tbu)_{12}$  ( $ln = la; nd$ ) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 8461–8462, 1993.
- [192] W. J. EVANS, M. A. GRECI et J. W. ZILLER, « Reactivity of "eu(oipr) $_2$ " with phenols : Formation of linear eu $_3$ , square pyramidal eu $_5$ , cubic eu $_8$ , and capped cubic eu $_9$  polynuclear europium complexes », *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 3212–3220, 2000.
- [193] L. G. WESTIN, M. KRITIKOS et A. CANESCHI, « Self assembly, structure and properties of the decanuclear lanthanide ring complex,  $dy_{10}(oc_2h_4och_3)_{30}$  », *Chem. Commun.*, p. 1012–1013, 2003.
- [194] S. BANERJEE, L. HUEBNER, M. D. ROMANELLI, G. A. KUMAR, R. E. RIMAN, T. E. EMGE et J. G. BRENNAN, « Oxoselenido clusters of the lanthanides : Rational introduction of oxo ligands and near-ir emission from  $nd(iii)$  », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 15900–15906, 2005.
- [195] L. G. HUBERT-PFALZGRAF, « Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 6, p. 102–120, 2003.
- [196] S. J. A. POPE, A. M. KENWRIGHT, V. A. BOOTE et S. FAULKNER, « Synthesis and luminescence properties of dinuclear lanthanide complexes derived from covalently linked macrocyclic ligands », *Dalton Trans.*, p. 3780–3784, 2003.
- [197] M. B. INOUE, H. SANTACRUZ, M. INOUE et Q. FERNANDO, « Binuclear  $gd^{3+}$  complex of a 34-membered macrocycle with six carboxymethyl arms : X-ray structures, formation constants, nmr, epr, and 1h nmr relaxivities », *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 1596–1602, 1999.

- [198] J.-C. G. BÜNZLI, F. IHRINGER, P. DUMY, C. SAGER et R. D. ROGERS, « Structural and dynamic properties of calixarene bimetallic complexes : solution versus solid-state structure of dinuclear complexes of eu(iii) and lu(iii) with substituted calix[8]arenes », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 497–503, 1998.
- [199] Z. WANG, J. REIBENSPIES et A. E. MARTELL, « Design, synthesis, and x-ray structural characterization of new dinucleating macrocyclic ligands and a novel phenolate-bridged dilanthanum(iii) complex », *Inorg. Chem.*, vol. 36, p. 629–636, 1997.
- [200] J. LISOWSKI et P. STARYNOWICZ, « Heterodinuclear macrocyclic complexes containing both nickel(ii) and lanthanide(iii) ions », *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 1351–1355, 1999.
- [201] J. XU et K. N. RAYMOND, « The lord of the rings : an octameric lanthanum pyrazolonate cluster », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, p. 2745–2747, 2000.
- [202] J.-P. COSTES, F. DAHAN, A. DUPUIS, S. LAGRAVE et J.-P. LAURENT, « Homo- (4f, 4f) and heterodimetallic (4f, 4f') complexes. the first structurally characterized example of a heterodimetallic (yb, la) complex (1'). magnetic properties of 1' and of a homodinuclear (gd, gd) analogue », *Inorg. Chem.*, vol. 37, p. 153–155, 1998.
- [203] J.-P. COSTES et F. NICODÈME, « Unequivocal synthetic pathway to heterodinuclear (4f,4f') complexes : Magnetic study of relevant (lniii, gdiii) and (gdiii, lniii) complexes », *Chem. Eur. J.*, vol. 8, p. 3442–3447, 2002.
- [204] G. BERNARDINELLI, C. PIGUET et A. F. WILLIAMS, « The first self-assembled dinuclear triple-helical lanthanide complex : synthesis and structure », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 31, p. 1622–1624, 1992.
- [205] M. ELHABIRI, R. SCOPELLITI, J.-C. G. BÜNZLI et C. PIGUET, « Lanthanide helicates self-assembled in water : A new class of highly stable and luminescent dimetallic carboxylates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 10747–10762, 1999.
- [206] J. J. LESSMANN et W. D. HORROCKS, « Supramolecular coordination chemistry in aqueous solution : Lanthanide ion-induced triple helix formation », *Inorg. Chem.*, vol. 39, p. 3114–3124, 2000.
- [207] N. ANDRÉ, R. SCOPELLITI, G. HOPFGARTNER, C. PIGUET et J.-C. G. BÜNZLI, « Discriminating between lanthanide ions : self-assembly of heterodimetallic triple-stranded helicates », *Chem. Commun.*, p. 214–215, 2002.
- [208] S. FLOQUET, N. OUALI, B. BOCQUET, G. BERNARDINELLI, D. IMBERT, J.-C. G. BÜNZLI, G. HOPFGARTNER et C. PIGUET, « The first self-assembled trimetallic lanthanide helicates driven by positive cooperativity », *Chem. Eur. J.*, vol. 9, p. 1860–1875, 2003.
- [209] K. ZECKER, J. HAMACEK, J.-M. SENEGAS, N. DALLA-FAVERA, S. FLOQUET, G. BERNARDINELLI et C. PIGUET, « Predictions, synthetic strategy, and isolation of a linear tetrametallic triple-stranded lanthanide helicate », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, p. 7954–7958, 2005.
- [210] S. FLOQUET, M. BORKOVEC, G. BERNARDINELLI, A. PINTO, L. L.-A., G. HOPFGARTNER, D. IMBERT, J.-C. G. BÜNZLI et C. PIGUET, « Programming heteropolymetallic lanthanide helicates : thermodynamic recognition of different metal ions along the strand », *Chem. Eur. J.*, vol. 10, p. 1091–1105, 2004.
- [211] K. ZECKER, J. HAMACEK, J.-P. RIVERA, S. FLOQUET, A. PINTO, M. BORKOVEC et C. PIGUET, « A simple thermodynamic model for rationalizing the formation of self-assembled multimetallic edifices : Application to triple-stranded helicates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 11589–11601, 2004.
- [212] N. DALLA-FAVERA, J. HAMACEK, M. BORKOVEC, D. JEANNERAT, F. GUMY, J.-C. G. BÜNZLI, G. ERCOLANI et C. PIGUET, « Linear polynuclear helicates as a link between discrete supramolecular complexes and programmed infinite polymetallic chains », *Chem. Eur. J.*, vol. 14, p. 2994–3005, 2008.
- [213] M. CANTUEL, G. BERNARDINELLI, G. MULLER, J. P. RIEHL et C. PIGUET, « The first enantiomerically pure helical noncovalent tripod for assembling nine-coordinate lanthanide(iii) podates », *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 1840–1849, 2004.

- [214] S. COMBY, R. SCOPELLITI, D. IMBERT, L. CHARBONNIÈRE, R. ZIESEL et J.-C. BÜNZLI, « Dual emission from luminescent nonalanthanide clusters », *Inorg. Chem.*, vol. 45, p. 3158–3160, 2006.
- [215] H. HOU, Y. WEI, Y. SONG, Y. FAN et Y. ZHU, « First octameric ellipsoid lanthanide(iii) complexes : Crystal structure and nonlinear optical absorptive and refractive properties », *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 1323–1327, 2004.
- [216] M. LAMA, O. MAMULA, G. S. KOTTAS, F. RIZZO, L. DE COLA, A. NAKAMURA, R. KURODA et H. STOECKLI-EVANS, « Lanthanide class of a trinuclear enantiopure helical architecture containing chiral ligands : Synthesis, structure, and properties », *Chem. Eur. J.*, vol. 13, p. 7358–7373, 2007.
- [217] D. CHAPON, P. DELANGLE et C. LEBRUN, « Lanthanide complexes of 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol : evidence for heterotrinnuclear species in aqueous solution », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 68–74, 2002.
- [218] D. CHAPON, J.-P. MOREL, P. DELANGLE, C. GATEAU et J. PÉCAUT, « Lanthanide(iii) complexation by the ligand 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol : an unusual thermodynamic behaviour across the rare-earth series », *Dalton Trans.*, p. 2745–2749, 2003.
- [219] N. OUALI, J.-P. RIVERA, D. CHAPON, P. DELANGLE et C. PIGUET, « The solution structure of rhombic lanthanide complexes analyzed with a model-free and crystal-field independent paramagnetic nmr method : Application to nonaxial trimetallic complexes  $[\text{Ln}x\text{Lu}3-x(\text{taci-3h})2(\text{h2o})6]3+ (x=1-3)$  », *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 1517–1529, 2004.
- [220] X.-Y. CHEN, Y. BRETONNIÈRE, J. PÉCAUT, D. IMBERT, J.-C. BÜNZLI et M. MAZZANTI, « Selective self-assembly of hexameric homo- and heteropolymetallic lanthanide wheels : Synthesis, structure, and photophysical studies », *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 625–637, 2007.
- [221] N. OKABE et Y. MURANISHI, « 8-hydroxyquinoldinic acid and its nickel(ii) complex », *Acta Cryst.*, vol. C58, p. m475–m477, 2002.
- [222] M. NAKAMURA, C. KITAMURA, H. UEYAMA, K. YAMANA et A. YONEDA, « Crystal structure of 8-hydroxyquinoline-2-carboxylic acid copper(ii) complex », *Analytical sciences*, vol. 21, p. 115–116, 2005.
- [223] O. M. KHREIS, W. P. GILLIN, M. SOMERTON et R. J. CURRY, « 980 nm electroluminescence from ytterbium tris(8-hydroxyquinoléine) », *Org. Electron.*, vol. 2, p. 45–51, 2001.
- [224] R. J. CURRY et W. P. GILLIN, « 1.54microm electroluminescence from erbium(iii) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 1380–1382, 1999.
- [225] H. SUZUKI, Y. HATTORI, T. IIZUKA, K. YUZAWA et N. MATSUMOTO, « Organic infrared optical materials and devices based on an organic rare earth complex », *Thin Solid Films*, vol. 438-439, p. 288–293, 2003.
- [226] R. H. FRIEND, R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHES, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. A. DOS SANTOS, J.-L. BREDAS, M. LÖGDLUND et W. R. SALANECK, « Electroluminescence in conjugated polymers », *Nature*, vol. 397, p. 121–128, 1999.
- [227] E. SILINA, Y. BANKOVSKII, V. BELSKII, J. LEJEJS et L. PECH, « Trinuclear complex of ytterbium(iii) 8-hydroxyquinolate  $[\text{yb3}(\text{c9h6no})8.\text{ch3coo}].3\text{chcl3}$  », *Latv. Kim. Z.*, vol. 4, p. 89–90, 1997.
- [228] S. G. LEARY, G. B. DEACON et P. C. JUNK, « The synthesis of a homoleptic lanthanoid complex of the 8-quinolinolate ion directly from the metal », *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, p. 2647–2650, 2005.
- [229] F. ARTIZZU, P. DEPLANO, L. MARCHIO, M. L. MERCURI, L. PILIA, A. SERPE, F. QUOCHI, R. ORRU, F. CORDELLA, F. MEINARDI, R. TUBINO, A. MURA et G. BONGIOVANNI, « Structure and emission properties of  $\text{er}3\text{q9}$  ( $\text{q} = 8\text{-quinolinolate}$ ) », *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 840–842, 2005.
- [230] M. ALBRECHT, O. OSETSKAA et R. FRÖHLICH, « 2-[(8-hydroxyquinolinyl)methylene]hydrazinecarboxamide : expanding the coordination sphere of 8-hydroxyquinoline for coordination of rare-earth metal(iii) ions », *Dalton Trans.*, p. 3757–3762, 2005.

- [231] M. ALBRECHT, O. BLAU et R. FRÖHLICH, « An expansible metalla-cryptand as a component of a supramolecular combinatorial library formed from di(8-hydroxyquinoline) ligands and gallium(iii) or zinc(ii) ions », *Chem. Eur. J.*, vol. 5, p. 48–56, 1999.
- [232] M. ALBRECHT, M. FIEGE, M. BAUMERT, M. de GROOT, R. FRÖHLICH, L. RUSSO et K. RISSANEN, « Hierarchical, lithium-templated assembly of helicate-type complexes : How versatile is this reaction ? », *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 609–616, 2007.
- [233] M. ALBRECHT, K. WITT, H. RÖTTELE et R. FRÖHLICH, « Stereoselective formation of a trinuclear hexa-stranded helicate-type zinc(ii) complex », *Chem. Commun.*, p. 1330–1331, 2001.
- [234] M. ALBRECHT, O. OSETSKA, R. FRÖHLICH, J.-C. G. BÜNZLI, A. AEBISCHER, F. GUMY et J. HAMACEK, « Highly efficient near-ir emitting yb/yb and yb/al helicates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 14178–14179, 2007.
- [235] D. IMBERT, P. BARET, D. GAUDE, I. GAUTIER-LUNEAU, G. GELLON, F. THOMAS, G. SERRATRICE et J.-L. PIERRE, « Hydrophilic and lipophilic iron chelators with the same complexing abilities », *Chem. Eur. J.*, vol. 8, p. 1091–1100, 2002.
- [236] G. A. JEFFREY, *An introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, 1997.
- [237] T. STEINER, « The hydrogen bond in the solid state », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, p. 48–76, 2002.
- [238] J. S. JOHNSON et D. A. EVANS, « Chiral bis(oxazoline) copper(ii) complexes : Versatile catalysts for enantioselective cycloaddition, aldol, michael, and carbonyl ene reactions », *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, p. 325–335, 2000.
- [239] A. K. GHOSH, P. MATHIVANAN et J. CAPPIELLO, « C<sub>2</sub>-symmetric chiral bis(oxazoline)-metal complexes in catalytic asymmetric synthesis », *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 9, p. 1–45, 1998.
- [240] H. C. ASPINALL et N. GREEVES, « Defining effective chiral binding sites at lanthanides-highly enantioselective reagents and catalysts from binaphtholate and pybox ligands », *J. Organomet. Chem.*, vol. 647, p. 151–157, 2002.
- [241] B. JACQUES, C. DRO, S. BELLEMIN-LAPONNAZ, H. WADEPOHL et L. H. GADE, « Self-assembly of a cyclic zn<sub>4</sub>o<sub>4</sub> tetramer by aerobic oxidation of a bisoxazoline : A molecular "nest" for nucleophilic oh », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, p. 4546–4550, 2008.
- [242] A. de BETTENCOURT-DIAS, S. VISWANATHAN et A. ROLLETT, « Thiophene-derivatized pybox and its highly luminescent lanthanide ion complexes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 15436–15437, 2007.
- [243] H. TAKALO, I. HEMMILÄ, T. SUTELA et M. LATVA, « Synthesis and luminescence of novel eu(iii) complexing agents and labels with 4-(phenylethynyl)pyridine subunits », *Helv. Chim. Acta*, vol. 79, p. 789–802, 1996.
- [244] D. L. BOGER, M. YASUDA, L. A. MITSCHER, S. D. DRAKE, P. A. KITOS et S. COLLINS THOMPSON, « Streptogramin and lavendamycin partial structures. probes for the minimum, potent pharmacophore of streptogramin, lavendamycin, and synthetic quinoline-5,8-diones », *J. Med. Chem.*, vol. 30, p. 1918–1928, 1987.
- [245] X.-B. WANG, J. E. DACRES, X. YANG, K. M. BROADUS, L. LIS, L.-S. WANG et S. R. KASS, « Photodetachment of zwitterions : Probing intramolecular coulomb repulsion and attraction in the gas phase using pyridinium dicarboxylate anions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 296–304, 2003.
- [246] C. SCHMUCK et U. MACHON, « Amino acid binding by 2-(guanidiniocarbonyl)pyridines in aqueous solvents : a comparative binding study correlating complex stability with stereoelectronic factors », *Chem. Eur. J.*, vol. 11, p. 1109–1118, 2005.
- [247] J. GONG et B. C. GIBB, « A new macrocycle demonstrates ditopic recognition properties », *Chem. Commun.*, p. 1393–1395, 2005.
- [248] D. J. AGER et I. PRAKASH, « Pig liver esterase catalyzed hydrolyses of diesters. a new route to the syntheses of achiral half-esters », *Synthetic Commun.*, vol. 25, p. 739–742, 1995.

- [249] H. NISHIYAMA, S. YAMAGUCHI, S.-B. PARK et K. ITOH, « New chiral bis(oxazoliny)l)bipyridine ligand (bipymox) : enantioselection in the asymmetric hydrosilylation of ketones », *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 4, p. 143–150, 1993.
- [250] D. P. FUNERIU, J.-M. LEHN, G. BAUM et D. FENSKE, « Double subroutine self-assembly ; spontaneous generation of a nanocyclic dodecanuclear cu(i) inorganic architecture », *Chem. Eur. J.*, vol. 3, p. 99–104, 1997.
- [251] D. A. EVANS, K. A. WOERPEL, B. NOSSE, A. SCHALL, Y. SHINDE, E. JEZEK, M. MAHBUBUL-HAQUE, R. B. CHHOR et O. REISER, « Synthesis of (-)-(s,s)-bis(4-isopropylloxazoline) », *Org. Synth.*, vol. 83, p. 97–102, 2006.
- [252] T. VERMONDEN, D. BRANOWSKA, A. T. M. MARCELIS et E. J. R. SUDHÖLTER, « Synthesis of 4-functionalized terdentate pyridine-based ligands », *Tetrahedron*, vol. 59, p. 5039–5045, 2003.
- [253] G. BLACK, E. DEPP et B. B. CORSON, « Oxidation of certain methylpyridines to pyridine carboxylic acids », *J. Org. Chem.*, vol. 14, p. 14–21, 1949.
- [254] S. H. KANG et H.-S. JUN, « An enantiocontrolled synthesis of a key intermediate to (+)-lactacystin », *Chem. Commun.*, p. 1929–1930, 1998.
- [255] A. ABIKO, J. C. ROBERTS, T. TAKEMASA et S. MASAMUNE, « KmnO<sub>4</sub> revisited : oxidation of aldehydes to carboxylic acids in the tert-butyl alcohol-aqueous nah<sub>2</sub>po<sub>4</sub> system », *Tetrahedron Lett.*, vol. 27, p. 4537–4540, 1986.
- [256] H. MANNING, T. GOEBEL, J. MARX et D. BORNHOP, « Facile, efficient conjugation of a trifunctional lanthanide chelate to a peripheral benzodiazepine receptor ligand », *Org. Lett.*, vol. 4, no. 7, p. 1075–1078, 2002.
- [257] J. S. SWENTON, M. PLATZ et L. D. VENHAM, « Rates of hydrogen atom abstraction from benzyltrimethylsilanes by bromine and tert-butoxy radical. the question of the stability of the .alpha.-(trimethylsilyl)benzyl radical », *J. Org. Chem.*, vol. 53, no. 12, p. 2764–2768, 1988.
- [258] R. WELTI, Y. ABEL, V. GRAMLICH et F. DIEDERICH, « Functionalized 3,3',5,5'-tetraaryl-1,1'-biphenyls : Novel platforms for molecular receptors », *Helv. Chim. Acta*, vol. 86, p. 548–562, 2003.
- [259] P. MEIER, S. LEGRAVERANT, S. MÜLLER et J. SCHAUB, « Synthesis of formylphenylpyridinecarboxylic acids using suzuki-miyaura couplig reactions », *Synthesis*, vol. 4, p. 551–554, 2003.
- [260] K. V. REDDY, S.-J. JIN, P. K. ARORA, D. S. SFEIR, S. C. F. MALONEY, F. L. URBACH et L. M. SAYRE, « Copper-mediated oxidative c-terminal n-dealkylation of peptide-derived ligands. a possible model for enzymatic generation of desglycine peptide amides », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, p. 2332–2340, 1990.
- [261] A. R. WALDECK, P. W. KUCHEL, A. J. LENNON et B. E. CHAPMAN, « Nmr diffusion measurements to characterise membrane transport and solute binding », *Progress in Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 30, p. 39–68, 1997.
- [262] L. ALLOUCHE, A. MARQUIS et J.-M. LEHN, « Discrimination of metallosupramolecular architectures in solution by using diffusion ordered spectroscopy (dosy) experiments : double-stranded helicates of different lengths », *Chem. Eur. J.*, vol. 12, p. 7520–7525, 2006.
- [263] N. GIUSEPPONE, J.-L. SCHMITT, L. ALLOUCHE et J.-M. LEHN, « Dosy nmr experiments as a tool for the analysis of constitutional and motional dynamic processes : implementation for the driven evolution of dynamic combinatorial libraries of helical strands », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, p. 2235–2239, 2008.
- [264] T. H. FIFE et T. J. PRZYSTAS, « Effects of divalent metal ions on hydrolysis of esters of 2-(hydroxymethyl)picolinic acid. metal ion catalysis of the carboxyl, hydroxide ion, and water reactions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, p. 2251–2257, 1982.
- [265] R. FORNASIER, D. MILANI, P. SCRIMIN et U. TONELLATO, « Functional micellar catalysis. part 8. catalysis of the hydrolysis of p-nitrophenyl picolinate by metal-chelating micelles containing copper(ii) or zinc(ii) », *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 233–237, 1986.

- [266] G. H. COOPER et R. L. RICKARD, « An improved procedure for the oxidation of 5-nitro-2-methylpyridine to 5-nitropyridine-2-carboxylic acid », *Synthesis*, p. 31, 1971.
- [267] A. E. MARTELL et R. M. SMITH, *Critical Stability Constants*, vol. 4. Plenum Press, New York, 1976.
- [268] P. GANS, A. SABATINI et A. VACCA, « Investigation of equilibria in solution. determination of equilibrium constants with the hyperquad suite of programs », *Talanta*, vol. 43, p. 1739–1753, 1996.
- [269] J. C. de MELLO, H. F. WITTMANN et R. H. FRIEND, « An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency », *Adv. Mater.*, p. 230–232, 1997.
- [270] J. E. TANNER, « Use of the simulated echo in nmr diffusion studies », *J. Chem. Phys.*, vol. 52, p. 2523–2526, 1970.
- [271] D. WU, A. CHEN et C. S. J. JOHNSON, « An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulse », *J. Magn. Reson.*, vol. 115, p. 260–264, 1995.
- [272] G. M. SHELDRIK, « Shelxs97 and shelxl97 », rap. tech., University of Göttingen, Germany, 1997.
- [273] G. M. SHELDRIK, « 6.14 edition », rap. tech., University of Göttingen, Germany, 2006.
- [274] OXFORDDIFFRACTION, « Crysalis software package », rap. tech., Oxfordshire, UK, 2006.
- [275] G. M. SHELDRIK, « Sadabs », rap. tech., University of Göttingen, Germany, 1997.
- [276] A. L. SPEK, « Platon », rap. tech., University of Utrecht, The Netherlands, 2006.

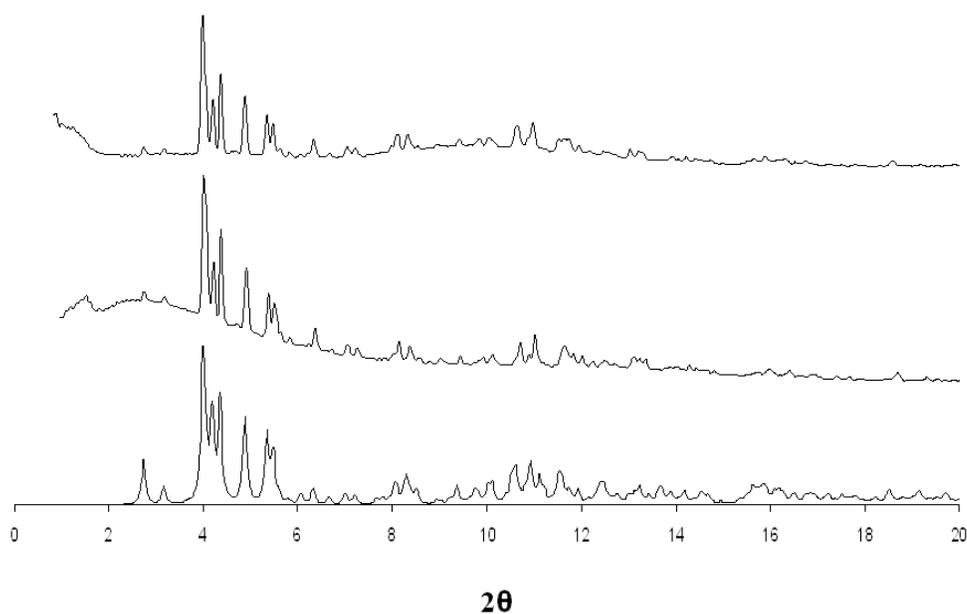




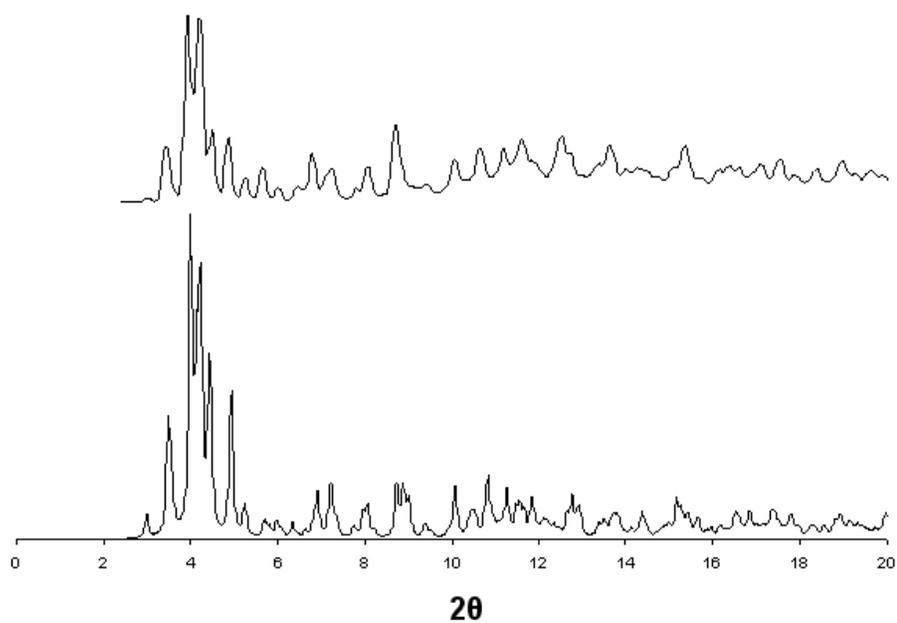
# Annexes



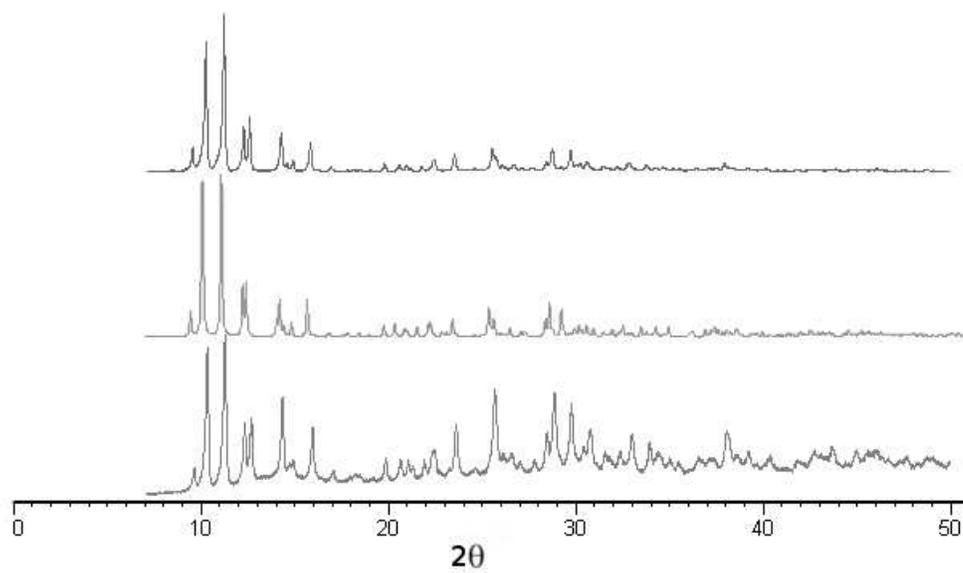
## Annexe A - Spectres de diffraction de poudre



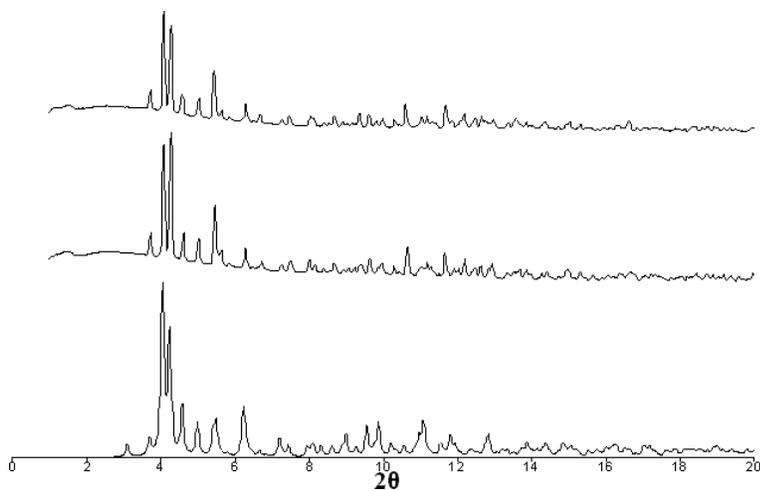
**Figure 133** – Spectres de diffraction de poudres du complexe de néodyme  $\{[Nd(tpabn)]H_3O \cdot 8,5H_2O\}_\infty$ . Bas : Spectre calculé ; Solides cristallins en suspension dans leur solution-mère : synthèse avec  $Et_3N$  (Milieu), synthèse avec  $KOH$  (Haut). Spectres mesurés sur le diffractomètre MAR345 image plate detector pour la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ )



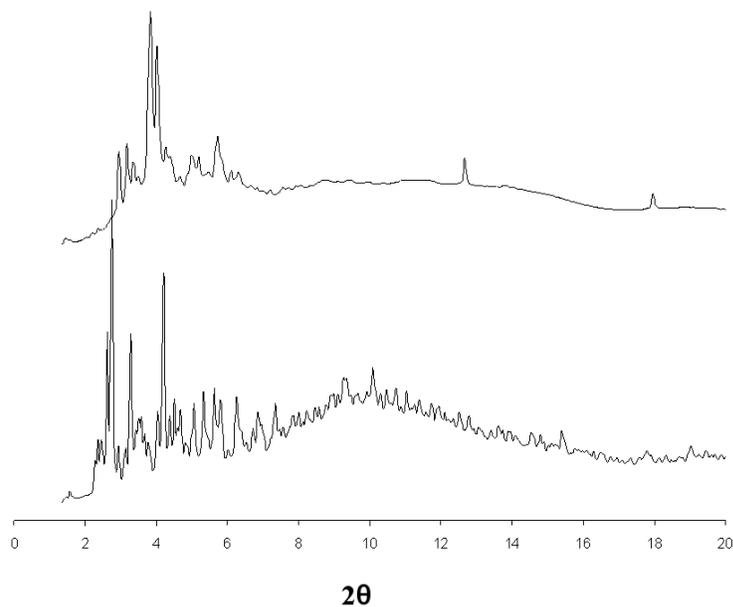
**Figure 134** – Spectres de diffraction de poudres du complexe d'euporium **IV**.  
*Bas : Spectre calculé; Haut : Solide cristallin en suspension dans sa solution-mère. Spectre mesuré sur le diffractomètre MAR345 image plate detector pour la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ )*



**Figure 135** – Spectres de diffraction de poudres des complexes isolés de terbium et d'erbium  $\{[Ln(Htpabn)] \cdot 5,5H_2O\}_\infty$ . Haut : Complexe d'erbium; Milieu : Complexe de terbium; Bas : Spectre calculé. Spectres mesurés sur le diffractomètre PANalytical X'Pert MPD pour la radiation  $K\alpha$  du Co ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ).



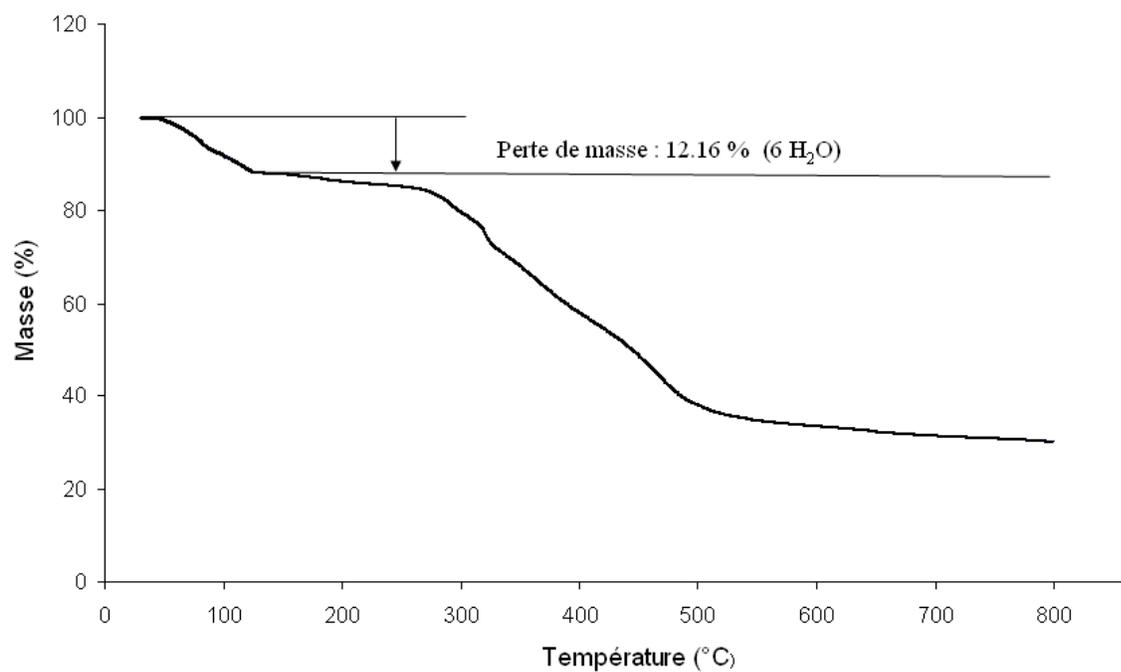
**Figure 136** – Spectres de diffraction de poudres du complexe de Tb  $[Tb(Htpabn)] \cdot 8H_2O$ . Haut : Cristaux restés en suspension dans leur solution mère ; Milieu : Complexe réhydraté ; Bas : Spectre calculé. Spectres mesurés sur le diffractomètre MAR345 image plate detector pour la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ )



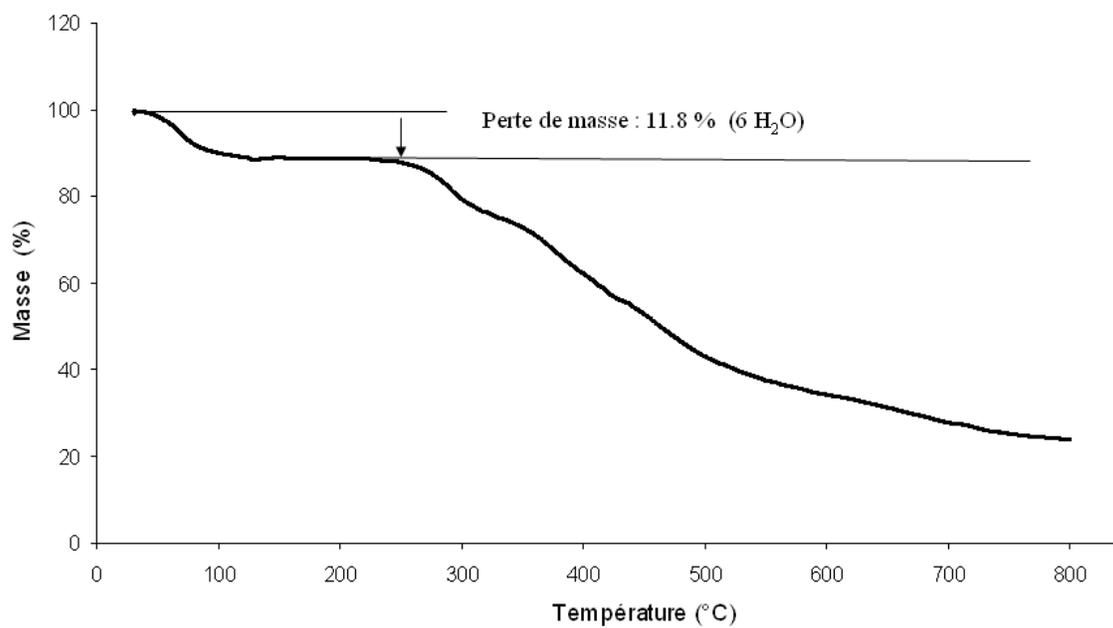
**Figure 137** – Spectres de diffraction de poudres du complexe de Tb **XII**.  
*Haut : Complexe anhydre ; Bas : Complexe hydraté. Spectres mesurés sur le diffractomètre MAR345 image plate detector pour la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ )*

Le réaffinement de la maille du complexe hydraté s'est avéré trop difficile du fait du grand volume de l'unité asymétrique et du nombre très élevé de molécules d'eau de solvatation.

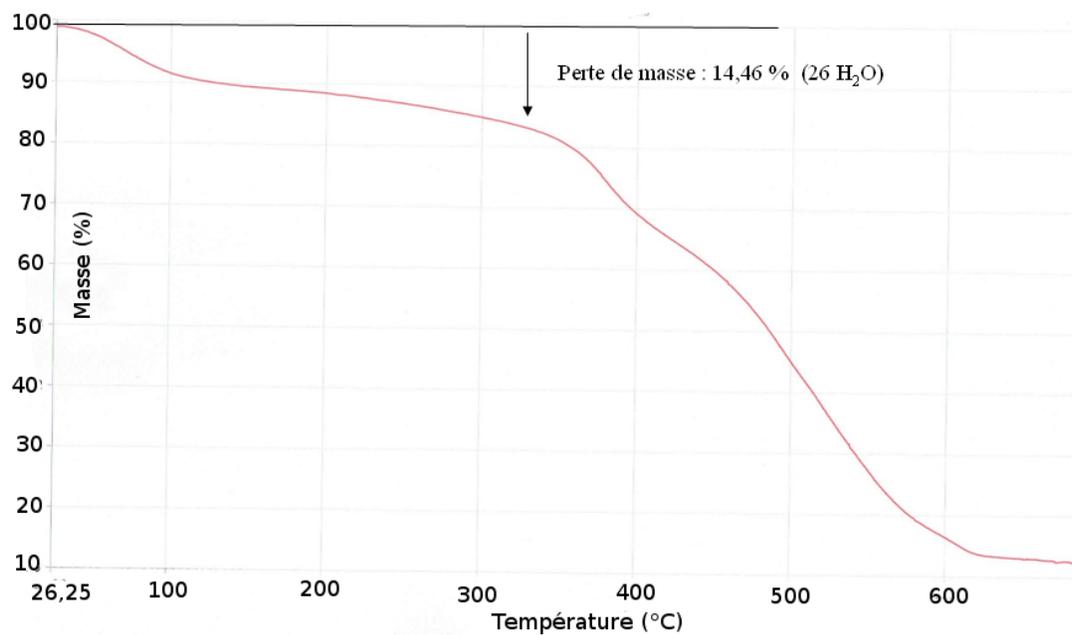
## Annexe B - Spectres d'analyse thermogravimétrique



**Figure 138** – Courbe d'analyse thermogravimétrique du complexe  $[Tb(Htpabn)] \cdot 6H_2O$ .



**Figure 139** – *Courbe d'analyse thermogravimétrique du complexe  $[Nd(tpabn)]H_3O \cdot 6H_2O$ .*



**Figure 140** – Courbe d'analyse thermogravimétrique du complexe  $[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)(H_2O)_2]Cl \cdot 24H_2O$ .

## Annexe C - Etudes supplémentaires de luminescence

Des mesures du rendement quantique et du temps de vie de luminescence ont été réalisées sur le complexe  $[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avant et après contact avec du méthanol afin de voir l'influence de ce dernier sur les propriétés photophysiques du composé. Le solide a été mis en suspension dans du méthanol anhydre pendant 12h, puis les mesures ont été effectuées directement sur le composé en suspension. Le rendements quantiques et le temps de vie associé sont présentés dans le Tableau 23.

	$\lambda_{exc} : \lambda_{em}$ (nm)	$\phi_{tot}$ (%)	$\tau_{obs}$ (ms)
$[\text{Eu}(\text{Htpabn})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	315 : 611	18,3(3)	1,81(3)
$[\text{Eu}(\text{Htpabn})]$ (MeOH 12h)	315 : 612	13,3(14)	1,66(2)

**Tableau 23** – *Temps de vie de luminescence et rendements quantiques du polymère d'euporium avant et après suspension dans le méthanol.*

Nous voyons que le rendement quantique ainsi que le temps de vie de luminescence du complexe diminue en présence de méthanol. Les études de diffraction de poudre ont montré que la phase cristalline du complexe se modifiait après absorption de méthanol. Cependant, nous n'avons pas pu déterminer la structure du nouveau complexe formé. Les études de luminescence confirment seulement que la première sphère de coordination du métal est modifiée.

## Annexe D - Tables cristallographiques

Tableau 24 – Crystal data and structure refinement for  $\{[Tb(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty(I)$

Empirical Formula	C32 H57 N6 O22 Tb	
Molecular weight(g/mol)	1036.76	
T(K)	100(2)	
Wavelength (Å)	0.71076	
Crystal system	monoclinic	
Space Group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	a= 16.0957(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.2869(1) Å	$\beta = 94.515(1)^\circ$
	c= 18.4787(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	4236.13(7), 4	
Density (g /cm <sup>3</sup> )	1.626	
Absorption coefficient(mm <sup>-1</sup> )	1.760	
F(000)	2128	
$\theta$ (°)	1.80-26.62	
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 17, -23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	40951	
Independant Reflections, $R_{int}$	8800, 0.0384	
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
Data/Restraints/Parameters	8800/0/597	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	
$R_1, R_2$ [ $I > 2 \text{ sigma}(I)$ ]	0.0382, 0.0902	
$R_1, R_2$ (all data)	0.0454, 0.0951	
Largest diff. peak and hole (e/Å <sup>3</sup> )	1.763 and -1.683	

**Tableau 25** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Er(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty$  (**II**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H57 N6 O22 Er	
<b>Molecular weight</b> (g/mol)	1045.10	
<b>T</b> (K)	100(2)	
<b>Wavelength</b> (Å)	0.7654	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 16.1573(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.2632(2) Å	$\beta = 94.194(1)^\circ$
	c= 18.6231(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> ), <b>Z</b>	4280.28(10), 4	
<b>Density</b> (g /cm <sup>3</sup> )	1.622	
<b>Absorption coefficient</b> (mm <sup>-1</sup> )	2.050	
<b>F(000)</b>	2140	
$\theta$ (°)	1.81-27.50	
<b>Limiting indices</b>	$-20 \leq h \leq 20, -17 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 24$	
<b>Reflections collected</b>	32166	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	9408, 0.0821	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	9408/0/554	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.151	
<b><math>R_1, R_2</math> [<math>I &gt; 2 \text{ sigma}(I)</math>]</b>	0.0919, 0.2177	
<b><math>R_1, R_2</math> (all data)</b>	0.1039, 0.2270	
<b>Largest diff. peak and hole</b> (e/Å <sup>3</sup> )	3.120 and -1.314	

**Tableau 26** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Er(Htpabn)] \cdot 5.5H_2O\}_\infty$  (**III**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H40 N6 O13.5 Er	
<b>Molecular weight</b> (g/mol)	891.96	
<b>T</b> (K)	293(2)	
<b>Wavelength</b> (Å)	0.71066	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 17.1057(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.2608(5) Å	$\beta = 100.431(4)^\circ$
	c= 14.8950(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> ), <b>Z</b>	3573.5(2), 4	
<b>Density</b> (g /cm <sup>3</sup> )	1.658	
<b>Absorption coefficient</b> (mm <sup>-1</sup> )	2.423	
<b>F(000)</b>	1800	
$\theta$ (°)	2.78-23.50	
<b>Limiting indices</b>	-19 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	
<b>Reflections collected</b>	29310	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	5280, 0.0795	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	5280/0/475	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.098	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0741, 0.1775	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0944, 0.1937	
<b>Largest diff. peak and hole</b> (e/Å <sup>3</sup> )	1.014 and -1.149	

**Tableau 27** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Eu(Htpabn)] \cdot 10H_2O\}_\infty$  (**IV**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H49 N6 O18 Eu	
<b>Molecular weight</b> (g/mol)	957.74	
<b>T</b> (K)	100(2)	
<b>Wavelength</b> (Å)	0.72184	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	<i>C2/c</i>	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 20.3149(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.3423(1) Å	$\beta = 105.2833(8)^\circ$
	c= 28.1227(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> ), <b>Z</b>	7904.11(10), 8	
<b>Density</b> (g /cm <sup>3</sup> )	1.611	
<b>Absorption coefficient</b> (mm <sup>-1</sup> )	1.670	
<b>F(000)</b>	3928	
$\theta$ (°)	1.79-27.40	
<b>Limiting indices</b>	-25 ≤ h ≤ 25, -18 ≤ k ≤ 18, -35 ≤ l ≤ 35	
<b>Reflections collected</b>	36470	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	8536, 0.0386	
<b>Max. and min. transmissions</b>		
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	8536/0/521	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.035	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0478, 0.1176	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0599, 0.1252	
<b>Largest diff. peak and hole</b> (e/Å <sup>3</sup> )	1.819 and -1.192	

**Tableau 28** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Tb(Htpabn)] \cdot 10H_2O\}_\infty$  (**V**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H49 N6 O18 Tb	
<b>Molecular weight</b> (g/mol)	964.69	
<b>T</b> (K)	100(2)	
<b>Wavelength</b> (Å)	0.7245	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 20.4044(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.2459(1) Å	$\beta = 104.754(1)^\circ$
	c= 27.9874(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> ), <b>Z</b>	7867.10(12), 8	
<b>Density</b> (g /cm <sup>3</sup> )	1.629	
<b>Absorption coefficient</b> (mm <sup>-1</sup> )	1.881	
<b>F(000)</b>	3936	
$\theta$ (°)	2.70-25.00	
<b>Limiting indices</b>	-23 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 32	
<b>Reflections collected</b>	23862	
<b>Independant Reflections, R<sub>int</sub></b>	6249, 0.0373	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	6249/0/520	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.082	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub></b> [I > 2 sigma(I)]	0.0493, 0.1248	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub></b> (all data)	0.0557, 0.1294	
<b>Largest diff. peak and hole</b> (e/Å <sup>3</sup> )	2.437 and -0.851	

**Tableau 29** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Tb(Htpabn)] \cdot 8H_2O\}_\infty$  (**VI**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H40 N6 O16 Tb	
<b>Molecular weight</b> (g/mol)	923.60	
<b>T</b> (K)	100(2)	
<b>Wavelength</b> (Å)	0.72730	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 18.5314(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 13.9969(4) Å	$\beta = 104.977(3)^\circ$
	c= 15.0320(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> ), <b>Z</b>	3766.6(2), 4	
<b>Density</b> (g /cm <sup>3</sup> )	1.629	
<b>Absorption coefficient</b> (mm <sup>-1</sup> )	1.957	
<b>F(000)</b>	1868	
$\theta$ (°)	3.83-30.00	
<b>Limiting indices</b>	$-20 \leq h \leq 25, -17 \leq k \leq 12, -18 \leq l \leq 20$	
<b>Reflections collected</b>	15560	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	9806, 0.0972	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	9806/0/501	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	0.998	
<b><math>R_1, R_2</math> [<math>I &gt; 2 \text{ sigma}(I)</math>]</b>	0.0828, 0.1559	
<b><math>R_1, R_2</math> (all data)</b>	0.1701, 0.1984	
<b>Largest diff. peak and hole</b> (e/Å <sup>3</sup> )	3.570 and -1.219	

**Tableau 30** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Nd(tpabn)]H_3O \cdot 6H_2O\}_\infty$  (**VII**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H43 N6 O15 Nd	
<b>Molecular weight</b> (g/mol)	895.96	
<b>T</b> (K)	100(2)	
<b>Wavelength</b> (Å)	0.71138	
<b>Crystal system</b>	triclinic	
<b>Space Group</b>	<i>P</i> (-1)	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 10.7533(10) Å	$\alpha$ = 81.976(8) °
	b= 12.7831(11) Å	$\beta$ = 78.009(9) °
	c= 13.8556(16) Å	$\gamma$ = 84.563(7) °
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> ), <b>Z</b>	1840.5(3), 2	
<b>Density</b> (g /cm <sup>3</sup> )	1.617	
<b>Absorption coefficient</b> (mm <sup>-1</sup> )	1.489	
<b>F(000)</b>	914	
$\theta$ (°)	1.94-22.50	
<b>Limiting indices</b>	-11≤h≤11, -13≤k≤13, -14≤l≤12	
<b>Reflections collected</b>	7381	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	4487, 0.0289	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	4487/0/544	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.046	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0407, 0.0926	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0450, 0.0961	
<b>Largest diff. peak and hole</b> (e/Å <sup>3</sup> )	1.240 and -1.064	

**Tableau 31** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Er_{1/2}Nd_{1/2}(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty$  (**VIII**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H57 N6 O22 Er0.50 Nd0.50	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	1033.59	
<b>T(K)</b>	100(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.69408	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 16.1104(1) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.2654(2) Å	$\beta = 94.569(1)^\circ$
	c= 18.5155(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	4241.73(8), 4	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.618	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.691	
<b>F(000)</b>	2124	
$\theta(^\circ)$	2.16-26.00	
<b>Limiting indices</b>	-20 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
<b>Reflections collected</b>	64149	
<b>Independant Reflections, R<sub>int</sub></b>	8911, 0.0226	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	8911/3/596	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.088	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0327, 0.0794	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0349, 0.0811	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	2.777 and -1.063	

**Tableau 32** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Yb_{1/2}Nd_{1/2}(Htpabn)] \cdot 14H_2O\}_\infty$  (**X**)

<b>Empirical Formula</b>	C32 H57 N6 O22 Yb0.50 Nd0.50	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	1036.48	
<b>T(K)</b>	100(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.69408	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 16.0708(1) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 14.1960(2) Å	$\beta = 94.293(1)^\circ$
	c= 18.5236(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	4214.14(8), 4	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.634	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.816	
<b>F(000)</b>	2128	
$\theta(^\circ)$	1.87-26.00	
<b>Limiting indices</b>	$-20 \leq h \leq 20, -17 \leq k \leq 16, -22 \leq l \leq 23$	
<b>Reflections collected</b>	24303	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	8813, 0.0241	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	8813/0/586	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.060	
<b><math>R_1, R_2</math> [<math>I &gt; 2 \text{ sigma}(I)</math>]</b>	0.0409, 0.0940	
<b><math>R_1, R_2</math> (all data)</b>	0.0480, 0.0982	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	1.956 and -1.307	

**Tableau 33** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)(H_2O)_2]_n Cl_n \cdot 35H_2O\}$  (**XII**)

<b>Empirical Formula</b>	C96 H159 N20 O61 Cl Tb4	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	3240.56	
<b>T(K)</b>	100(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71076	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$C2/c$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 30.5311(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 33.6509(3) Å	$\beta = 98.116(1)^\circ$
	c= 27.1283(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	27592.4(6), 8	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.560	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	2.141	
<b>F(000)</b>	12544	
$\theta(^\circ)$	2.34-24.64	
<b>Limiting indices</b>	$-35 \leq h \leq 35, -38 \leq k \leq 39, -30 \leq l \leq 30$	
<b>Reflections collected</b>	75754	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	22635, 0.0554	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	22635/0/1638	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.032	
<b><math>R_1, R_2</math> [<math>I &gt; 2 \text{ sigma}(I)</math>]</b>	0.0603, 0.1488	
<b><math>R_1, R_2</math> (all data)</b>	0.0734, 0.1593	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	2.826 and -1.403	

**Tableau 34** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2(Et_3NH)_3\} \cdot Et_3NHOTf$  (**XIII**)

<b>Empirical Formula</b>	C85 H97 F3 N10 O21 S Nd2	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	1972.27	
<b>T(K)</b>	223(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71073	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 24.988(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 16.929(3) Å	$\beta = 90.610(3)^\circ$
	c= 20.689(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	8751(2), 4	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.497	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.280	
<b>F(000)</b>	4032	
$\theta(^\circ)$	1.76-28.30	
<b>Limiting indices</b>	-29 ≤ h ≤ 32, -20 ≤ k ≤ 22, -27 ≤ l ≤ 13	
<b>Reflections collected</b>	23874	
<b>Independant Reflections, R<sub>int</sub></b>	10356, 0.0200	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	10356/13/718	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.059	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0409, 0.1055	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0590, 0.1180	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	1.681 and -0.722	

**Tableau 35** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Nd(H_{1/2}hqa)_3]_2K(Et_3NH)_2\} \cdot 5H_2O$  (**XIV**)

<b>Empirical Formula</b>	C72 H75 K N8 O23 Nd2	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	1747.98	
<b>T(K)</b>	293(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71073	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 12.7742(17) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 27.790(4) Å	$\beta = 93.491(2)^\circ$
	c= 20.343(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	7208.3(16), 4	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.611	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.566	
<b>F(000)</b>	3544	
$\theta(^\circ)$	1.76-29.21	
<b>Limiting indices</b>	-17≤h≤16, -37≤k≤24, -21≤l≤27	
<b>Reflections collected</b>	46975	
<b>Independant Reflections, R<sub>int</sub></b>	17567, 0.0303	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	17567/0/1255	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.041	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0389, 0.0641	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0570, 0.0683	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	0.598 and -0.711	

**Tableau 36** – *Crystal data and structure refinement for*  
 $\{[Nd(hqa)_3/K_3] \cdot 8MeOH\} (XV)$

<b>Empirical Formula</b>	C38 H47 K3 N3 O17 Nd	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	1079.33	
<b>T(K)</b>	223(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71073	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	$P2_1/n$	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 14.3830(19) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 20.469(3) Å	$\beta = 100.312(2)^\circ$
	c= 16.184(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	4687.8(11), 4	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.529	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.444	
<b>F(000)</b>	2196	
$\theta(^\circ)$	1.99-28.30	
<b>Limiting indices</b>	$-19 \leq h \leq 16, -27 \leq k \leq 26, -21 \leq l \leq 20$	
<b>Reflections collected</b>	30021	
<b>Independant Reflections, <math>R_{int}</math></b>	11194, 0.0179	
<b>Max. and min. transmissions</b>	0.7610 and 0.6711	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	11194/0/747	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.038	
<b><math>R_1, R_2</math> [<math>I &gt; 2 \text{ sigma}(I)</math>]</b>	0.0241, 0.0575	
<b><math>R_1, R_2</math> (all data)</b>	0.0308, 0.0603	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	0.776 and -0.397	

**Tableau 37** – *Crystal data and structure refinement for*  
*[Eu<sub>3</sub>(Phoxbipyra)<sub>6</sub>](OTf)<sub>3</sub>·4CH<sub>3</sub>CN (XVI)*

<b>Empirical Formula</b>	C131 H96 Eu3 F9 N22 O27 S3	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	3133.36	
<b>T(K)</b>	100(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71730	
<b>Crystal system</b>	trigonal	
<b>Space Group</b>	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 21.3288(8) Å	α= 90°
	b= 21.3288(8) Å	β= 90°
	c= 54.8614(14) Å	γ= 120°
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	21613.8(13), 6	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.444	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.420	
<b>F(000)</b>	9420	
<b>θ(°)</b>	1.58-22.50	
<b>Limiting indices</b>	-22≤h≤11, 0≤k≤22, 0≤l≤58	
<b>Reflections collected</b>	18317	
<b>Independant Reflections, R<sub>int</sub></b>	18317, 0	
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	18317/1714/1618	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.128	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0654, 0.1761	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.0661, 0.1768	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	1.455 and -1.258	

**Tableau 38** – *Crystal data and structure refinement for*  
*[Tb<sub>2</sub>(tpapn)(dhmpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]*

<b>Empirical Formula</b>	C48 H43 N8 O25 Tb2	
<b>Molecular weight(g/mol)</b>	1449.74	
<b>T(K)</b>	293(2)	
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71073	
<b>Crystal system</b>	monoclinic	
<b>Space Group</b>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	
<b>Unit cell dimensions</b>	a= 13.1236(7) Å	α= 90 °
	b= 15.5235(9) Å	β= 112.504(6) °
	c= 13.8359(6) Å	γ= 90 °
<b>Volume (Å<sup>3</sup>), Z</b>	2604.1(2), 2	
<b>Density (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.849	
<b>Absorption coefficient(mm<sup>-1</sup>)</b>	2.792	
<b>F(000)</b>	1434	
<b>θ( ° )</b>	3.02-25.03	
<b>Limiting indices</b>	-15≤h≤13, -18≤k≤18, -14≤l≤16	
<b>Reflections collected</b>	14247	
<b>Independant Reflections, R<sub>int</sub></b>	4593, 0.1022	
<b>Max. and min. transmissions</b>		
<b>Refinement method</b>	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Data/Restraints/Parameters</b>	4593/0/389	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	0.735	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> [I &gt; 2 sigma(I)]</b>	0.0515, 0.0912	
<b>R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (all data)</b>	0.1377, 0.1057	
<b>Largest diff. peak and hole (e/Å<sup>3</sup>)</b>	1.064 and -0.586	





# Publications



## Toward the Rational Design of Lanthanide Coordination Polymers: a New Topological Approach

Claire Marchal,<sup>†</sup> Yaroslav Filinchuk,<sup>‡</sup> Daniel Imbert,<sup>†</sup> Jean-Claude G. Bünzli,<sup>§</sup> and Marinella Mazzanti<sup>\*†</sup>

Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination, Service de Chimie Inorganique et Biologique (UMR-E 3 CEA-UJF), CEA/DSM/DRFMC, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 09, France, Swiss Norwegian Beam Lines (SNBL) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France, and Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), BCH 1402, CH-1015 Lausanne, Switzerland

Received May 22, 2007

The implementation of four bidentate building blocks into a high-denticity linker with a flexible spacer leads to a predisposed ligand that allows one to direct the self-assembly of 1D functional coordination polymers. This is illustrated by the assembly under mild conditions of the luminescent metal–organic framework [Tb(Htpabn)]·14H<sub>2</sub>O<sub>∞</sub> (1; H<sub>4</sub>tpabn = *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]butylenediamine). The X-ray crystal structure shows that the monoprotonated Htpabn binds two equivalent lanthanide ions to form a one-directional staircase chain. The high ligand denticity prevents solvent coordination and leads to a high luminescence quantum yield ( $Q = 39\%$ ), which is maintained after solvent removal.

Coordination polymers are presently playing a prominent role in material science, and their potential as functional materials is clearly recognized.<sup>1</sup> The construction of supramolecular networks containing lanthanide ions as connectors is particularly attractive because of the magnetic and electronic properties of 4f ions, which should result in the application of lanthanide polymers in sensors, lighting devices, and optical storage.<sup>2–10</sup> Lanthanide ions feature long

luminescence lifetimes and characteristically sharp line emissions, which span from infrared to blue. Efficient luminescence emission requires usually sensitization by suitable coordinated ligands (“antennae”). Accordingly, stable frameworks, which can act as porous solids, and networks with interesting luminescent properties have been synthesized<sup>11–15</sup> using lanthanide ions, demonstrating the potential of this field. However, the high coordination flexibility of lanthanide ions and their lack of preferential geometries make it very difficult to control or even to predict the final network architecture that will result from the combination of lanthanide ions with low-denticity organic linkers. Furthermore, the use of low-denticity linkers often results in the coordination of solvent molecules. This can lead to luminescence quenching and low thermal stability due to considerable structural changes associated with the removal of these molecules.

In order to better control the geometry and properties of the final lanthanide framework, we have chosen to use a new topological approach,<sup>16</sup> in which suitable building blocks are implemented<sup>17</sup> into a multidentate linker with a flexible spacer, which directs the geometry and dimensionality of the self-assembled network. Picolinates are efficient sensitizers of lanthanide luminescence,<sup>18,19</sup> and because of the

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: marinella.mazzanti@cea.fr. Fax: +33(4)38785090.

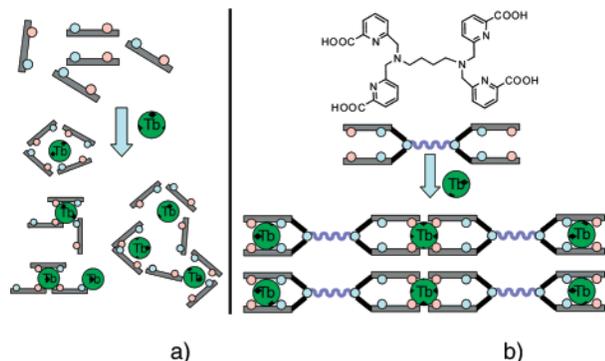
<sup>†</sup> Cea-Grenoble.

<sup>‡</sup> ESRF.

<sup>§</sup> EPFL.

- (1) Kitagawa, S.; Noro, S. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier Ltd.: Oxford, U.K., 2004; Vol. 3. Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- (2) Kuriki, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347.
- (3) Cahill, C. L.; de Lill, D. T.; Frisch, M. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 15.
- (4) Guillou, O.; Daiguebonne, C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2005; Vol. 34.
- (5) Hill, R. J.; Long, D. L.; Hubberstey, P.; Schroder, M.; Champness, N. R. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2414.
- (6) Bünzli, J. C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- (7) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127.
- (8) Faulkner, S.; Matthews, J. L. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier: Oxford, U.K., 2004; Vol. 9, p 913.
- (9) Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 347.

- (10) Gheorghe, R.; Cucos, P.; Andruh, M.; Costes, J. P.; Donnadieu, B.; Shova, S. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *12*, 187.
- (11) de Lill, D. T.; de Bettencourt-Dias, A.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3960.
- (12) Lunstroot, K.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Gorller-Walrand, C.; Binmians, K.; Bellayer, S.; Le Bideau, J.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5711.
- (13) Shunmugam, R.; Tew, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (39), 13567.
- (14) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- (15) Liu, W. S.; Jiao, T. Q.; Li, Y. Z.; Liu, Q. Z.; Tan, M. Y.; Wang, H.; Wang, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2280.
- (16) Rowan, S. J.; Hamilton, D. G.; Brady, P. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2578.
- (17) Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2005**, 5825.
- (18) Chauvin, A.-S.; Gumy, F.; Imbert, D.; Bünzli, J.-C. *Spectrosc. Lett.* **2004**, *37*, 517.
- (19) Chatterton, N.; Bretonniere, Y.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7595.



**Figure 1.** Schematic representation of the self-assembly of picolinate building blocks to produce (a) random or (b) ligand-controlled coordination networks.

versatile chemistry of pyridine, they form excellent building blocks for the construction of more sophisticated linkers. In this work, we have used a flexible linear spacer to connect four picolinate building blocks in order to produce 1D polymers (Figure 1).

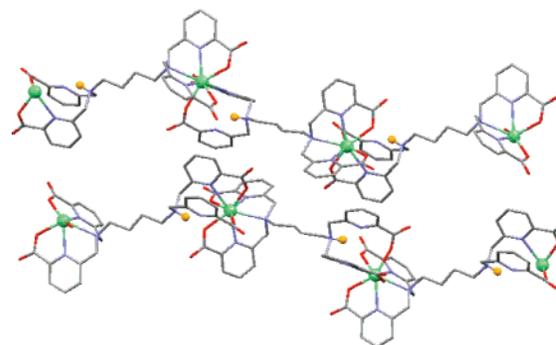
1D chains are the simplest type of coordination arrays and therefore are a good starting point in the development of new synthetic strategies. The choice of high-density coordination sites (five potential donor atoms on each side) allows for a good predictability of the final structure even in the presence of flexible spacers. Flexible linkers are of potential interest for the design of thermoplastic polymers.<sup>20</sup>

The potentially decadentate ligand *N,N,N',N'*-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]butylenediamine ( $H_4$ tpabn) was easily obtained in 40% yield from the reaction of 6-(chloromethyl)pyridine-2-carboxyl ethyl ester with 1,4-diaminobutane dihydrochloride in the presence of  $K_2CO_3$  followed by hydrolysis in 6 M HCl.<sup>21</sup> The protonation constants were measured by potentiometry to be  $pK_{a,1} = 3.2(3)$ ,  $pK_{a,2} = 3.7(2)$ ,  $pK_{a,3} = 6.99(4)$ , and  $pK_{a,4} = 8.082(3)$ . The highest  $pK_a$  was assigned by NMR titration to the aliphatic amine nitrogen.

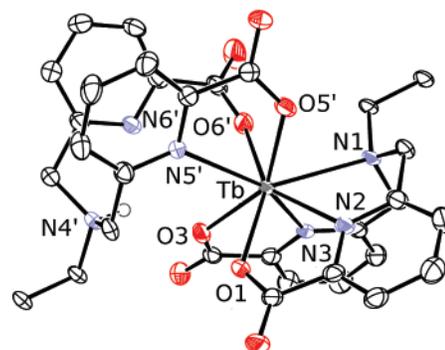
Slow diffusion of an EtOH/water (4:1) solution of 1 equiv of  $TbCl_3 \cdot xH_2O$  into a 2:1 water solution of  $H_4$ tpabn and  $TbCl_3$  at pH = 6.5 (adjusted with triethylamine) produces small crystals suitable for X-ray diffraction.<sup>22</sup> The very small size of the crystals required the use of synchrotron radiation for structural studies. The structural analysis revealed the presence of a 1D coordination polymer  $[Tb(Htpabn)] \cdot 14H_2O_\infty$

(20) Knapton, D.; Iyer, P. K.; Rowan, S. J.; Weder, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4069.

(21) To a solution of 6-(chloromethyl)pyridine-2-carboxyl ethyl ester (2.95 g, 14.8 mmol) in anhydrous acetonitrile (50 mL) were successfully added 1,4-diaminobutane dihydrochloride (0.582 g, 3.6 mmol) and  $K_2CO_3$  (3.45 g, 25 mmol). After refluxing for 20 h, the mixture was filtered. The solvent was evaporated to yield a yellow oil, which was dissolved in dichloromethane. The resulting solution was washed with water ( $2 \times 100$  mL) and then dried over anhydrous  $Na_2SO_4$ . After evaporation of the solvent, the resulting yellow oil (2.86 g) was refluxed overnight in a 6 M HCl solution (50 mL). After evaporation of the solvent to  $\sim 5$  mL, the solution was stored at 5 °C overnight. A white solid was formed that was filtered, washed with 6 M HCl, and dried under vacuum to yield  $H_4$ tpabn $\cdot 2HCl \cdot 6H_2O$  (1.13 g, global yield 27%). Elem anal. Calcd for  $H_4$ tpabn $\cdot 2HCl \cdot 6H_2O$  ( $C_{32}H_{46}N_6O_8Cl_2$ ): C, 47.49; H, 5.73; N, 10.38. Found: C, 47.81; H, 5.24; N, 10.76.  $^1H$  NMR ( $D_2O$ , 200 MHz,  $pD = 6.3$ ):  $\delta$  1.91 (4H, br s,  $-CH_2CH_2-$ ), 3.32 (4H, br s,  $2NCH_2$ ), 4.46 (8H, s,  $4NCH_2py$ ), 7.27 (4H, m, 4CH), 7.65 (m, 8H, 8CH).



**Figure 2.** Directional polymeric chains and crystal packing in **1**. Hydrogen atoms protonating aliphatic amine atoms are shown in orange. Other hydrogen atoms and water molecules are not shown for clarity (Mercury 1.4.1).

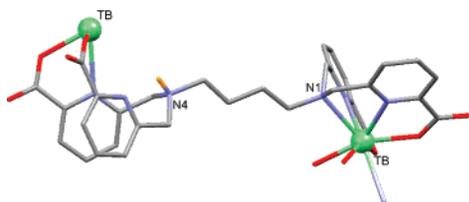


**Figure 3.** ORTEP view of the coordination environment of the terbium ion. Ellipsoids are shown at the 50% probability level. Bond lengths (Å): Tb–N(av)2,3, 2.485(3); Tb–N1, 2.672(3); Tb–N5, 2.691(3); Tb–N6, 3.796(3); Tb–N4, 4.206(3); Tb–O(av)5,7, 2.292(3); Tb–O(av)1,3, 2.335(3).

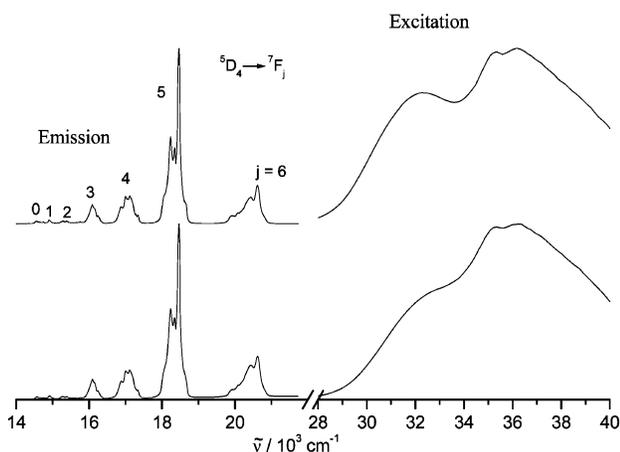
(**1**; Figure 2).<sup>23</sup> The polymer was prepared in 58% yield. Elemental analysis is in good agreement with the structural results. The structure contains eight-coordinate terbium ions with distorted bicapped trigonal-prismatic coordination geometry (Figure 3). The terbium atom is coordinated by two carboxylate oxygens, two pyridine nitrogens, and one aliphatic nitrogen from one ligand molecule and by two

(22) Synthesis of complex **1**: A solution of  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  (18.58 mg, 0.050 mmol) in 4:1 EtOH/water (5 mL) was allowed to slowly diffuse into a 2:1 solution of  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  (18.58 mg, 0.050 mmol) and  $H_4$ tpabn (80.56 mg, 0.10 mmol) in water (9.0 mL) adjusted at pH = 6.5 (by the addition of  $Et_3N$ ). Three days later crystals suitable for X-ray diffraction formed. The crystals were filtered, washed with water, and dried under vacuum to yield  $[Tb(Htpabn)] \cdot 6H_2O$  as a white crystalline powder (51.7 mg, 58%). Elem anal. Calcd for  $[Tb(Htpabn)] \cdot 6H_2O$  ( $C_{32}H_{41}N_6O_{14}Tb$ ): C, 43.06; H, 4.63; N, 9.41. Found: C, 43.1; H, 4.52; N, 9.49. A fraction of the solid was dried under vacuum at 130 °C for 6 days to remove all of the water molecules. Calcd for  $[Tb(Htpabn)]$  ( $C_{32}H_{29}N_6O_8Tb$ ): C, 48.99; H, 3.73; N, 10.71. Found: C, 48.90; H, 3.81; N, 10.73.

(23) Crystal data for **1**:  $[Tb(Htpabn)] \cdot 14H_2O$ ;  $C_{32}H_{57}N_6O_{22}Tb$ ,  $M = 1036.76$  g/mol, monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $a = 16.0957(2)$  Å,  $b = 14.2869(1)$  Å,  $c = 18.4787(2)$  Å,  $\beta = 94.515(1)^\circ$ ,  $V = 4236.13(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_c = 1.626$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 1.76$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 100$  K,  $R_{int} = 0.0384$ . Synchrotron radiation with  $\lambda = 0.71076$  Å and a MAR345 detector were used for data collection (SNBL at the ESRF). The structure was solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares technique on  $F^2$  using the *SHELXL97* program: 597 refined parameters,  $R1 = 0.0382$  and  $wR2 = 0.0902$  for 8800 independent reflections with  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R1 = 0.0454$  and  $wR2 = 0.0951$  for all 40951 reflections,  $GOF = 1.017$ . H(C) atoms were modeled in the riding model, while the H(N) atom was located from a difference Fourier map and refined independently. A total of 10 out of 28 H(O) atoms of water molecules were also located.



**Figure 4.** Detail of the crystal structure of **1** showing the coordination mode of the ligand  $H_4tpabn$  (Mercury 1.4.1).



**Figure 5.** Normalized excitation (right,  $\lambda_{an} = 18\,469\text{ cm}^{-1}$ ) and emission spectra (left,  $\lambda_{ex} = 36\,000\text{ cm}^{-1}$ ) of the hydrated (top) and dehydrated (bottom)  $Tb^{III}$  polymer at room temperature.

carboxylate oxygens and one pyridine nitrogen from another ligand molecule. Water molecules do not coordinate the metal atom. Because of the high  $pK_{a,4}$  value, one aliphatic nitrogen of the tetrapod is protonated under the reaction conditions, yielding a potentially nonadentate unsymmetrical ligand. Each potentially nonadentate  $Htpabn$  ligand acts as an octadentate ligand in **1** and binds two symmetry-related (by the  $n$ -glide plane) terbium ions (Figure 4), leading to the formation of a 1D staircase chain running along the  $a + c$  diagonal of the unit cell.

The presence of two different coordination sites leads to the formation of directional chains,<sup>24</sup> which are packed into a centrosymmetric structure (Figure 2). An introduction of chiral centers into the ligand is underway in order to promote the formation of polar crystals. The solvate water molecules are hydrogen-bonded to form a 2D framework situated in the  $(1,0,-1)$  plane. The 1D lanthanide–picolate chains run across these water layers and are connected to them by hydrogen bonds through the carboxylate oxygen atoms, resulting in a 3D framework.

The thermogravimetric analysis performed under an argon flow in the temperature range 30–800 °C showed that all of the water molecules can be removed from the crystal without decomposition in the temperature range 30–110 °C, while decomposition of the complex occurs above 250 °C.

The terbium polymer displays efficient luminescence in the solid state (Figure 5) with a measured luminescence quantum yield of 39% ( $\lambda_{exc} = 320\text{ nm}$ ) and a long excited-

state lifetime of  $\tau = 1.89(2)\text{ ms}$ .<sup>25</sup> Only the metal emission is observed, suggesting an efficient ligand-to-metal energy transfer. The value of the solid-state luminescence quantum yield of **1** is higher than the one found in solution for the monomeric tris(dipicolinate)terbium complex (24%)<sup>18</sup> and similar to the value found for the complex  $[Tb(tpaen)]$  ( $H_4tpaen = N,N,N',N'$ -tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethylenediamine; 45% in water).<sup>19</sup> The luminescence quantum yield remains unchanged after removal of all of the solvate water molecules, indicating the absence of significant structural modification of the network. Preliminary luminescence studies on an isostructural erbium polymer show that the hydrated polymer does not display a detectable luminescence in the near-IR region. Conversely, the dehydrated form is luminescent in the solid state with a measured luminescence quantum yield of  $2.9 \times 10^{-3}$  ( $\lambda_{exc} = 335\text{ nm}$ ).

The terbium ions in the polymeric chain are 12.2 Å apart, with  $Tb-Tb-Tb$  angles of 149.4°. The shortest interchain  $Tb-Tb$  distance is 9.74 Å. Significantly shorter metal–metal distances of 4–6 Å are often found in polymeric networks formed by bidentate aromatic carboxylates through carboxylate bridges. The ligand design allows one to tune the distance between lanthanide centers and prevent luminescence deactivation through intercenter energy transfer. This should make possible the development of polymeric systems containing different independent lanthanide emitters. Notably, the controlled slow diffusion synthetic method used to prepare the terbium polymer **1** is particularly suitable for the preparation of heterometallic multicolor emissive polymers.

In conclusion, we note that a new rational synthetic strategy combining in one ligand high-denticity binding sites and a flexible linker has led to the preparation of a highly luminescent supramolecular 1D polymer. X-ray diffraction studies revealed that an isostructural coordination polymer is obtained for the smaller  $Er^{III}$  ion, confirming the predictability of this synthetic approach. An extensive study of polymer formation with differently sized lanthanides and under different reaction conditions is in progress. Future work will also be directed toward the development of spacers, which should lead to higher dimensionality networks and tune the flexibility and the optical properties of the final network.

**Acknowledgment.** We thank Frederic Gummy for his help in luminescence measurements. We thank Xiao-Yan Chen for the ligand synthesis. Y.F. thanks SNBL for the in-house beam-time allocation.

**Supporting Information Available:** Crystallographic data and CIF file for complex **1**, Figure S1 showing the thermogravimetric analysis of **1**, and Figures S2 and S3 showing the 2D layers of solvate water molecules. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC7009918

(25) Luminescence measurements were made on a Fluorolog FL 3-22 spectrometer from Spex-Jobin Yvon-Horiba, and quantum yields were determined by an absolute method using a home-built integration sphere.

(24) Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; De Cian, A. *Chem. Commun.* **2000**, 1863.



# A flexible tripodal ligand linking octametallc terbium rings into luminescent polymeric chains†

Xiao-Yan Chen,<sup>a</sup> Claire Marchal,<sup>a</sup> Yaroslav Filinchuk,<sup>b</sup> Daniel Imbert<sup>a</sup> and Marinella Mazzanti<sup>\*a</sup>

Received (in Cambridge, UK) 29th February 2008, Accepted 17th April 2008

First published as an Advance Article on the web 19th May 2008

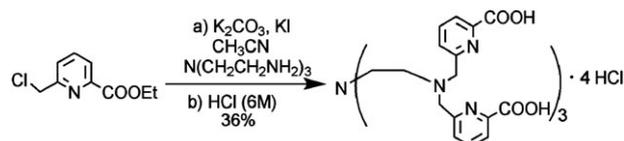
DOI: 10.1039/b803505a

**Six bidentate building blocks have been used to form a tripodal ligand with a flexible  $C_3$  symmetric spacer to direct the assembly of large octametallc clusters covalently linked to form a 1-D highly luminescent terbium tube-like polymer.**

Infinite metal–organic frameworks containing lanthanide ions are attracting increasing attention due to their fascinating structural topologies and the variety of potential technological applications.<sup>1–6</sup> In particular, the attractive light-emitting properties (characteristic sharp emission, long lifetime, large Stokes shift) of 4f elements make lanthanide-based coordination polymers particularly suitable for the development of optical devices and sensors.<sup>7,8</sup> However the design and control of lanthanide-based polymeric frameworks is very difficult due to the high coordination flexibility and the lack of preferential geometries of these 4f ions. By contrast, their flexible coordination environment can lead to unusual topologies and new framework families.<sup>9,10</sup> Most studies have so far been focused on the assembly of lanthanide polymers from low denticity rigid ligands (e.g. aromatic acids). Multidentate flexible linkers remain rare in the construction of lanthanide polymers, although some lanthanide frameworks isolated using flexible ligands display very attractive properties such as high thermal stability<sup>11</sup> or unusual structural and optical properties.<sup>12,13</sup> Moreover, flexibility, also called structural dynamism, in the functional porous framework is crucial for selective molecular recognition.<sup>14</sup>

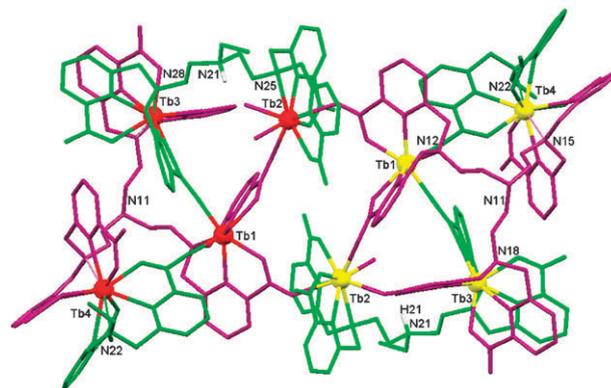
We have recently shown that the use of four bidentate building blocks to form a multidentate linker through a flexible linear spacer directs the self-assembly of 1-D functional polymers.<sup>15</sup> Picolinates were chosen as building blocks for their efficient sensitization of lanthanide luminescence.<sup>16,17</sup> We are now investigating the possibility of extending this topological approach to the assembly of more sophisticated structures. The flexible  $C_3$  symmetric [tris(2-aminoethyl)amine] (tren) has been used as an anchor in various tripodal ligands to assemble mononuclear nonacoordinated lanthanide

complexes.<sup>18</sup> We have previously shown that tren-based tripodal ligands with an increased overall ligand denticity (twelve) can be used to direct the assembly of discrete poly-metallic arrays.<sup>19</sup> In order to promote the assembly of an infinite framework and to shed light on the factors determining the assembly of discrete *versus* infinite polymetallic lanthanide arrays we have designed a ligand with increased flexibility and higher denticity. Here we describe the highly flexible potentially hexadecadentate tripodal ligand  $N,N,N',N',N'',N''$ -hexakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]-tris-(2-aminoethyl)amine ( $H_6$ trenpa)‡ in which six picolinate building blocks are connected by a tren spacer. The reaction of this flexible multidentate ligand with lanthanide salts yields large octametallc clusters covalently linked into 1-D chains.  $H_6$ trenpa is readily obtained in five steps from commercially available 2,6-dipicolinic acid and tren in a yield of 36% (Scheme 1).



**Scheme 1** Synthesis of  $H_6$ trenpa·4HCl.

The slow diffusion of acetonitrile into a DMF–water mixture of  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  and  $H_6$ trenpa in a 2 : 1 ratio in the presence of KOH leads to the isolation of the 1-D polymer [ $Tb_4(H_6trenpa)(trenpa)(H_2O)_2$ ]Cl·35H<sub>2</sub>O (**1**) in ~67% yield.§



**Fig. 1** Crystal structure showing the coordination mode of  $H_6$ trenpa<sup>5-</sup> (green) and  $trenpa^{6-}$  (purple) in the cationic octameric unit [ $Tb_4(H_6trenpa)(trenpa)(H_2O)_2$ ]<sup>2+</sup> in **1**. The inversion related  $Tb(n)$  ions in yellow and  $Tb(n)$  in red are at equivalent positions ( $1 - x, -y, -z$ ).

<sup>a</sup> Laboratoire de Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination, Service de Chimie Inorganique et Biologique, (UMR-E 3 CEA-UJF), CEA/DSM/INAC, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble, Cedex 09, France. E-mail: marinella.mazzanti@cea.fr

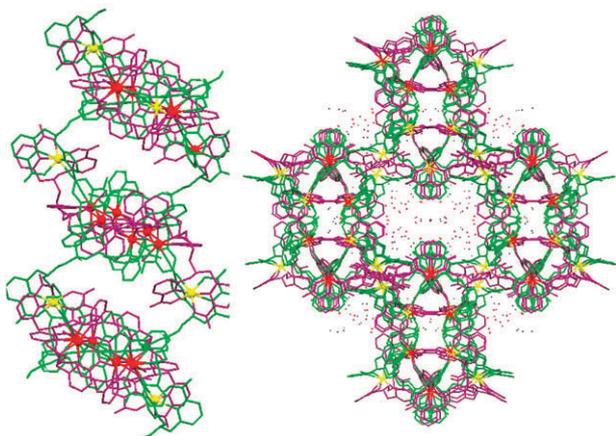
<sup>b</sup> Swiss Norwegian Beam Lines (SNBL) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Full experimental procedures, spectroscopic and X-ray crystallographic (CIF) data. CCDC 680329. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b803505a.

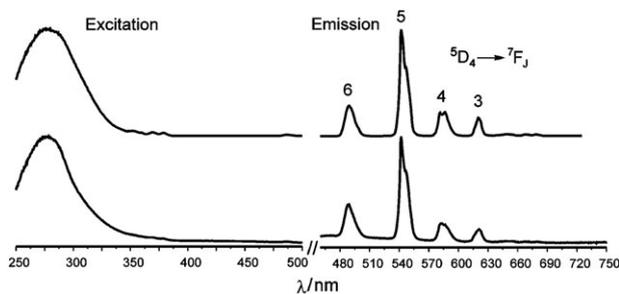
The X-ray diffraction analysis reveals a monoclinic polymer with a large unit cell volume (27 592.4(6) Å<sup>3</sup>), close to that of a small protein. Elemental analysis is in good agreement with the structural results.

In the crystal structure of **1**,<sup>¶</sup> two fully deprotonated trenpa<sup>6-</sup> and two Htrenpa<sup>5-</sup> ligands protonated on the apical nitrogen (which remains non-coordinating in both species) bind eight terbium ions to form a bicapped hexameric ring (1.7 nm long and 6.5 Å wide). (Fig. 1 and Fig. S1<sup>†</sup>) The protonation of the non-coordinating nitrogen has been previously observed in related lanthanide complexes and found to favour crystallization.<sup>20</sup> The asymmetric unit of **1** contains four independent terbium ions (Tb1–Tb4), one trenpa<sup>6-</sup> and one Htrenpa<sup>5-</sup> ligand. Inversion by a symmetry center generates an octameric Tb<sub>8</sub> motif where six terbium ions are located on the same hexagonal plane (mean deviation ranges from 0.057 to –0.057 Å), while the two symmetry related Tb4 ions are situated 2.97 Å below and above the plane. Each deprotonated trenpa<sup>6-</sup> ligand binds the four independent terbium ions and one symmetry related Tb2 ion within the same octamer. Two picolinate arms of each protonated ligand Htrenpa<sup>5-</sup> bind three Tb ions (Tb1, Tb2, Tb3) from one octamer, the third picolinate arm binds the Tb4 and Tb1 ions from an adjacent octameric unit leading to the formation of an infinite 1-D tube-like polymeric chain running along the *b* axis. The Tb octamers are linked by the symmetry of a two-fold axis parallel to *b* (Fig. 2a).

The polymer **1** has an original porous structure with two different cavities filled up by water molecules. The Tb···Tb distances in the triangles formed by Tb1, Tb2, and Tb3 vary from 6.091 to 6.694 Å, while the longest Tb···Tb distance in the flat hexagons is 17.682 Å. The four Tb centers can be divided into three groups (Fig. S2–S5<sup>†</sup>): (1) Tb4 and Tb3 ions are ten-coordinated by two pentadentate dipodal aminodipicolinate units, one from the Htrenpa<sup>5-</sup> and one from the trenpa<sup>6-</sup> ligand. Tb1 ions are eight-coordinated by the five donor atoms of one pentadentate aminodipicolinate unit of trenpa<sup>6-</sup>, one water molecule and two picolinate oxygens from



**Fig. 2** (Left) View along the *b* axis of the polymeric chain in **1**. Hydrogen atoms and lattice water molecules are omitted for clarity (Tb1, Tb2, Tb3 in red, Tb4 in yellow). (Right) View along the *c* axis of the crystal packing. A small pore filled up by water molecules is situated in the middle of the polymeric chains.



**Fig. 3** Normalized excitation (left,  $\lambda_{em} = 545$  nm) and emission spectra (right,  $\lambda_{exc} = 290$  nm) of the hydrated (top) and dehydrated (bottom) terbium polymer (**1**) at 295 K.

two different Htrenpa<sup>5-</sup> ligands (where the other picolinate O binds in one case Tb4 and in the other case Tb3). Finally, Tb2 ions are nine-coordinated by the five donor atoms of one pentadentate aminodipicolinate unit of Htrenpa<sup>5-</sup>, one water molecule and three picolinate oxygens, two from different arms of one trenpa<sup>6-</sup> (already bound, respectively to Tb3 and Tb1) and one from the symmetry related trenpa<sup>6-</sup> in the same octamer. The average Tb–O and Tb–N distances are in the range of previously reported distances,<sup>15</sup> with relatively long Tb–N distances (3.005(6)–3.081(6) Å) found for the tertiary amine atoms. The strong hydrogen bonding between the polymer chains and lattice water molecules and the weak hydrogen bonding (C–H···O and C–H··· $\pi$ ) between polymer chains generate an extended 3-D network with large 1.5 nm wide cavities filled with water molecules (Fig. 2b).

In spite of the large number of water molecules present in the structure, solid state photophysical studies show that the terbium polymer (**1**) is highly luminescent (Fig. 3) with an emission quantum yield of 26.2(4)% ( $\lambda_{ex} = 290$  nm) and a long excited-state lifetime of  $\tau = 1.52(8)$  ms.<sup>||</sup> The luminescence spectrum shows exclusively Tb emission with seven lines corresponding to transitions from <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6-0</sub>. The luminescence of the ligand <sup>1</sup> $\pi\pi^*$  and <sup>3</sup> $\pi\pi^*$  states disappears completely, indicating an efficient sensitization of the metal ion *via* a ligand-to-metal energy transfer. Thermal gravimetric analysis (TGA) data show that a continuous release of guest water molecules occurs between 30 and 330 °C. Decomposition occurs above 330 °C.

Surprisingly, the luminescence quantum yield of the terbium polymer after complete removal of water molecules (**1a**\*\*) decreases dramatically to 5.9(5)%. The abrupt change in the quantum yield presumably indicates that the polymeric structure collapsed after the removal of coordinated and guest water molecules probably leading to luminescence deactivation through inter-center energy transfer. This observation highlights the importance of including lanthanide ions in specifically designed networks to optimize the photoluminescence performance. The work in progress is directed to study the reversibility of the observed structural collapse in presence of different guest molecules.

In conclusion, the combination of the flexibility with the high denticity in the “predisposed” tripodal ligand H<sub>6</sub>trenpa results in a lanthanide-based coordination polymer with an unprecedented topology consisting of large octanuclear terbium clusters covalently linked into a 1-D tube-like chain.

This unique structure anticipates other fascinating topologies when using multidentate flexible ligands in the assembly of lanthanide polymers. Moreover, the interesting luminescence properties of this polymer make attractive the use of flexible polydentate ligands in the development of luminescent materials. Future work will be directed to investigate the effect of lanthanide size on the polymer structure and to tune the ligand flexibility and denticity in order to obtain more robust topologies.

The authors acknowledge Jean-Claude Bünzli for providing access to spectroscopy equipment, Jacques Pécaut for useful discussions and SNBL for in-house beam time allocation.

## Notes and references

† Elemental analysis (%) calc. for  $H_6trenpa \cdot 4HCl$  ( $C_{48}H_{52}N_{10}O_{12}Cl_4$ ): C 52.28, H 4.75, N 12.70; found: C 52.37, H 4.64, N 13.11.  $^1H$  NMR ( $D_2O$ , 400 MHz, 298 K, pD = 6):  $\delta$  = 3.56 (s, 12H,  $NCH_2CH_2N$ ), 4.45 (s, 12H,  $NCH_2py$ ), 7.51 (d, 4H, CH), 7.80 (d, 4H, CH), 7.92 (t, 4H, CH).  $^{13}C$  NMR ( $D_2O$ , 100 MHz, 298 K, pD = 6)  $\delta$  = 49.64 ( $CH_2$ ); 50.75 ( $CH_2$ ); 59.86 ( $CH_2$ ); 123.06 ( $CHpy$ ); 125.87 ( $CHpy$ ); 138.75 ( $CHpy$ ); 153 (Cpy); 156.43 (Cpy); 172.57 (COOH). Mass spectrum shows the peak of  $(L + 2H)/2^+$  at 479.6.

§ Elemental analysis (%): calc. for  $\{[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)(H_2O)_2]_n Cl_n\} \cdot 24H_2O + 2.6KCl$ ,  $C_{96}H_{137}N_{20}O_{50}Cl_{3.6}K_{2.6}Tb_4$ , C, 35.63; H, 4.27; N, 8.66; found C, 35.71; H, 4.20; N, 8.66.

¶ Crystal data:  $[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)(H_2O)_2]Cl \cdot 35H_2O$  (**1**),  $C_{96}H_{159}N_{20}O_{61}ClTb_4$ ,  $T = 100$  K,  $M = 3240.56$ , monoclinic, space group  $C2/c$ ,  $a = 30.5311(5)$ ,  $b = 33.6509(3)$ ,  $c = 27.1283(3)$  Å,  $\beta = 98.116(1)^\circ$ ,  $V = 27592.4(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.560$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.141$  mm<sup>-1</sup>. Synchrotron radiation with  $\lambda = 0.71076$  Å and MAR345 detector were used for data collection (SNBL at the ESRF). The structures were solved by direct methods and refined by a full-matrix least-squares technique on  $F^2$  using the SHELXH97 program.  $R_1 = 0.0604$  and  $wR_2 = 0.1597$  for 22 512 independent reflections and 1644 refined parameters. CCDC 680329. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b803505a.

|| The photoluminescence measurements were carried out on powder samples inside capillary tubes on a Fluorolog FL 3-22 spectrometer from Spex-Jobin Yvon-Horiba. Quantum yields were determined by an absolute method using a home-built integration sphere.

\*\* Complex **1a** was prepared as follows: the complex **1** was dried under vacuum at 130 °C for 6 days to remove all the water molecules. Elemental analysis (%): calc. for  $[Tb_4(Htrenpa)(trenpa)]Cl + 2.6KCl$ ,  $C_{96}H_{85}N_{20}O_{24}Cl_{3.6}K_{2.6}Tb_4$ , C, 41.66; H, 3.10; N, 10.12%, found C, 41.52; H, 3.28; N, 10.27.

1. A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, 2007, 2229–2241.
2. A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2127–2157.
3. C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781–2804.
4. C. L. Cahill, D. T. de Lill and M. Frisch, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 15–26.
5. O. Guillou and C. Daiguebonne, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K. A. Gschneidner, Jr and G J.-C. Bünzli, Elsevier, Amsterdam, 2005, vol. 34, pp. 359–404.
6. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1651–1657.
7. J. C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048–1077.
8. J. C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 53–61.
9. T. K. Maji, G. Mostafa, H. C. Chang and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2005, 2436–2438.
10. R. J. Hill, D. L. Long, P. Hubberstey, M. Schroder and N. R. Champness, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2414–2419.
11. D. T. de Lill and C. L. Cahill, *Chem. Commun.*, 2006, 4946–4948.
12. K. L. Wong, G. L. Law, W. M. Kwok, W. T. Wong and D. L. Phillips, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 3436–3439.
13. R. Sun, S. Wang, H. Xing, J. F. Bai, Y. Z. Li, Y. Pan and X. Z. You, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8451–8453.
14. K. Uemura, R. Matsuda and S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2420–2429; P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7751–7754.
15. C. Marchal, Y. Filinchuk, D. Imbert, J. C. G. Bünzli and M. Mazzanti, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6242–6244.
16. A.-S. Chauvin, F. Gumy, D. Imbert and J.-C. Bünzli, *Spectrosc. Lett.*, 2004, **37**, 517–532.
17. N. Chatterton, Y. Bretonniere, J. Pécaut and M. Mazzanti, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7595–7598.
18. J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1897–1928.
19. Y. Bretonniere, M. Mazzanti, R. Wietzke and J. Pécaut, *Chem. Commun.*, 2000, 1543–1544.
20. F. Renaud, C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. G. Bünzli and G. Hopfgartner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9326–9342.