



HAL
open science

Complexes homo- et hétéro- hexanucléaires de terres rares : Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées

François Le Natur

► **To cite this version:**

François Le Natur. Complexes homo- et hétéro- hexanucléaires de terres rares : Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées. Chimie inorganique. INSA de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014ISAR0016 . tel-01205157

HAL Id: tel-01205157

<https://theses.hal.science/tel-01205157>

Submitted on 25 Sep 2015

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.



THESE INSA Rennes
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES
Spécialité : Chimie

présentée par
François Le Natur
ECOLE DOCTORALE : SDLM
LABORATOIRE : ISCR/CSM-INSA

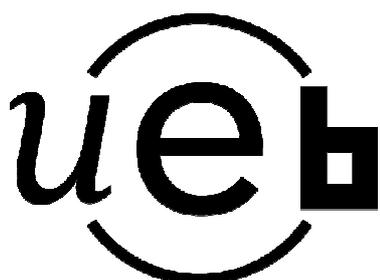
Complexes homo- et
hétéro- hexanucléaires
de terres rares :
Ordre local, assemblage
modulaire et propriétés de
luminescence associées

Thèse soutenue le 24.09.2014
devant le jury composé de :

Pr. Maryline Guilloux-Viry
Professeur à l'université de Rennes 1 / *présidente du jury*
Pr. Mir Wais Hosseini
Professeur à l'université de Strasbourg (IUF) / *rapporteur*
Pr. Talal Mallah
Professeur à l'université de Paris-XI, Orsay (IUF) / *rapporteur*
Dr. Jean-Pascal Sutter
Directeur de recherche CNRS LCC Toulouse / *rapporteur*
Prof. John V. Hanna
Principal Research Fellow à l'université de Warwick / *examineur*
Dr. Laurent Le Pollès
Maître de conférences (HDR) à l'ENSCR / *examineur*
Pr. Olivier Guillou
Professeur à l'INSA de Rennes / *directeur de thèse*
Dr. Guillaume Calvez
Maître de conférences à l'INSA de Rennes / *co-encadrant de thèse*

Complexes homo- et hétéro- hexanucléaires de terres rares : Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées

François Le Natur



En partenariat avec



Je tiens à remercier les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux. Bien que je réalise avec un peu de nostalgie, que je laisse dernière moi une formidable partie de ma vie, comme à mon habitude, je serai bref mais sincère :

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude aux professeurs Mir Wais Hosseini, Talal Mallah et Jean-Pascal Sutter pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de remplir le difficile rôle de rapporteur. It is a pleasure to thank Prof. John Hanna who accepted our invitation to participate to this PhD committee. Je remercie également le Pr. Maryline Guilloux-Viry, directrice de l'équipe CSM, de m'avoir accueilli au sein de cette équipe et d'avoir répondu présente pour participer à ce jury.

Je tiens bien entendu à remercier mon directeur et mon co-encadrant de thèse : Pr. Olivier Guillou et Dr. Guillaume Calvez car je pense qu'un peu de leur "patte" se retrouve malgré moi dans ces travaux. Olivier, merci pour ce beau sujet que j'ai trouvé formidablement formateur, merci aussi pour ta confiance et ce que tu as fait pour moi pendant ces 3 ans. Guillaume, merci de m'avoir formé quand j'étais "petit" de m'avoir communiqué ton intérêt pour la luminescence, je crois que ça ne me lâchera pas de sitôt...

Bien qu'ils ne soient pas administrativement impliqués, je remercie les Dr. Laurent Le Pollès et Dr. Carole Daiguebonne. Merci Laurent pour t'être autant impliqué dans ce projet avec un incroyable enthousiasme ! Merci Carole, pour m'avoir, entre autres, permis de goûter avec joie à l'expérience de l'enseignement en TP comme en TD.

Je remercie les Dr. Kevin Bernot et Dr. Xiaohui Yi. Non pas que je les mette dans le même panier, mais je pense que quelque part, l'un a influé sur l'autre et inversement. Merci donc pour vos discussions scientifiques toujours judicieuses (un double remerciement à Kévin pour ce beau travail sur la chaîne !) et pour celles qui l'étaient moins (mais toujours enrichissantes).

Je tiens à remercier globalement l'équipe RMN solide de Rennes (Dr. Laurent Le Pollès et Dr. Claire Roiland) pour avoir pris le temps de me former sur le spectro, pour avoir passer des heures à sortir des spectres sur mes échantillons et enfin pour m'avoir fait découvrir le monde complexe mais passionnant de la RMN.

Je remercie le Pr. Régis Gautier et sa doctorante Thi Thuong Nguyen pour les calculs GIPAW qui ont été essentiels à la compréhension des systèmes hétéro-hexanucléaires.

Merci au Dr. Xavier Trivelli à Lille 1 pour les manips RMN ⁸⁹Y en solution, mais aussi pour tes différents accueils à Lille où j'ai apprécié ton dynamisme, ton optimisme et ta rigueur. On partait de loin !

Je tiens à remercier, Jean-Paul Guégan pour les manips RMN ¹H en solution qui se sont révélées être indispensables.

Je remercie Stéphane Freslon (pour les pauses clope) et Florence Le Dret pour le "support logistique" quotidien qu'ils m'ont apporté. Merci, à Isabelle Morlais pour son humour et parce qu'elle s'est toujours rendu disponible pour mes bêtises d'ordre administratives...

Pour leur convivialité et leur bonne humeur (mais également les pauses clope et les sifflements dans le couloir), je remercie la "dream team" Olnica (Nico, Romain, M. Dif), et Mélissa de IKR. Je pense également à Laurence en TP, Philippe pour sa convivialité.

Merci à Clément Falaise pour les discussions scientifiques enflammées autour d'un welch et d'une pinte de bière et pour m'avoir hébergé lors de mes passages à Lille. Merci également à Jérôme "Féligo" Laisney pour les mesures de TEM sur les nano-agrégats.

Merci aux compagnons de "galère" avec qui j'ai eu le plaisir de rêver, rigoler, discuter librement pendant ces trois ans : Yun, Berenger que j'ai encore le plaisir de croiser (presque) tous les jours, Amandine pour le soutien sans faille même si elle ne s'en rend pas compte, pour la deuxième fois mon chimiste attiré Dr. Yi ("something need to pay attention"), Xiao ("Ah, c'est trop complexe !"), Chrystelle pour les gourmandises libanaises, Gang pour les discussions en "nocturne" dans les bureaux vides. Dans les labos "en dessous ou en face", je remercie Eric Wers et Cécile Fizanne.

Et puis, pour ceux qui, par hasard, tomberaient sur ces quelques lignes...

Merci aux boyz du club des 5. Rendez vous compte messieurs, voilà presque 15 ans qu'on se connaît ! Même si nos thèses respectives (l'expatriation pour le "péruvien") nous ont séparés, j'ai encore l'impression de me retrouver aux bonnes vieilles années lycées quand je vous vois.

Merci aux collègues de Rennes, pour les soirées "soupape" le vendredi soir à St Mich'... , les week-end de fous furieux, les mariages et j'en passe.

Un immense merci à mes parents pour la fatale question hebdomadaire : "ça avance ta thèse ?" Blague à part, merci de m'avoir permis d'en arriver jusque là. Dans la même veine, merci à mes grand parents, même si l'affaire reste assez floue de leur côté, en témoigne les "Tu as encore des examens ?" à l'heure où je corrigeai les copies des étudiants...

Enfin, merci à toi bien sûr, pour m'avoir supporté, le mot est faible. D'avoir été là aussi... Par ces quelques mots, je sais que je te fais un des cadeaux dont tu rêves depuis quelques temps : ça y'est, c'est fini, rideau !

SOMMAIRE

Introduction.....	11
Première partie : Introduction générale sur les complexes homo-hexanucléaires de terres rares.....	15
Chapitre 1 : Les terres rares, de la chimie à la luminescence.....	19
1.1. Les terres rares	19
1.1.1. Propriétés fondamentales	20
1.1.2. Chimie de coordination.....	21
1.2. Propriétés optiques – luminescence	22
1.2.1. Généralités sur la luminescence	22
1.2.1.1. Rendement quantique et temps de vie	23
1.2.1.2. Mécanismes de transfert : modèles de Dexter et Förster.....	24
1.2.2. Propriétés spectroscopiques.....	25
1.2.3. Sensibilisation et stratégies d’optimisation du rendement quantique	28
1.2.3.1. Effet d’antenne	28
1.2.3.2. Transfert Eu-Tb.....	31
1.2.3.3. Réduction du quenching	32
1.2.4. Cas particulier de l’ion Eu^{3+} - sonde locale	34
Chapitre 2 : étude bibliographique, condensation et nucléarité	41
2.1. Complexes polynucléaires oxo-hydroxo de terres rares	41
2.1.1. Hydrolyse des terres rares et condensation	41
2.1.2. Hydrolyse contrôlée	43
2.2. Revue bibliographique	45
2.2.1. Motif dinucléaire Ln_2	46
2.2.2. Motif trinucléaire Ln_3	46
2.2.3. Motifs tetranucléaires Ln_4	47
2.2.4. Motif pentanucléaire Ln_5	49
2.2.5. Motifs hexanucléaires Ln_6	49
2.2.6. Motif heptanucléaire Ln_7	51
2.2.7. Motif octanucléaire Ln_8	52
2.2.8. Motif nonanucléaires Ln_9	52
2.2.9. Motif dodécanucléaire Ln_{12}	53
2.2.10. Motif tétradécanucléaire Ln_{14}	54
2.2.11. Motif pentadécanucléaire Ln_{15}	55
2.2.12. Motif isocahexanucléaire Ln_{26}	55
2.2.13. Motif hexacontanucléaire Ln_{60}	56
2.2.14. Bilan de la revue bibliographique.....	57
2.3. Réactivité – assemblage modulaire	58
Chapitre 3 : Complexes octaédriques homo-hexanucléaires de terres rares.....	67
3.1. Voies de synthèse et environnement des terres rares.....	68
3.1.1. Obtention inopinée.....	68
3.1.2. Voie perchlorate	76
3.1.3. Voie iodure.....	77

3.1.3.1.	Travaux antérieurs	77
3.1.3.2.	Avancées présentes dans nos travaux.....	78
3.1.4.	Voie nitrate	82
3.1.4.1.	Historique.....	82
3.1.4.2.	Variétés isotypiques liées à l'hydratation	83
3.1.4.3.	Optimisation de la synthèse	85
3.2.	Analyse structurale des phases hydratées 12 : 2 et 14 : 2	90
3.3.	Stabilité thermique	92
3.4.	Stabilité chimique	96
3.5.	Propriétés optiques.....	98
3.5.1.	Absorption UV-visible	98
3.5.2.	Luminescence.....	99

Deuxième partie : les complexes hétéro-hexanucléaires comme précurseurs solides pour la synthèse de matériaux fonctionnels.105

Chapitre 4 : Complexes hétéro-hexanucléaires : synthèse et étude de l'ordre local.107

4.1.	Synthèse	107
4.1.1.	Réactivité préférentielle	107
4.1.2.	Rationalisation	108
4.2.	Diffraction des rayons X	112
4.3.	Résonance magnétique nucléaire	113
4.3.1.	Théorie	114
4.3.1.1.	Description phénoménologique	114
4.3.1.2.	Les interactions	118
4.3.1.3.	Noyau ⁸⁹ Y.....	122
4.3.1.4.	Technique CP-MAS : découplage et polarisation croisée	125
4.3.2.	Etude de la substitution par RMN MAS ⁸⁹ Y.....	128
4.3.2.1.	Composé homo-hexanucléaire de référence	128
4.3.2.2.	Substitution par des ions terres rares diamagnétiques.....	131
4.3.2.3.	Substitution par des ions terres rares paramagnétiques	136
4.3.2.4.	Etudes en cours et perspectives	138
4.4.	Bilan	139

Chapitre 5 : Assemblage modulaire et propriétés de luminescence.145

5.1.	Polymère de coordination à base de complexes hexanucléaires	145
5.1.1.	Synthèse par voie solvothermale.....	146
5.1.2.	Structure cristalline.....	146
5.1.3.	Stabilité thermique et structurale	147
5.2.	Vers une modulation des propriétés de luminescence	149
5.2.1.	Polymères de coordination à base de complexes homo-hexanucléaires	149
5.2.2.	Polymères de coordination à base de complexes hétéro-hexanucléaires	151
5.2.2.1.	{Y _{6x} Tb _{6-6x} } _∞	152
5.2.2.2.	Mise en évidence du transfert externe.....	153
5.2.2.3.	{Tb _{6x} Eu _{6-6x} } _∞	155
5.2.3.	Manipulation des interactions : vers un ajustement de la couleur.....	159

Troisième partie : les complexes homo-hexanucléaires comme précurseurs en solution.....163

Chapitre 6 : Complexes homo-hexanucléaires en solution : stabilisation de nano-agrégats par l'éthylène glycol.....165

6.1.	Mise en solution	166
6.1.1.	Solutions saturées et diluées	166
6.1.2.	Recristallisation	168
6.2.	Complexes homo- et hétéro-hexanucléaires étudiés par RMN ⁸⁹Y en phase liquide 170	
6.2.1.	Complexe homo-hexanucléaire	171
6.2.2.	Complexes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques.....	173
6.3.	Nature des entités	176
6.4.	Nano-agrégats en solution	178
6.4.1.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	178
6.4.2.	Microscopie électronique à transmission (MET)	180
6.5.	Propriétés optiques.....	183
6.5.1.	Absorption UV-Visible.....	183
6.5.2.	Luminescence.....	184
6.6.	Luminescence de l'ion Eu³⁺	186
6.6.1.	Stabilité chimique et dans le temps.....	186
6.6.2.	Informations structurales	189

Chapitre 7 : Composés obtenus par dégradation du précurseur hexanucléaire en milieu glycol.....195

7.1.	Réactivité en milieu éthylène glycol	195
7.1.1.	Substitution des contre-anions.....	195
7.1.2.	Tentatives d'assemblage modulaire	197
7.1.2.1.	Ligands donneurs d'électrons	198
7.1.2.2.	Ligands à caractère mou	198
7.1.2.3.	Ligands coordinants	199
7.2.	{Ln₂(bdc)₃(EG)₂}_∞.....	202
7.2.1.1.	Synthèse	202
7.2.1.2.	Analyses thermiques.....	202
7.2.1.3.	Diffraction des rayons X	203
7.3.	{Ln(bza)₃(EG)}_∞	204
7.3.1.1.	Synthèse	204
7.3.1.2.	Structure cristalline	205
7.3.1.3.	Propriétés magnétiques.....	206
7.4.	{[Ln(bdc)_{1.5}(H₂O)](DMF)(H₂O)}_∞.....	208
7.4.1.1.	Synthèse	208
7.4.1.2.	Structure cristalline	208
7.4.1.3.	Luminescence.....	210
7.4.1.4.	Porosité potentielle.....	210
7.5.	Rationalisation – Etude par luminescence	213

Chapitre 8 : Nouveaux systèmes luminescents dans le visible et le proche infrarouge à base de complexes homo-hexanucléaires en milieu polyol.....219

8.1.	Fonctionnalisation	221
8.1.1.	Synthèse	221
8.1.2.	Recristallisation	221
8.2.	Caractérisations spectroscopiques.....	223
8.2.1.	Spectroscopie infrarouge	223
8.2.2.	Absorption UV-Vis	224
8.3.	Spectroscopie RMN.....	225
8.3.1.	RMN ¹ H.....	225
8.3.2.	RMN DOSY.....	226
8.4.	Luminescence	229
8.4.1.	Emission centrée sur le ligand Ln = Gd	229
8.4.2.	Emission dans le visible.....	231
8.4.2.1.	Ln = Sm, Eu, Dy	232
8.4.2.2.	Ln = Tb	234
8.4.3.	Emission dans l'infrarouge.....	235
8.4.4.	Discussion.....	236

Conclusion générale et perspectives.....243

Annexes.....247

Introduction

A l'heure actuelle, la recherche fondamentale autour des terres rares est stimulée par le besoin croissant de nouveaux systèmes luminescents dans des domaines variés d'applications tels que l'éclairage, les télécommunications, les dispositifs électroluminescents ou les sondes dédiées à l'analyse des milieux bio-organiques¹⁻³.

L'apport du chimiste de coordination est essentiel à la conception de matériaux ou molécules capables de satisfaire les pré-requis nécessaires à la constitution d'un bon luminophore : c'est-à-dire des propriétés de luminescence accordables notamment du point de vue du rendu de la couleur et de la brillance. Un second aspect singulièrement mis en avant dans les thématiques de recherche actuelles, réside dans la miniaturisation des dispositifs technologiques. Du point de vue du chimiste, l'innovation, qui relève du challenge, consiste à synthétiser des molécules capables de contenir ou de coder un nombre important d'informations pour une densité atomique toujours plus faible.

A ce titre, en gardant en tête ces deux aspects fondamentaux, la chimie des complexes polynucléaires de terres rares offre une approche élégante et intéressante. Ces nano-objets, issus de l'hydrolyse partielle des ions terres rares, affichent une densité métallique importante et, potentiellement, la possibilité d'être fonctionnalisés en fonction de l'application visée. Ces dernières années, ces assemblages polymétalliques discrets ont suscité de l'intérêt dans le domaine de la luminescence⁴⁻⁷.

Les complexes polynucléaires de terres rares constituent des intermédiaires stables dans la condensation des ions terres rares par hydrolyse qui conduit aux réseaux tridimensionnels étendu d'hydroxyde de terres rares $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Ces assemblages polymétalliques, de taille nanométrique, combinent le comportement des solides étendus et des composés moléculaires, tout en présentant des propriétés photophysiques nouvelles ou améliorées (émission multiple, transfert d'énergie, effet coopératif, synergie).

Toutefois, malgré leur potentialité, les complexes polynucléaires de terres rares sont rarement étudiés faute de procédures de synthèse rationnelles parfaitement établies.

Les deux précédentes thèses portant sur ce projet de recherche^{8, 9} ont permis au laboratoire, dans lequel ces travaux ont été effectués, d'acquérir un savoir faire en matière de la synthèse délicate d'entités homo-hexanucléaires de terres rares $[\text{Ln}_6\text{O}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de leur caractérisation physico-chimique¹⁰⁻¹³. Structuralement, ces complexes sont caractérisés par un motif octaédrique dont les sommets sont occupés par les métaux.

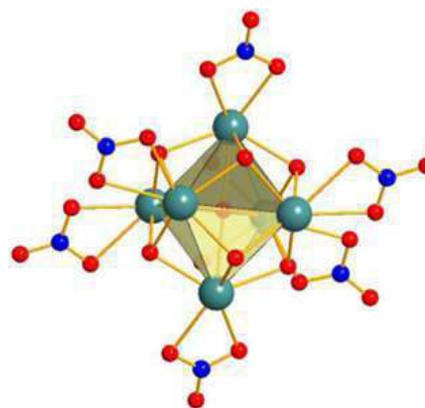


Figure 1 : Complexe homo-hexanucléaire $[\text{Ln}_6\text{O}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_6]^{2+}$.

Les distances intra-octaèdre entre les terres rares sont particulièrement courtes, ce qui, du point de vue fondamental, présente un intérêt pour l'étude des interactions entre terres rares de natures différentes en luminescence. Ces composés peuvent en effet contenir simultanément plusieurs terres rares, on parle alors de complexes hétéro-hexanucléaires.

Cependant, le complexe hexanucléaire présente un inconvénient majeur : la sphère de coordination métallique n'est pas occupée par un ligand organique susceptible de sensibiliser la luminescence des terres rares (ces dernières présentent une absorption molaire intrinsèque faible). Parallèlement, le complexe souffre d'une faible solubilité dans les solvants usuels et d'un cruel manque de stabilité vis-à-vis de l'humidité, même en milieu organique.

Dans ce cadre, les objectifs fixés lors de nos travaux sont clairement définis : fonctionnaliser et stabiliser ce type de complexe en l'intégrant comme centre métallique au sein de matériaux plus sophistiqués comme les polymères de coordination ou en l'associant à des ligands protecteurs vis-à-vis de l'hydrolyse ultérieure des terres rares et susceptibles de sensibiliser la luminescence. Notre démarche consiste à utiliser le complexe hexanucléaire de terres rares comme précurseur moléculaire pour concevoir des matériaux plus élaborés aux propriétés inédites.

Les travaux reportés dans ce manuscrit sont organisés en trois parties, elles-même découpées en plusieurs chapitres.

En guise d'introduction générale aux complexes hexanucléaires de terres rares, une première partie est structurée en trois chapitres : le premier consiste en un rappel des propriétés fondamentales des ions terres rares et de leurs propriétés de luminescence. Dans

le second chapitre, une revue bibliographique centrée sur les complexes polynucléaires oxo-hydroxo de terres rares a été effectuée. A la fin de ce chapitre, leur réactivité est discutée. Enfin, le troisième chapitre est consacré à la synthèse des complexes homo-hexanucléaires de terres rares. Après une étude bibliographique des voies de synthèse aujourd'hui décrites, le mode opératoire développé pendant ces travaux ainsi que la caractérisation des précurseurs du point de vue de leur propriété chimiques, thermiques et optiques sont présentés.

Une seconde partie (chapitres 4 et 5) est articulée autour de l'utilisation des complexes homo- et hétéro-hexanucléaires comme précurseurs pour la synthèse de nouveaux matériaux en phase solide. Dans le quatrième chapitre, sont abordées la synthèse et la caractérisation structurale des entités hétéro-hexanucléaires. Les techniques conventionnelles telles que la diffraction des rayons X moyennent les données sur l'ensemble du solide. Pour caractériser la substitution entre les terres rares et étudier l'ordre local, nous avons fait appel à la spectroscopie RMN du noyau ^{89}Y à l'état solide. Dans le chapitre 5, les propriétés optiques du premier polymère de coordination synthétisé à partir de précurseurs hexanucléaires de terres rares sont étudiées. En exploitant les informations obtenues dans le chapitre 4 sur les complexes hétéro-hexanucléaires, la luminescence de cette famille de composés a été optimisée. En fonction de la composition en précurseurs hexanucléaires, ce type de composés présente des propriétés inédites.

Une troisième partie (chapitres 6, 7 et 8) est consacrée à l'emploi des complexes hexanucléaires comme précurseurs en phase liquide. Le chapitre 6 décrit la solubilisation des entités dans un solvant qui ne détériore pas les entités et qui jusque là n'a jamais été exploité. La caractérisation des entités hétéro-hexanucléaires est réalisée par RMN du noyau ^{89}Y en solution. Des éléments de réponse relatifs à la structure en solution des complexes hexanucléaires sont apportés. Dans le chapitre 7, les essais de réactivités infructueux du précurseur en solution sont recensés. Nous décrivons dans ce même chapitre les composés obtenus par dégradation du motif hexanucléaire. Enfin, dans le chapitre 8, nous décrivons la fonctionnalisation de complexes hexanucléaires en solution qui présentent des propriétés de luminescence dans le visible et le proche infrarouge.

Références

1. J.-C. G. Bunzli, *Chemical reviews*, 2010, **110**, 2729-2755.
2. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bunzli, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 189-227.
3. K. Binnemans, *Chemical reviews*, 2009, **109**, 4283-4374.
4. F. Baril-Robert, S. Petit, G. Pilet, G. Chastanet, C. Reber and D. Luneau, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 10970-10976.
5. S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, C. Reber and D. Luneau, *Dalton Transactions*, 2009, 6809-6815.
6. G. Xu, Z.-M. Wang, Z. He, Z. Lu, C.-S. Liao and C.-H. Yan, *Inorganic Chemistry*, 2002, **41**, 6802-6807.
7. S. Comby, R. Scopelliti, D. Imbert, L. Charbonniere, R. Ziessel and J.-C. G. Bunzli, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 3158-3160.
8. N. Mahé, in *Nouveaux précurseurs moléculaires : les complexes polynucleaires de lanthanides. Synthèses, caractérisations structurales et physico-chimiques*, INSA Rennes, 2003.
9. G. Calvez, in *Synthèse et étude des applications potentielles de matériaux moléculaires à base d'entités hexanucléaires de terres rares*, INSA Rennes, 2009.
10. N. Mahe, O. Guillou, C. Daiguebonne, Y. Gerault, A. Caneschi, C. Sangregorio, J. Y. Chane-Ching, P. E. Car and T. Roisnel, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 7743-7750.
11. G. Calvez, O. Guillou, C. Daiguebonne, P. E. Car, V. Guillerme, Y. Gerault, F. Le Dret and N. Mahe, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 2349-2356.
12. G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, T. Pott, P. Meleard and F. Le Dret, *Comptes Rendus Chimie*, 2010, **13**, 715-730.
13. G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou and F. Le Dret, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **2009**, 3172-3178.

**Première partie : Introduction
générale sur les complexes homo-
hexanucléaires de terres rares.**

Chapitre 1 : Les terres rares, de la chimie à la luminescence

1.1. Les terres rares

Le terme lanthanide regroupe les 14 métaux de la première période du bloc *f* situés après le lanthane ($Z = 57$) dans le tableau périodique, il désigne donc la série d'éléments allant du cérium ($Z = 58$) au lutécium ($Z = 71$). Le lanthane est souvent associé aux lanthanides pour former le groupe des lanthanoïdes. Du fait de la similitude des propriétés chimiques avec les lanthanoïdes, l'yttrium ($Z = 39$) et le scandium ($Z = 21$) sont inclus dans l'ensemble connu sous le nom de terres rares.

Cette dénomination est trompeuse, les terres rares sont en effet autant présentes dans l'écorce terrestre (excepté le prométhium radioactif) que certains métaux de transition (par exemple l'abondance du cerium est proche de celle du cuivre¹). Cependant elles s'y trouvent de façon très dispersée. De plus, on les trouve sous forme de gisements où elles sont mélangées, leur séparation et leur purification constitue un problème industriel majeur du fait de leurs propriétés chimiques similaires. Ces opérations de séparation et de purification engendrent des coûts de matière première (REO pour Rare Earth Oxide) importants et fortement fluctuants en fonction des tensions géo-politiques (Tableau 1).

Métal	Prix (US\$/kg)	% sur l'année	Prix au 31.Dec.2012 (US\$/kg)
La	6.05	-53.5%	13.00
Ce	5.50	-54.2%	12.00
Pr	134.00	41.1%	95.00
Nd	69.00	-10.4%	77.00
Sm*	30.00	-45.5%	55.00
Eu	1,100.00	-48.8%	2,150.00
Gd	44.00	-41.3%	75.00
Tb	950.00	-45.7%	1,750.00
Dy	525.00	-46.2%	975.00
Er	69.00	-10.4%	77.00
Yb	100.00	/	/
Lu	1,200.00	/	/
Y	20.00	-60.0%	50.00
Sc	7,000.00	-2.8%	7,200.00

Tableau 1 : Liste de prix d'oxydes de terres rares au 30/12/13². *sous forme métallique.

1.1.1. Propriétés fondamentales

Au fil de la série, on note le remplissage de la sous couche f qui mène à la configuration : $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ avec $0 < n < 14$. En théorie, la sous couche $5d$ est remplie avant la sous couche $4f$, ce qui devrait conduire à une configuration $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. Cependant après le lanthane, la sous couche $4f$ devient plus stable en termes d'énergie, elle est donc préférentiellement remplie.

Les ions lanthanides (Ln^{3+} ou Ln^{III}) quant à eux adoptent la configuration type $[\text{Xe}] 4f^{n+1}$ après perte d'un électron de la couche $4f$ et des deux électrons de la couche $6s$. Cette configuration est la plus stable notamment en milieu aqueux. Néanmoins d'autres états moins stables existent : +II pour l'euprimum, le samarium, l'ytterbium ; +IV pour le cerium, le praséodyme et le terbium. Le remplissage progressif des orbitales $4f$ peut être corrélé au rayon ionique (Tableau 2) et à l'effet de contraction lanthanidique³ : le rayon ionique décroît d'environ 1 à 1.5% entre chaque terre rare.

Symbole	Numéro atomique Z	Configuration électronique de l'ion Ln^{3+}	Degrés d'oxydation	Rayon ionique (Å)
La	57	$[\text{Xe}]$	+III	1.216
Ce	58	$4f^1$	+III/+IV	1.196
Pr	59	$4f^2$	+III	1.179
Nd	60	$4f^3$	+III	1.163
Pm	61	$4f^4$	+III	1.144
Sm	62	$4f^5$	+II/+III	1.132
Eu	63	$4f^6$	+II/+III	1.12
Gd	64	$4f^7$	+III	1.107
Tb	65	$4f^8$	+III/+IV	1.095
Dy	66	$4f^9$	+III	1.083
Ho	67	$4f^{10}$	+III	1.072
Er	68	$4f^{11}$	+III	1.062
Tm	69	$4f^{12}$	+III	1.052
Yb	70	$4f^{13}$	+II/+III	1.042
Lu	71	$4f^{14}$	+III	1.032
Y	39	$[\text{Kr}]$	+III	1.075
Sc	21	$[\text{Ar}]$	+III	0,83*

Tableau 2 : Configuration électronique, états d'oxydation et rayons ioniques des lanthanides trivalents en coordination 9⁴. *en coordination 8.

L'ion Y^{3+} adopte un rayon ionique compris entre celui des ions Dy^{3+} et Ho^{3+} . La variation du rayon ionique est à l'origine de la classification des terres en deux sous groupes : les terres rares yttriques pour les plus petites ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}, \text{Y}$) et cériques pour les plus grosses ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$).

Ainsi, pour les lanthanides, lorsque le numéro atomique croît les électrons viennent combler les orbitales internes 4f, les couches externes 5s et 5p étant remplies. Cette tendance est illustrée par le diagramme Hartree-Fock dans le cas du cérium⁵ (Figure 2) qui représente le carré de la distribution de charge radiale en fonction de la distance électron-noyau.

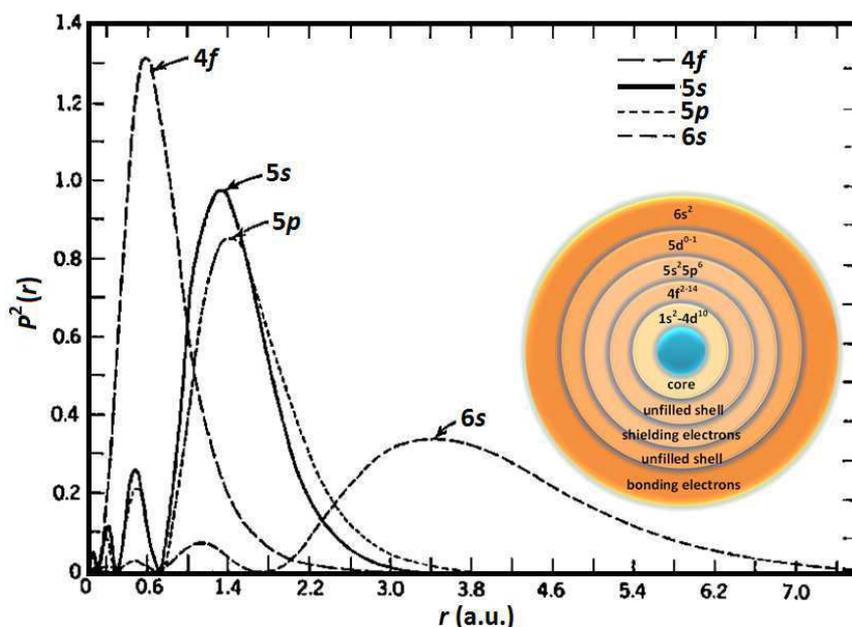


Figure 2 : Répartition calculée de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion Gd^{3+} . En encart, représentation schématique de la structure électronique de l'ion Gd^{3+} . Figure extraite de la référence⁶.

L'écrantage des orbitales 4f par les couches plus externes n'est pas sans conséquences sur le comportement des ions lanthanides et plus largement des ions terres rares en présence de ligand.

1.1.2. Chimie de coordination

Comme il a été dit précédemment, les ions lanthanides trivalents possèdent une structure orbitale en couche qui rend les électrons 4f peu accessibles. De ce fait ils ne subissent que faiblement les perturbations extérieures. Autrement dit, le champ cristallin affectera peu la structure énergétique des ions lanthanides qui peuvent, en première approximation, être considérés comme des ions libres en termes de spectroscopie. Cette notion sera abordée plus en détail dans la section 1.2 car elle est nécessaire à la compréhension des propriétés optiques.

Le caractère interne des électrons 4f conduit à une contribution non significative de ces derniers dans la création de liaisons avec des ligands extérieurs. L'interaction métal-ligand est par conséquent peu influencée par l'orientation des orbitales si bien que l'on peut

considérer les ions terres rares comme des sphères dures chargées. Le nombre de coordination est ainsi essentiellement lié à des contraintes stériques et électrostatiques. Les ions terres rares présentent donc des nombres de coordination élevés en comparaison aux métaux de transition 3d, de 3 à 14⁷. La plupart des composés cristallisés présentent un nombre de coordination compris entre 8 et 10. Pour un même système ligand-métal, les terres rares cériques adoptent généralement un nombre de coordination supérieur à celui des terres rares yttriques notamment en complétant leur sphère de coordination par des molécules de solvants voire des contre anions⁸.

Selon la classification de Pearson⁹, les ions terres rares ont un caractère acide dur dû à l'écart entre leur petite taille et leur forte charge positive. Ils ont une affinité pour les atomes donneurs durs en particulier l'oxygène et les halogènes (O, F, Cl, Br > N, S, P, Ph). Les solutions aqueuses doivent être conservées en pH légèrement acide, les ions lanthanides ayant une forte affinité avec l'eau. De plus, la forte acidité des ions au sens de Lewis tend à activer les molécules d'eau coordonnées qui donnent alors lieu à la précipitation en milieu basique d'hydroxydes insolubles Ln(OH)₃. Cette propriété sera discutée en détail dans la section 2.1.1.

1.2. Propriétés optiques – luminescence

Tous les ions terres rares exceptés ceux avec des orbitales de valence vides ou remplies (Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺ et Lu³⁺) présentent des propriétés de luminescence. Ces éléments ont toujours eu un rôle prépondérant dans les technologies de l'éclairage¹⁰, de conversion d'énergie¹¹ et de matériaux électroluminescents¹². Plus récemment, les propriétés optiques des ions terres rares ont été exploitées pour des applications dans le milieu biomédical¹³, dans le domaine des capteurs¹⁴, des télécommunications¹⁵ ou encore dans celui de l'imagerie par luminescence¹⁶. Avant de considérer les propriétés spectroscopiques des terres rares, il convient de faire un rappel sur les phénomènes de luminescence.

1.2.1. Généralités sur la luminescence

L'absorption d'un photon par une substance dans son état électronique singulet fondamental S₀ génère une migration d'un électron vers des états excités de plus haute énergie S₁/S₁*. Ces états sont instables et le système tend à se désexciter vers les états fondamentaux S₀ soit par des processus vibrationnels, soit par émission d'un photon. La relaxation par ce phénomène d'émission de lumière constitue la luminescence.

L'énergie du photon et donc la longueur d'onde de l'onde lumineuse correspondent à la différence d'énergie entre le niveau S₁ de l'état excité et le niveau accepteur fondamental S₀.

Néanmoins une partie de l'énergie est transférée de manière non radiative entre les états vibrationnels S_1^* et le niveau fondamental excité S_1 , ce transfert est connu sous le nom de conversion interne. Deux mécanismes correspondant aux transferts radiatifs peuvent avoir lieu¹⁷ :

La fluorescence qui résulte de l'émission d'un photon associé à un transfert de spin de l'état S_1 vers l'état fondamental S_0 . Le temps de vie de l'état excité S_1 est compris entre 10^{-12} et 10^{-6} s.

La phosphorescence qui implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires appelé transition inter-système (10^{-8} s) entre S_1 et le niveau triplet T_1 . La relaxation du niveau T_1 vers S_0 est un phénomène plus lent (10^{-6} à 10s) puisqu'elle est en général interdite du fait de l'implication d'états de multiplicités de spin différentes.

Les différents phénomènes de retour à l'équilibre sont représentés dans le diagramme de Jablonski en Figure 3.

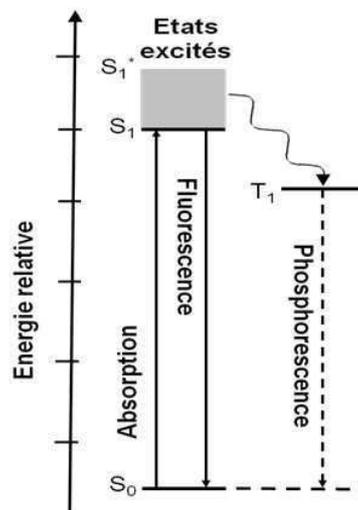


Figure 3 : Diagramme de Jablonski simplifié. Adapté de la référence¹⁸.

1.2.1.1. Rendement quantique et temps de vie

Le temps de vie et le rendement quantique sont deux valeurs physiques qui caractérisent les états excités d'une molécule. Le temps de vie τ correspond à la durée moyenne pendant laquelle une molécule reste dans l'état excité avant de retourner à son état fondamental. Il est lié aux constantes de vitesse des processus de désexcitation radiatifs (k_r) et non radiatifs (k_{nr}) :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

Le rendement quantique de luminescence quant à lui, décrit l'efficacité du processus luminescent et est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés à une température donnée. Il peut également être exprimé en fonction des constantes de vitesse et donc du temps de vie¹⁹ :

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

Ces constantes de vitesses sont alors accessibles *via* la mesure de Φ et τ :

$$k_r = \frac{Q}{\tau} \quad \text{et} \quad k_{nr} = \frac{1-Q}{\tau}$$

1.2.1.2. Mécanismes de transfert : modèles de Dexter et Förster

Pour qu'il existe un processus de transfert entre deux entités, elles doivent posséder des orbitales d'énergies différentes. Ainsi, l'excitation lumineuse de l'entité de plus haute énergie pourra sous certaines conditions entraîner un transfert énergétique vers la seconde entité. Ce phénomène est un mélange de plusieurs mécanismes très complexes de type donneur-accepteur. Deux cas limites ont été proposés et baptisés modèle de Dexter et modèle de Förster (voir Figure 4). En général, un mécanisme est prépondérant mais le phénomène global résulte d'un mélange des deux dans une proportion difficilement quantifiable.

Le mécanisme de Dexter²⁰ repose sur un modèle d'échange électronique (Figure 4 gauche). Ce transfert nécessite un recouvrement entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur c'est-à-dire, une liaison chimique. L'efficacité de ce transfert est proportionnelle à e^{-R} où R est la distance entre le donneur et l'accepteur. Typiquement, Dexter est inefficace au-delà de 3 Å, à moins de l'existence d'un système π délocalisé entre le donneur et l'accepteur.

Le mécanisme de Förster²¹ (Figure 4 droite) s'appuie sur des interactions coulombiennes dominées par l'ordre dipolaire. Dans ce cas, l'efficacité du transfert notée %D-A (D : donneur, A : accepteur) peut être estimée à partir de l'équation :

$$\% D - A = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad \text{où } R_0 \text{ est la distance de Förster correspondant à une efficacité de}$$

transfert moyenne de 50%. Cette distance est spécifique à un système donné (donneur, accepteur, ligand²¹). Le modèle de Förster implique des transferts d'énergie à « longue » distance. On le désigne souvent sous l'acronyme FRET pour Förster Resonance Energy Transfer^{22, 23}, il est prépondérant notamment en milieux biologiques, lorsque des molécules ou des protéines interagissent à longue distance en solution.

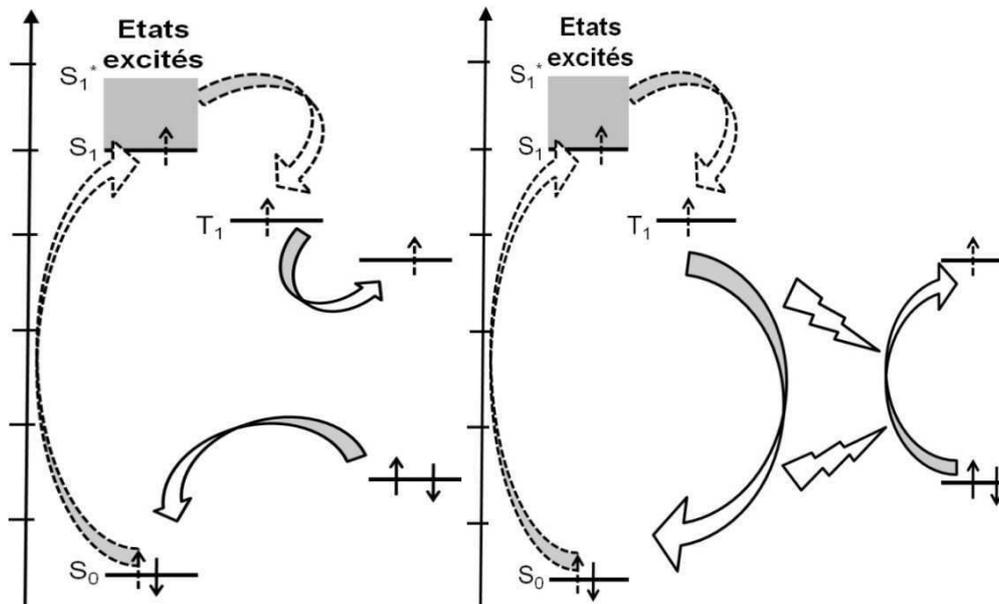


Figure 4 : Représentation schématique du modèle de Dexter (*gauche*) et Förster (*droite*).

Sur la Figure 4, les flèches en pointillées indiquent les transferts électroniques vers les niveaux excités du donneur, qui sont communs aux deux mécanismes. A gauche, les flèches pleines indiquent le transfert électronique de l'état triplet du donneur vers le niveau excité de l'accepteur. En parallèle, il s'opère un second transfert du niveau fondamental de l'accepteur vers celui du donneur. A droite, les flèches pleines indiquent la désexcitation électronique du niveau triplet du donneur vers son niveau fondamental. Cette désexcitation induit un transfert électronique du niveau fondamental de l'accepteur vers son état excité.

1.2.2. Propriétés spectroscopiques

Les terres rares paramagnétiques comprises entre le lanthane et le lutecium présentent toutes des propriétés de luminescence. Les niveaux énergétiques dans le modèle atomique sont recensés par des termes spectroscopiques qui traduisent les nombres quantiques associés à chaque état. Dans le cas d'un système « noyau - N électrons » l'opérateur hamiltonien²⁴ s'exprime sous la forme :

$$H_{tot} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} + H_{CL} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S} \cdot \vec{L} + V_L$$

H_0 : opérateur hamiltonien pour le modèle à un électron

H_{RE} : composante hamiltonienne liée à la répulsion électronique

H_{SO} : composante hamiltonienne liée au couplage spin-orbite, ξ est la constante de couplage spin-orbite

H_{CL} : composante hamiltonienne liée au champ de ligand, potentiel...

Initialement, un ion métallique est décrit par sa configuration électronique en indiquant le nombre d'électrons dans chaque orbitale (exemple : [Xe] 4f¹ pour Ce³⁺). En réalité, dans le détail, on observe plusieurs micro-états dégénérés liés à la façon dont les électrons se répartissent dans les différentes orbitales accessibles. La répulsion coulombienne entre chaque électron et le couplage spin-orbite, induisent une levée de dégénérescence partielle de ces micro-états qui sont alors décrits par les termes spectroscopiques $^{2S+1}\Gamma$ où :

Γ dépend du moment orbital total $L = \sum l_i$ avec l_i nombre quantique orbital de l'électron i . $L=0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent respectivement aux termes $\Gamma = S, P, D, F, \dots$

S est la valeur du moment de spin total $S = \sum s_i$ avec s_i le spin de l'électron i . $2S+1$ est la multiplicité de spin. S'ajoute à cela le couplage spin-orbite qui introduit un éclatement des termes spectroscopique en niveaux spectroscopiques $^{2S+1}\Gamma_J$ tel que $L-S < J < L+S$. L'interaction champ de ligand est plus importante pour les ions 3d que pour les ions 4f :

Configuration	Répulsion électronique	Spin orbite	Champ cristallin
3d ^N	70 000	500	15 000
4f ^N	70 000	1 500	500

Tableau 3 : Ordres de grandeurs des interactions²⁵ composant l'hamiltonien du modèle de l'atome polyélectronique en cm⁻¹.

Le champ de ligand est donc moins prépondérant pour les ions 4f mais la dégénérescence des multiplets $^{2S+1}\Gamma_J$ peut être partiellement levée ($2J+1$ niveaux)²⁶ en fonction de l'environnement des ions²⁷, les sous niveaux engendrés sont appelés niveaux Stark (Figure 5). Ils peuvent être observés sur les spectres de fluorescence et étudiés pour connaître la symétrie locale des ions terres rares (Tableau 4) en considérant l'expression de l'hamiltonien engendré par le champ de ligand²⁸. Le phénomène est thermo-dépendant. En effet, ces états sont plus facilement révélés à basse température dès lors que l'activation thermique empêche le peuplement des états excités plus énergétiques.

Symmetry	Site symmetry	Integer J								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cubic	T, T_d, T_h, O, O_h	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$									
Tetragonal	$C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Low	$C_1, C_s, C_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}$	1	3	5	7	9	11	13	15	17

Tableau 4 : Dénombrement des niveaux de Stark en fonction du nombre quantique J pour Eu³⁺ dans divers symétries²⁵.

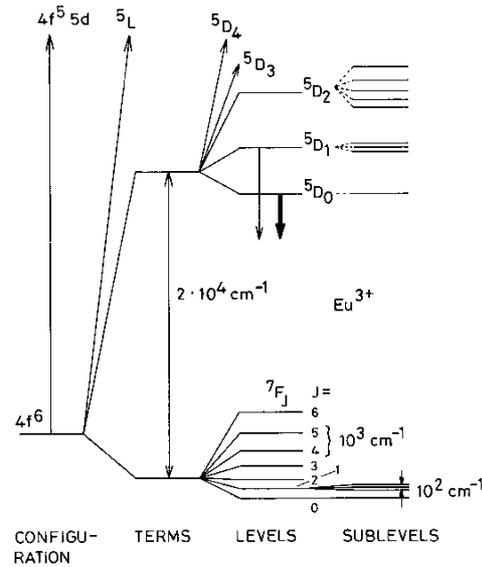


Figure 5 : Interactions menant aux différents niveaux énergétiques de la configuration de l'ion Eu^{3+} . Extrait de la référence ¹⁷.

Les études antérieures ont permis de construire et d'étayer le diagramme énergétique des ions lanthanides initié par Dieke et ses collaborateurs en 1968²⁹, en multipliant les composés et les données provenant de techniques spectroscopiques et/ou structurales de plus en plus poussées³⁰⁻³⁴. Tandis que les premiers diagrammes étaient construits à partir de la luminescence des ions lanthanides dans une matrice hôte LaCl_3 , les diagrammes « actuels » sont représentés pour l'aquo complexe³⁵ (Figure 6).

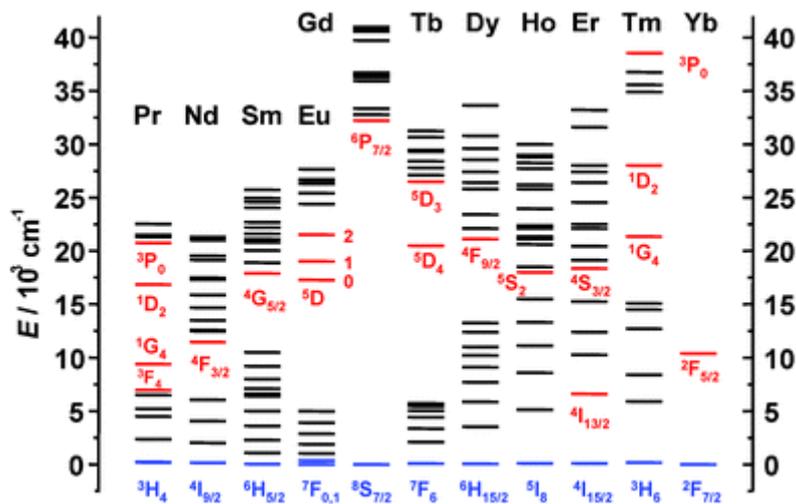


Figure 6 : Diagramme énergétique partiel pour les ions lanthanides en milieu aqueux. Les principaux niveaux émetteurs sont en rouge et les niveaux fondamentaux en bleu. Extrait de la référence ³⁵.

Sous l'effet du couplage spin orbite, les niveaux d'énergie sont fortement éclatés et séparés distinctement les uns des autres. Les transitions électroniques se traduisent en spectroscopie par de fines raies d'émission dans le visible (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) ou l'infrarouge (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}). Le spectre caractéristique de chacun des ions lanthanides est représenté en Figure 7.

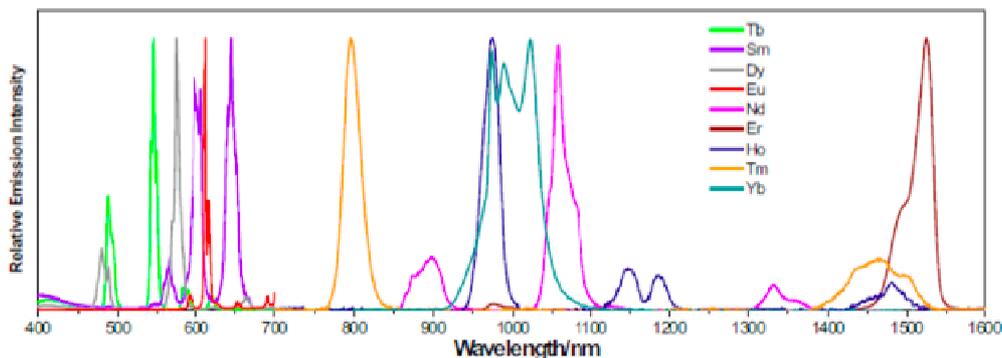


Figure 7 : Spectre d'émission normalisée de complexes luminescents en solution³⁶.

La finesse spectrale des raies d'émission des ions lanthanides (quelques dizaines de nm) en fait un atout par rapport aux propriétés spectroscopiques de chromophores organiques³⁷⁻³⁹, complexes de métaux de transitions⁴⁰, ou nanoparticules (Quantum Dots)^{41, 42} qui présentent des raies d'émission bien plus large (quelques centaines de nm). Chaque raie peut être considérée comme une composante quasi-monochromatique, ce qui d'un point de vue applicatif est particulièrement intéressant pour concevoir des chromophores de couleur modulable selon la composition en terres rares à partir du principe de synthèse additive de couleur⁴³⁻⁴⁵.

Pourtant, en théorie, les transitions de type f-f sont interdites par les règles de sélection électrique dipolaire : règles de Laporte (parité de spin). D'autre part, les ions lanthanides sont caractérisés par des coefficients d'extinction molaire, ϵ , faibles (typiquement 1 à $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Enfin, le phénomène de retour à l'équilibre peut être altéré. En effet, le taux de désexcitation non radiative est fortement dépendant de la présence de vibrateurs moléculaires de type O-H, N-H dans la première sphère de coordination de l'ion lanthanide (et plus largement C-H en périphérie). Les modes vibrationnels peuvent interagir avec les niveaux électroniques excités de l'ion conduisant à une atténuation de la luminescence. Ce phénomène est entre autre désigné sous le terme de « quenching »¹⁷. Ces vibrateurs ont notamment un effet néfaste sur les propriétés optiques des ions émettant dans l'infrarouge.

La luminescence des ions lanthanides « isolés » est donc faible⁴⁶, ils ne réémettent qu'une petite partie de l'énergie d'irradiation. Le paragraphe suivant envisage les voies conventionnelles de sensibilisation.

1.2.3. Sensibilisation et stratégies d'optimisation du rendement quantique

1.2.3.1. Effet d'antenne

En 1942, Weissman décrit pour la première fois, l'effet d'antenne comme moyen de sensibilisation des ions europium par le biais des ligands salicylaldehydes⁴⁷. Ce phénomène

désormais bien caractérisé⁴⁸ implique les processus explicités en 1.2.1.2. de transfert énergétique intermoléculaire. L'effet d'antenne est illustré à l'aide du schéma présent en Figure 8, il est caractérisé par une migration de l'énergie des états singulet et triplet du ligand vers les niveaux excités 4f. Les terres rares bénéficient alors de l'absorption plus importante des sensibilisateurs organiques (typiquement $\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

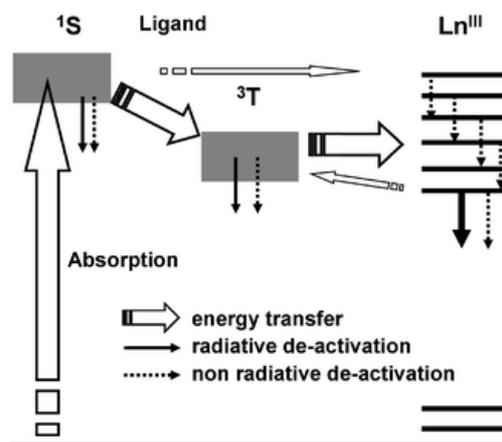


Figure 8 : Diagramme simplifié caractérisant les principaux transferts énergétiques durant la sensibilisation de la luminescence des lanthanides *via* les ligands de leurs sphères de coordination.

Le rendement quantique intrinsèque associé à l'excitation directe sur les bandes lanthanides ou niveaux d'énergie 4f est alors noté :

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}$$

Ce rendement intrinsèque dépend de l'écart énergétique entre le niveau excité le plus bas (émissif) et le plus haut sous-niveau du multiplet fondamental du métal. Plus cet écart est grand, plus la probabilité de désexcitation vibrationnelle est faible. Au regard de la Figure 6, il apparaît clairement que les ions Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ $\Delta E \sim 12\,300 \text{ cm}^{-1}$), Gd^{3+} (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ $\Delta E \sim 32\,200 \text{ cm}^{-1}$), Tb^{3+} (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ $\Delta E \sim 14\,800 \text{ cm}^{-1}$) et Yb^{3+} (${}^5F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ $\Delta E \sim 10\,250 \text{ cm}^{-1}$) sont les meilleurs candidats. Le rendement quantique global désigne quant à lui la qualité de l'émission du lanthanide lors de l'excitation des niveaux énergétiques du ligand, il est noté :

$$Q_{Ln}^L = Q_{Ln}^{Ln} \times \eta_{sens} \text{ où } \eta_{sens} \text{ est l'efficacité de la sensibilisation}^{49}.$$

En absence de désexcitation non radiative, ce qui est rarement le cas, $k_{rad} = k_{obs}$ et le rendement quantique intrinsèque est donc de 1. Quelques exemples sont présents dans la littérature notamment un benzoate de terbium qui présente un rendement quantique global de 100%⁵⁰. La plus haute valeur pour l'ion Eu^{3+} associé à des ligands organiques est attribué au complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DBSO}]$ (tta = thenoyltrifluoroacetylacetonate et DBSO = dibenzyl sulfoxide)⁵¹ avec un rendement quantique de 85%.

Ces valeurs élevées de rendement quantique sont permises par un positionnement adéquat du niveau triplet du ligand par rapport aux niveaux accepteur de la terre rare considérée⁵². En 1997, Latva & al. ont publié une étude expérimentale fournie dont le but était d'estimer la position idéale de l'état triplet par rapport aux niveaux énergétiques des ions Tb³⁺ et Eu³⁺. L'étude a été réalisée sur plus de 40 ligands, l'énergie associée à l'état triplet étant modulée par le greffage de divers substituants. Une règle empirique a été proposée à partir de ces travaux : typiquement, le gap énergétique doit être supérieur à 1850 cm⁻¹ pour les ions Tb³⁺ et compris entre 2500 à 4800 cm⁻¹ pour les ions Eu³⁺⁵³. Cette condition peut être étendue aux autres ions lanthanides. Lorsque les niveaux donneurs et accepteurs sont trop proches en énergie, des phénomènes de transfert en retour s'opèrent, la sensibilisation est amoindrie et on observe l'émission simultanée du ligand et de la terre rare.

D'une manière générale et pour un même ligand le rendement quantique du terbium sera supérieur à celui de l'euporium. Cette tendance est intrinsèque à la nature de la terre rare et reflète une plus faible différence énergétique entre les niveaux émetteurs et fondamentaux, de l'euporium qui est ainsi plus susceptible de subir les désexcitations vibrationnelles.

Avant de conclure ce paragraphe, il faut noter qu'un composé avec un rendement quantique global élevé n'est pas forcément très lumineux. Rentre également en ligne de compte la capacité d'absorption du sensibilisateur. Dans le contexte de luminophores à base de terres rares, il est nécessaire d'estimer l'intensité de la luminescence. Les grandeurs physiques adaptées à cette quantification sont :

- la luminance (L en Cd/m²) qui tient compte de la diffusion étendue selon la direction d'observation en fonction de l'aire apparente de la substance luminescente
- l'illuminance (IL en Cd/W) qui est le rapport entre la luminance de la substance et le flux de la lampe UV.

La définition de ces grandeurs photométriques est illustrée à l'aide de la Figure 9.

En première approximation, nous pouvons relier le coefficient d'absorption du ligand et le rendement quantique global du système par la relation de proportionnalité suivante⁵⁴ :

$$IL \text{ (Cd/W)} \text{ ou } L \text{ (Cd/m}^2\text{)} \propto \varepsilon_{\lambda} \times Q_{Ln}^L .$$

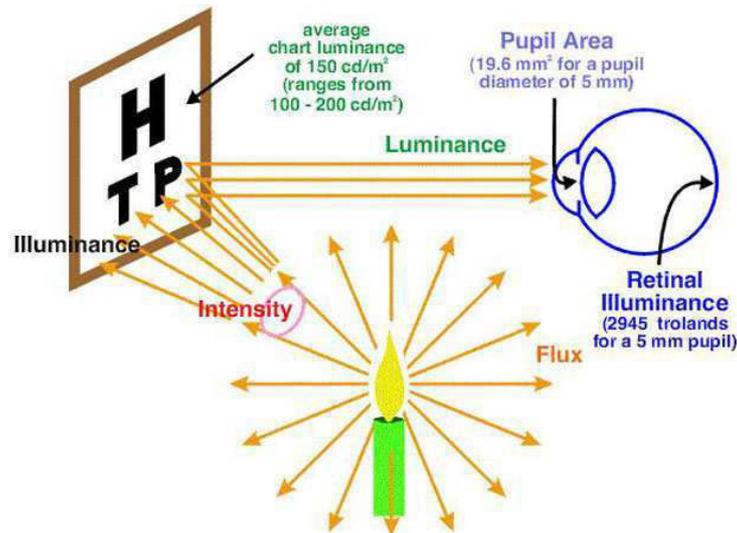


Figure 9 : Schéma illustrant les différentes quantités photométriques comme le flux, l'intensité, l'illuminance et la luminance. Figure extraite de la référence ⁵⁵.

1.2.3.2. *Transfert Eu-Tb*

Le mécanisme de Förster explicité en 1.2.1.2 prévoit des processus de transferts énergétiques non radiatifs entre terres rares différentes. Le système Tb^{3+} - Eu^{3+} ne déroge pas à la règle et compte d'ailleurs parmi les exemples les plus présents dans la littérature. Le facteur déterminant pour l'efficacité de ce transfert est la distance entre les sites métalliques. A une distance adéquate l'ion Tb^{3+} dans son état excité transmet une grande partie de son énergie de relaxation aux niveaux excités 5D_2 , 5D_1 et/ou 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ⁵³. Dans ce cas, la luminescence du terbium est inhibée tandis que celle de l'euporium est exacerbée.

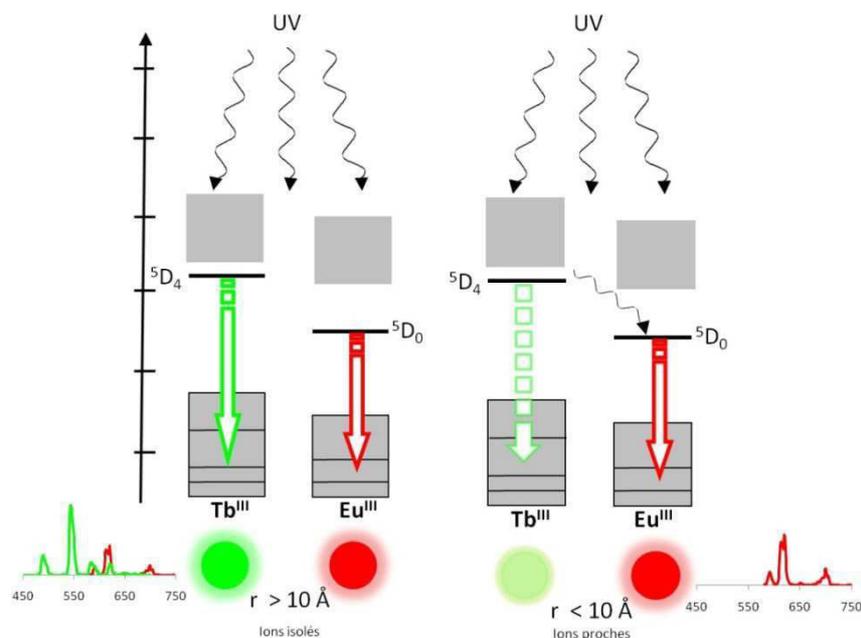


Figure 10 : Représentation des transferts énergétiques dans le système Tb^{3+} - Eu^{3+} en fonction de la distance entre les centres métalliques

Il est possible de mesurer l'efficacité du transfert noté η_{ET} dans le cas de transfert entre terres rares en mesurant les temps de vie du donneur (Tb^{3+}) en présence (τ_{obs}) et en absence (τ_0) de l'accepteur (Eu^{3+})¹¹ :

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{obs}}{\tau_0}$$

Pour rappel cette efficacité est également définie par la théorie de Förster :

$$\eta_{ET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{Ln-Ln'}}{R_0}\right)^6}$$

R_0 est la distance pour laquelle le processus de transfert est égal à 50%, elle dépend de la nature de chaque couple et surtout du recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Cette distance peut être estimée à l'aide de la littérature entre 7 et 10 Å⁵⁶. La gamme de distance moyenne $R_{Ln-Ln'}$, entre terre rare au sein de la structure étudiée peut alors être déduite à partir de cette dernière expression. L'exploitation de ce phénomène mène à l'éventuelle optimisation du rendement quantique d'un système luminescent mais également à sa caractérisation par la corrélation structure – luminescence.

Ce processus, thermo-dépendant au-delà de 10K, peut d'un point de vue applicatif être utilisé dans la conception de systèmes ratio-nano-thermométriques⁵⁷⁻⁵⁹. La mesure de la température à des échelles inférieures à 10 μm est un véritable challenge afin d'améliorer la résolution des cartes de températures (distribution de température sur une surface). La mesure de la température peut être réalisée par l'observation de la modification du ratio entre les composantes verte et rouge du spectre d'émission d'un nano-matériau hétéro-nucléaire avec un faible contenu en ions Eu^{3+} . Le transfert Tb^{3+} vers Eu^{3+} varie en fonction de la température, ainsi la couleur de la luminescence est modulée du rouge à l'ambiante (transfert efficace) au jaune orangé à basse température (transfert inefficace)⁴⁶. Ce type de système présente des sensibilités acceptables de l'ordre de quelques %·K⁻¹.

1.2.3.3. Réduction du quenching

Le quenching de luminescence est caractérisé par un mélange complexe de phénomènes de diverses natures qui atténuent l'émission lumineuse. En premier lieu, nous citerons les phénomènes de ré-absorption ou relaxation croisée^{60, 61} pour les composés solides mononucléaires (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}). Les transferts intermétalliques entre paires Ln^{3+} - Ln^{3+} engendrent la réduction de probabilité de transition en particulier celles de hautes énergie (ex : transition dans le bleu, $\lambda_{em} = 416$ nm, des ions $Tb^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^5D_4$ ⁶⁰). La stratégie à mettre en place pour s'affranchir de la relaxation croisée est alors de réduire la probabilité de transfert entre les paires en les dissociant par introduction d'un ion optiquement inactif (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+}) visant à contrôler la concentration locale des ions actifs. D'autres

mécanismes non moléculaires et plus triviaux ont lieu, comme des phénomènes d'absorption, ou d'atténuation de la lumière incidente sur les centres luminescents c'est-à-dire des effets d'écrantage.

La luminescence des ions lanthanides peut être affectée comme nous l'avons vu par la présence de « quencher » vibrationnels que ce soit au sein de matrice solide (association à des ligands) ou en solution (interaction avec les solvants). Ces désexcitations multi-phonons qui sont les principales causes de quenching sont soumises au mécanisme de Förster. L'interaction est donc fonction de la distance métal-ligands ou métal-solvants⁶².

Hormis le transfert en retour thermo-dépendant lié à un positionnement néfaste de l'état triplet du ligand, le phénomène de quenching le plus drastique est apporté par le groupement O-H. Il est maintenant établi que la désexcitation est fonction du nombre de phonon correspondant au gap énergétique de l'ion lanthanide²⁵. Ainsi, un écart énergétique faible typiquement Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} mais aussi Sm^{3+} et Dy^{3+} engendre un nombre faible d'intermédiaires vibrationnels, le quenching est alors plus efficace. L'écart d'énergie entre les modes vibratoires des groupements O-H est de l'ordre de 3600 cm^{-1} . Le remplacement de l'atome d'hydrogène par son isotope deutérium O-D permet de réduire cet écart à 2200 cm^{-1} . Pour un même ion lanthanide, le nombre d'intermédiaires sera donc plus important dans le cas de vibrateurs O-D (Figure 11), minimisant ainsi les désexcitations non radiatives qui se traduisent physiquement par des temps de vie et des rendements quantiques plus favorables.

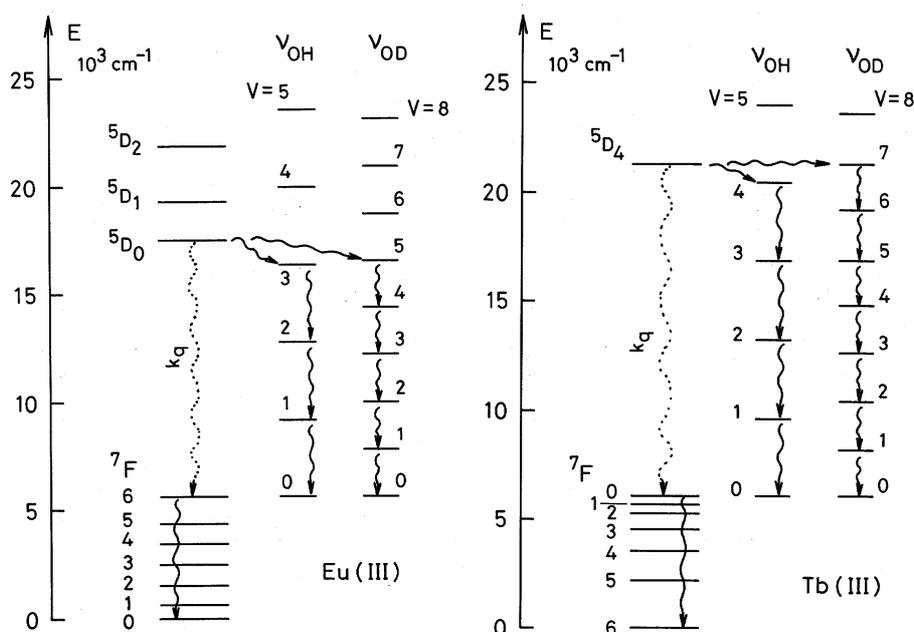


Figure 11 : Désexcitations vibrationnelles de complexes à base d' Eu^{3+} et Tb^{3+} en solution dans H_2O et D_2O . Extrait de la référence ⁶³.

En toute logique, pour s'affranchir du quenching vibrationnel, les complexes doivent être solubilisés dans des solvants deutérés et synthétisés à partir de ligands deutérés. Bien entendu, pour une raison économique évidente, cette alternative ne constitue pas une stratégie raisonnable d'optimisation de la luminescence.

Elle peut toutefois être exploitée analytiquement pour déterminer le taux d'hydratation des ions. De nombreux travaux ont établi sur cette base une bibliothèque de relations⁶³⁻⁶⁷ en fonction du métal (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}) et du type de ligand (suivant les contenus en N-H, C-H, O-H). Nous retiendrons pour l'ion Eu^{3+} la relation simplifiée suivante puisque bien adaptée à notre contexte :

$$q = A(k_{\text{OH}} - k_{\text{OD}}) \quad k_{\text{OH}} = \frac{1}{\tau_{\text{OH}}} \text{ et } k_{\text{OD}} = \frac{1}{\tau_{\text{OD}}}$$

Où q est le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal, A est constante empirique de valeur 1.05 $\text{H}_2\text{O}/\text{ms}$ pour Eu (4.2 $\text{H}_2\text{O}/\text{ms}$ pour Tb). Les valeurs τ_{OH} et τ_{OD} correspondent respectivement au temps de vie de luminescence du complexe étudié dans un solvant protoné et deutéré.

Le meilleur moyen de s'affranchir du quenching vibrationnel reste de concevoir autour du métal un environnement rigide et protecteur vis-à-vis des milieux solvants (encapsulation). Les liaisons H inter- et intra-moléculaires dans les édifices solides permettent de réduire efficacement les degrés de liberté des vibreurs.

1.2.4. Cas particulier de l'ion Eu^{3+} - sonde locale

Comme tous les ions lanthanides, l'ion Eu^{3+} présente des transitions de différentes natures qui sont induites par les règles de sélection impliquant des conditions de parité ou non entre les nombres quantiques S , L et J (Tableau 5).

Opérateur	Parité	ΔS	ΔL	ΔJ^*
ED	Opposée	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6 si J ou $J' = 0$)
MD	Identique	0	0	0, +/- 1

Tableau 5 : Règles de sélection des transitions $f-f$. * $J = 0$ à $J' = 0$ sont strictement interdites

Ainsi, les transitions initialement interdites mais qui sous l'effet du champ cristallin deviennent permises sont définies comme dipôle électrique (ED). Les transitions dipôle magnétique (MD) sont autorisées mais leur intensité est expérimentalement faible. En pratique, elles sont en effet du même ordre de grandeur que celles des transitions ED. Ces dernières sont extrêmement sensibles à l'environnement local dans lequel les ions se trouvent. L'ion Eu^{3+} est particulier dans le sens où il présente des transitions ED fortement

dépendantes de l'environnement mais surtout une transition MD indépendante qui peut alors servir de référence. Le Tableau 6 énumère les caractéristiques des raies d'émission de l'ion Eu^{3+} .

J	$\lambda(\text{nm})$ extrait de ²⁷	Caractère	Remarque
6	805	ED	Dépendante de l'environnement
5	741	ED	Interdite
4	688	ED	Dépendante de l'environnement
3	645	ED	Interdite (surtout à basse température)
2	612	ED	Hypersensible à l'environnement
1	588	MD	Permise - Indépendante de l'environnement
0	576	ED	Hautement interdite - Non dégénérée

Tableau 6 : Caractéristiques des raies d'émission de l'ion Eu^{3+} pour les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$).

En pratique, la détermination du rendement quantique intrinsèque $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ par le biais du temps de vie radiatif τ_{rad} est complexe compte tenu des faibles absorptions f-f. Théoriquement, ce temps de vie radiatif peut être évalué à partir de la relation d'Einstein concernant les probabilités d'émission spontanées et de la théorie Judd-Ofelt qui décrit les paramètres d'intensité théorique d'émission de luminescence des ions 4f. Ces éléments ne seront pas décrits ici, car ils requièrent l'utilisation de lourds calculs de mécanique quantique qui ne sont pas probants pour notre étude. Toutefois, il faut savoir que la relation d'Einstein peut être simplifiée dans le cas de l'ion europium étant donné la nature purement magnétique de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Le temps de vie radiatif peut alors être exprimé par :

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = A_{\text{MD},0} n^3 \left(\frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{MD}}} \right)$$

où $A_{\text{MD},0}$ est une constante égale à 14.65 s^{-1} , n est l'indice de réfraction du milieu et $(I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}})$ est le ratio de l'intensité intégrée de l'ensemble des transitions observées à partir du niveau émissif ${}^5\text{D}_0$ par rapport à celle de la transition dipôle magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ⁶⁸.

Pour les autres ions lanthanides, $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ devient accessible dès lors que l'absorption du ligand et/ou du solvant ne se superpose pas avec les bandes d'excitation des niveaux 4f, une étude attentive des spectres d'absorption UV-visible et des spectres d'excitation est nécessaire afin de garantir la validité de la valeur calculée⁶⁹. Plusieurs méthodes ont été récemment testées pour la détermination du rendement quantique intrinsèque et ce pour plusieurs lanthanides $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ et Yb^{3+} ⁷⁰. Celle concernant l'ion Eu^{3+} reste la plus convaincante.

D'autre part, l'ion Eu^{3+} est approprié pour réaliser des corrélations entre la structure cristalline et les spectres de luminescence. Il joue le rôle de sonde locale. L'état émissif ${}^5\text{D}_0$

est non dégénéré et l'étude des multiplets observés donne donc des informations quant au nombre de centres métalliques dans le composé, leur population et leur symétrie.

- Le nombre de sites métalliques dans la structure cristalline peut théoriquement être déterminé par une analyse fine de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pour un spectre enregistré en condition haute résolution (des résultats plus probants sont obtenus en mode excitation ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$). La déconvolution spectrale du multiplet permet l'observation de N composantes qui correspondent à N sites cristallographiques. Cette méthode reste toutefois à nuancer, car elle nécessite souvent en pratique l'emploi d'une source laser sélective.
- La composition de la première sphère de coordination peut être déduite par l'analyse de l'énergie de la transition ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ à 298 K. $\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$ est corrélé l'effet néphélauxétique⁷¹ δ_i généré par chaque fonction coordonnée tel que :

$$\nu_{\text{calc}} = 17\,374 + C_{\text{CN}} \sum_{i=1}^{\text{CN}} n_i \delta_i$$
où C_{CN} est une constante dépendante du nombre de coordination. Les valeurs de δ_i ont été tabulées⁷² pour les ligands les plus communément rencontrés. Toutefois, ce paramètre δ_i varie selon la distance Eu-L ce qui ne conduit pas toujours à des résultats satisfaisants.
- Si plusieurs sites cristallographiques sont révélés, l'analyse de leur population respective est usuellement réalisée par la décomposition des multi-exponentielles obtenues lors de la mesure du temps de vie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ puisque son intensité est indépendante de l'environnement du métal. Cela nécessite néanmoins, des données de bonne qualité, un échantillonnage important et une gamme temporelle suffisamment large.
- Enfin, comme annoncé en 1.2.2, l'ion Eu^{3+} est certainement l'élément le plus sensible de la série des lanthanides à l'éclatement des niveaux engendrés par le champ cristallin. La séparation entre composantes d'une même transition peut parfois se compter en plusieurs milliers de cm^{-1} (jusqu'à 50nm)⁷³. Cela permet sous condition d'une excitation laser sélective haute résolution d'analyser les niveaux Stark engendré par l'éclatement du champ cristallin. L'examen du nombre de composantes de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permet de déterminer le système cristallin pour les composés solides²⁵ (Tableau 4). Par une procédure discriminante en regardant les autres transitions en mode excitation ($J = 2, 4$) le groupe de symétrie ponctuel peut être identifié⁷⁴.

Nous avons vu que l'intensité de la transition purement magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pouvait servir de référence puisque non affecté par l'effet du ligand. Il a été montré qu'une corrélation avec la force du ligand pouvait être faite⁷⁵ en comparant le ratio $R_{E/M}$ (E : dipôle électrique transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, M : dipôle magnétique transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) avec les valeurs

tabulées en fonction de la force de coordination de plusieurs ligands. Ainsi, des ligands à champ fort (carboxylates, acides aminés) présentent un ratio $R_{E/M}$ compris entre 1 et 5 tandis que les ligands à champ faible (halogènes, pyridines) montrent des valeurs inférieures à 1. De plus, une observation empirique sur une multitude de composés semble indiquer que plus ce ratio est grand plus la symétrie du site Eu^{3+} est basse^{76, 77}. Les considérations visant l'intensité des transitions doivent être prises avec précaution, la distribution aléatoire de l'orientation des cristallites, par analogie avec la diffraction sur poudre, pose le problème du recouvrement des raies d'émission. La déconvolution devient compliquée si la phase d'identification des composantes s'avère indéterminée.

La conception de système luminescent efficace est donc un savant mélange entre le choix/synthèse du ligand (gap énergétique/phénomènes de transfert en retour), des molécules de solvants ou contre anions (désexcitations vibrationnelles) dans la sphère de coordination de l'ion lanthanide, de la distance entre ces ions lorsqu'ils sont en interaction (désexcitations mutuelles/relaxation croisée) notamment dans le cas des complexes polynucléaires comme nous le verrons par la suite. Enfin, la luminescence particulière de l'ion Eu^{3+} dont nous allons tirer parti, permet d'obtenir des informations à l'ordre local au même titre que des techniques spectroscopiques plus conventionnelles telles que la RMN en solution.

Références

1. www.elementschimiques.com.
2. www.mineralprices.com
3. S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry 2nd ed Chichester : John Wiley & Sons* 2006.
4. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 751-767.
5. A. J. Freeman and R.E. Watson, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 2058.
6. V. A. G. Rivera, F. A. Ferri and E. Marega Jr, *Chemistry "Plasmonics - Principles and Applications"*, 2012.
7. C.-H. Huang, *Rare earth coordination chemistry : fundamentals and applications Wiley*, 2010.
8. M. Baaden, M. Burgard, C. Boehme and G. Wipff, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**, 1317-1325.
9. R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education*, 1968, **45**, 643.
10. W. M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, *Phosphor Handbook 2nd Ed CRC Press*, 2006.
11. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 189-227.
12. J. Kido and Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 2357-2368.
13. I. Hemmila and V. Laitala, *Journal of Fluorescence*, 2005, **15**, 529-542.
14. A. Beeby, S. W. Botchway, I. M. Clarkson, S. Faulkner, A. W. Parker, D. Parker and J. A. G. Williams, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2000, **57**, 83-89.
15. K. Kuriki, Y. Koike and Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 2347-2356.
16. S. Faulkner, S. J. A. Pope and B. P. Burton Pye, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, **40**, 1-31.
17. J. C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Elsevier*, 1989.
18. J.-C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*, 1990.
19. M. Sauer, J. Hofkens and J. Enderlein, in *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging - Basic Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 1-30.
20. D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**, 836-850.
21. T. Forster, *Discussions of the Faraday Society*, 1959, **27**, 7-17.
22. R. M. Clegg, *Current Opinion in Biotechnology*, 1995, **6**, 103-110.
23. R. Heim and R. Y. Tsien, *Current Biology*, 1996, **6**, 178-182.
24. J. Livage, *Cours du collège de France*.
25. J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, in *Lanthanide Luminescence*, Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 1-45.
26. J. B. Gruber, K. L. Nash, R. M. Yow, D. K. Sardar, U. V. Valiev, A. A. Uzokov and G. W. Burdick, *Journal of Luminescence*, 2008, **128**, 1271-1284.
27. J. P. Morley, T. R. Faulkner and F. S. Richardson, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **77**, 1710-1733.
28. J.-G. Kang and T.-J. Kim, *Korean Chemical Society*, 2005, **26**, 1057.
29. G. H. Dieke, *Interscience Publishers, New York*, 1968.
30. W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *The Journal of Chemical Physics*, 1968, **49**, 4443-4446.
31. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, *The Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 3443-3457.
32. L. van Pieterson, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna and A. Meijerink, *Physical Review B*, 2002, **65**, 045113.
33. R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmaki and H. I. Jorma, *Journal of Luminescence*, 2000, **87-89**, 1002-1004.

34. P. S. Peijzel, P. Vermeulen, W. J. M. Schrama, A. Meijerink, M. F. Reid and G. W. Burdick, *Physical Review B*, 2005, **71**, 125126.
35. J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 1048-1077.
36. C. d. b. moléculaire, <http://cbm.cnrs-orleans.fr/spip.php?rubrique47>.
37. C.-T. Chen, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 4389-4400.
38. D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, **88**, 5956-5959.
39. R. F. Kubin and A. N. Fletcher, *Journal of Luminescence*, 1982, **27**, 455-462.
40. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, 4-6.
41. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101**, 9463-9475.
42. W. C. W. Chan and S. Nie, *Science*, 1998, **281**, 2016-2018.
43. D. H. Krantz, *Journal of Mathematical Psychology*, 1975, **12**, 304-327.
44. N. Wartenberg, O. Raccurt, E. Bourgeat-Lami, D. Imbert and M. Mazzanti, *Chemistry – A European Journal*, 2013, **19**, 3477-3482.
45. F. Le Natur, G. Calvez, C. Daignebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Polles and C. Roiland, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 6720-6730.
46. K. Binnemans, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 4283-4374.
47. S. I. Weissman, *The Journal of Chemical Physics*, 1942, **10**, 214-217.
48. J.-C. G. Bunzli, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 2729-2755.
49. J.-C. G. Bunzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters and S. V. Eliseeva, *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **254**, 2623-2633.
50. M. Bredol, U. Kynast and C. Ronda, *Advanced Materials*, 1991, **3**, 361-367.
51. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Goncalves e Silva, C. de Mello Donega and S. Alves Jr, *Chemical Physics Letters*, 1998, **282**, 233-238.
52. A. D'Aleo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud and O. Maury, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, **256**, 1604-1620.
53. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis and J. Kankare, *Journal of Luminescence*, 1997, **75**, 149-169.
54. J.-C. G. Bunzli, S. Comby, A.-S. Chauvin and C. D. B. Vandevyver, *Journal of Rare Earths*, 2007, **25**, 257-274.
55. <http://psico0809.wordpress.com/category/pedro/page/3/>.
56. W. D. Horrocks and W. E. Collier, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, **103**, 2856-2862.
57. C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millan, V. S. Amaral, F. Palacio and L. D. Carlos, *New Journal of Chemistry*, 2010, **35**, 1177-1183.
58. A. Cadiau, C. D. S. Brites, P. M. F. J. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha and L. D. Carlos, *ACS Nano*, 2013, **7**, 7213-7218.
59. Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian and B. Chen, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 3979-3982.
60. P. S. May and K. D. Sommer, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**, 9571-9577.
61. D. Pi, F. Wang, X. Fan, M. Wang and Y. Zhang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**, 2455-2459.
62. S. Hufner, in *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Elsevier, 2012.
63. W. D. Horrocks and D. R. Sudnick, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**, 334-340.
64. T. Kimura and Y. Kato, *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, **275-277**, 806-810.
65. T. Kimura and Y. Kato, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **225**, 284-287.
66. G. R. Choppin and D. R. Peterman, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **174**, 283-299.

67. A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams and M. Woods, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1999, 493-504.
68. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes and J. W. Verhoeven, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**, 1542-1548.
69. A. Arakcheeva, D. Logvinovich, G. Chapuis, V. Morozov, S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli and P. Pattison, *Chemical Science*, 2012, **3**, 384-390.
70. A. Aebischer, F. Gummy and J.-C. G. Bunzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**, 1346-1353.
71. C. K. Jorgensen, in *Zeitschrift für Chemie*, 1964, **4**, 80-80.
72. S. T. Frey and W. D. Horrocks Jr, *Inorganica Chimica Acta*, 1995, **229**, 383-390.
73. S. V. Eliseeva, O. V. Kotova, F. d. r. Gummy, S. N. Semenov, V. G. Kessler, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bunzli and N. P. Kuzmina, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 3614-3626.
74. K. Binnemans and C. Görller-Walrand, *Journal of rare earth*, 1996, **14**, 173-180.
75. T. Ozaki, M. Arisaka, T. Kimura, A. Francis and Z. Yoshida, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **374**, 1101-1104.
76. H. Mack, R. Reisfeld and D. Avnir, *Chemical Physics Letters*, 1983, **99**, 238-239.
77. D. Levy, R. Reisfeld and D. Avnir, *Chemical Physics Letters*, 1984, **109**, 593-597.

Chapitre 2 : étude bibliographique, condensation et nucléarité

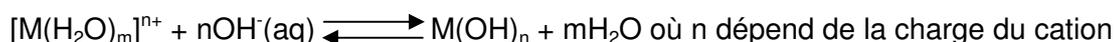
Dans ce chapitre, nous aborderons le processus d'hydrolyse des ions lanthanides conduisant à l'obtention de motifs poly-cationiques à nucléarité variable. Les motifs les plus répandus seront ensuite décrits sur la base de la littérature existante.

2.1. Complexes polynucléaires oxo-hydroxo de terres rares

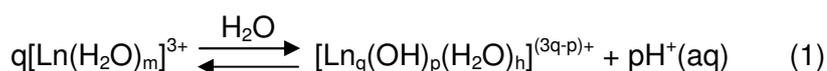
Avant de nous concentrer sur les complexes oxo et/ou hydroxo de terres rares il convient de réaliser un rappel sur le phénomène d'hydrolyse des ions terres rares en solution aqueuse.

2.1.1. Hydrolyse des terres rares et condensation

D'une manière générale, la condensation des ions en solution conduit à des entités où les cations sont liés au travers de ponts oxygénés OH^- ou O^{2-} . La précipitation d'hydroxydes est habituellement réalisée par ajout de base sur l'aquo-complexe :



Les terres rares en solution à pH acide se présentent sous la forme de complexes type : $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_m]^{3+}$ avec $m = 9$ pour les plus grosses (La-Sm) et $m = 8$ pour les plus petites (Eu-Lu, Y)¹. Selon les conditions de pH, ces espèces ont tendance à se déprotoner selon l'équilibre d'hydrolyse des ions lanthanides (1) :



Ces cations hydratés jouent alors le rôle d'acide de Brønsted en libérant les protons labiles provenant des molécules d'eau. La déprotonation des aquo ligands conduit à la présence de ligands hydroxo dans la sphère de coordination de l'ion terre rare. Compte tenu de l'affinité particulière des ions terres rares pour l'oxygène, ces ligands hydroxylés peuvent être coordonnés à plusieurs cations et former des ponts entre ces derniers. La condensation entre les cations aboutie à la construction d'espèces polynucléaires à l'instar des processus rencontrée dans la chimie sol-gel ou celle des verres.

Suivant l'avancement de (1) il se forme donc de façon difficilement prédictible des hydroxydes (ou hydroxysels) mono- ou poly-nucléaires²⁻⁵. La concentration initiale en cations semble toutefois influencer la nucléarité des espèces formées. Plus la solution est

concentrée, plus la probabilité d'obtenir des espèces polynucléaires est grande. Cette observation empirique n'est pas contradictoire avec le fait que la densité locale en ions terres rares est plus importante lorsque la concentration est forte.

En solution, l'hydrolyse de ces cations conduit à des polymères inorganiques de nucléarité « infinie » (Figure 12). L'arrêt spontané de la croissance de ces chaînes peut s'opérer de deux manières. Soit la condensation est limitée à la formation d'oligomères, par effet de concentration, ce qui conduit à la présence de nanoparticules dispersées en solution ; soit elle est stoppée par la précipitation du solide lorsque le produit de solubilité est atteint. Cette nature polymérique est bien représenté à l'état solide par le trihydroxyde de terre rare $\text{Ln}(\text{OH})_3$, gel amorphe qui peut cependant être cristallisé par un traitement hydrothermal. La structure peut être décrite par un système tridimensionnel formé des cations nona-coordinés avec des groupements $\mu_3\text{-OH}$ dans les trois directions de l'espace⁶ (Figure 12).

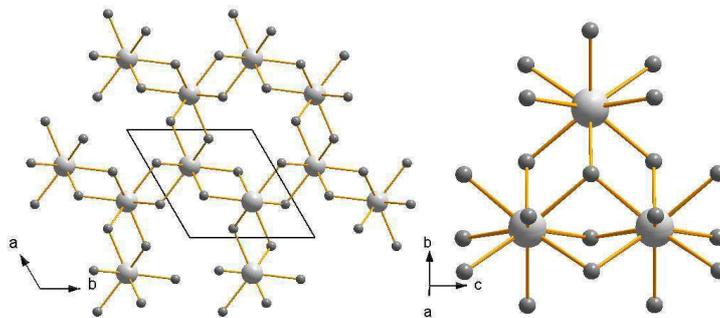


Figure 12 : *Gauche* : Vue selon [001] de la structure type $\text{Ln}(\text{OH})_3$ *Droite* : Vue des ponts $\mu_3\text{-OH}$

Ce composé présente une constante de précipitation K_s qui, globalement, diminue lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue. Ces valeurs déterminées à 25°C⁷ sont regroupées dans le Tableau 7.

$\text{Ln}(\text{OH})_3$ (s)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
$\log K_s$	20.3	20.8	20.5	18.9	16.6	16.4	16.3	16.4	16.1	17.1	17.0	15.9

Tableau 7 : Constantes de précipitation des hydroxydes de lanthanides $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (s) à 25°C. $K_s = [\text{Ln}^{3+}][\text{OH}^-]^3$.

Au vu des valeurs et selon les concentrations initiales, la précipitation des hydroxydes de terres rares surgit à pH légèrement acide. L'obtention des intermédiaires et donc d'édifices polynucléaires doit alors s'opérer dans une zone de pH « physiologique » entre 4 et 7 unités⁸.

Selon la réaction (1) les complexes polynucléaires sont construits à partir de ponts hydroxo, cependant quand la nucléarité est supérieure à 4, des structures solides où les terres rares sont liés au travers de ponts O/OH sont fréquemment observées. Les ponts oxo

résultent de la déprotonation des groupements hydroxydes. Cristallographiquement parlant, il est parfois difficile de trancher quant à l'assignation d'un groupement oxo ou hydroxo lors de la résolution structurale^{9, 10}. L'analyse soignée de la distance Ln-O permet en général de lever le doute. Les modes de coordination des groupements O/OH sont variés et les nombres de coordination sont compris entre 1 et 6 (Figure 13).

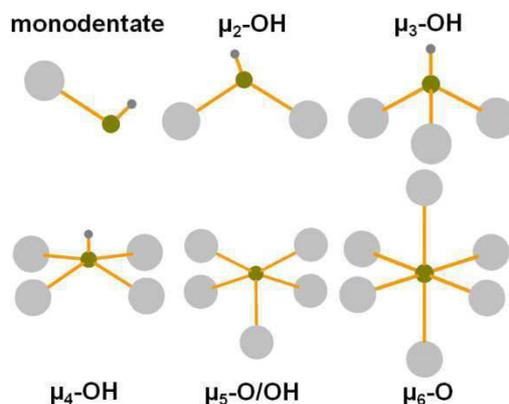


Figure 13 : Modes de coordination présentés par les OH dans les complexes oxo-hydroxo de terres rares

Hormis les hydroxydes de terres rares qui affichent un motif « Ln_∞ » peu de composés présentent de telle polynucléarité dans la littérature. Seuls certains composés avec des structures cristallines fortement apparentées voire totalement dérivées, les Layered Rare Earth Hydroxides ou LRHs exhibent ces nucléarités infinies. Ce type de matériaux est en fait constitué de plans polymériques chargés d'hydroxydes de terres rares où viennent s'intercaler des composés organiques ou des contre ions afin de compenser la charge¹¹⁻¹³.

Dans les autres cas, la polymérisation des terres rares hydroxylées est stoppée délibérément par la présence d'un agent de terminaison comme un chélateur ou un contre anion dans la sphère de coordination des métaux. La sphère de coordination des cations étant partiellement occupée, la condensation ne se déploie pas à l'infinie et est limitée à la construction de motifs polynucléaires (quelques cations) qui sont de plus stabilisés par les ligands en périphérie. Cette chimie a notamment été popularisée par Zhiping Zheng sous le terme d'hydrolyse contrôlée¹⁴.

2.1.2. Hydrolyse contrôlée

L'hydrolyse contrôlée est une voie de synthèse qui a émergé suite à la rationalisation des synthèses hasardeuses conduisant à des motifs polynucléaires. Elle est basée sur l'emploi de ligands protecteurs vis-à-vis d'une hydrolyse ultérieure d'un cœur polynucléaire préformé en solution selon les conditions de synthèse (pH, concentration des sels, température). Les ligands aromatiques multidentates avec O et N donneurs sont

d'excellents candidats. Du fait de la forte affinité des terres rares pour l'oxygène, ces ligands viennent compléter la sphère de coordination influençant alors profondément leur réactivité et leur comportement vis-à-vis de groupes hydroxo. Selon la stabilité du complexe et la force des ligands, cette barrière lipophile peut d'ailleurs mener à l'isolement presque complet des espèces par rapport au milieu. A ce titre, on peut citer les complexes mononucléaires à base d'EDTA (EthyleneDiamineTetraAcetic acid)¹⁵ et leurs nombreux dérivés¹⁶, ainsi que ceux formés à partir d'éther couronne et de macrocycles¹⁷. Ces ligands multidendates empêchent efficacement les molécules de solvant de s'insérer dans la sphère de coordination des ions terres rares.

La méthode générale de synthèse par hydrolyse contrôlée est simple : remonter le pH d'une solution contenant le sel de terre rare et le ligand à l'aide d'une base. La base est ajoutée en excès (2 à 3 équivalents) par rapport à la quantité nécessaire pour déprotoner le ligand. La nature du solvant (alcool, ether) et de la base (NaOH, Et₃N, NH₃) ainsi que les concentrations initiales, influencent énormément les conditions d'hydrolyse. Quelques tendances quant aux conditions de synthèse favorisant l'obtention de complexes polynucléaires ont peut être dégagées par Zheng & al., mais la synthèse de ce type de composés est loin d'être parfaitement maîtrisée .

Une seconde méthode, beaucoup moins répandue et bien plus aléatoire implique le phénomène d'acidolyse, décrit en chimie bio-organique^{18, 19}. Le mélange initial de synthèse est une suspension de sels ou de précurseurs peu solubles (oxyde de terre rare dans l'eau) en solution acide (pH<3) et en présence de ligand. L'ensemble est ensuite porté à haute température (~200°C) généralement en conditions hydro- ou solvo-thermales. Les précurseurs se solubilisent puis s'hydrolysent sous l'effet de la température.

Zheng a étudié en détail le phénomène de protection et d'obtention des polynucléaires au début des années 2000. Il a démontré l'intérêt des ligands de type acides aminés qui permettent de travailler en conditions de pH relativement douces et d'exploiter habilement les formes zwitterions de ces acides. Sur le même principe, de nombreux motifs polynucléaires ont été isolés ces dernières années à partir de ligands β-dicétones. Les deux oxygènes sont capables de chélater les terres rares en mode bidentate mais aussi de les ponter, ce qui favorise la condensation en molécules polynucléaires finies. Depuis, la chimiothèque de complexes polynucléaires est continuellement alimentée par des ligands variés, au gré des obtentions inopinées.

Il est important de noter, puisque c'est le cœur de ces travaux, que malgré leur nature inorganique, l'hydrolyse directe des terres rares en présence d'anions comme les iodures,

perchorates, triflates ou nitrates a permis d'isoler des espèces polynucléaires. Ces motifs généralement hautement chargés s'accommodent bien de contre anions originaires des sels de départ, pour atteindre la neutralité, que ce soit dans leur sphère de coordination ou en tant que molécules de cristallisation. En termes de stabilité, ces complexes sont beaucoup plus facilement dégradés qu'en présence de ligands : une très faible humidité suffit à relancer l'hydrolyse et à conduire à des espèces polymériques hautement insolubles de types hydroxydes ou hydroxysels.

Pour conclure ce paragraphe, on peut imaginer, à l'aide de la Figure 14, le comportement particulier des terres rares en conditions d'hydrolyse et de complexation.

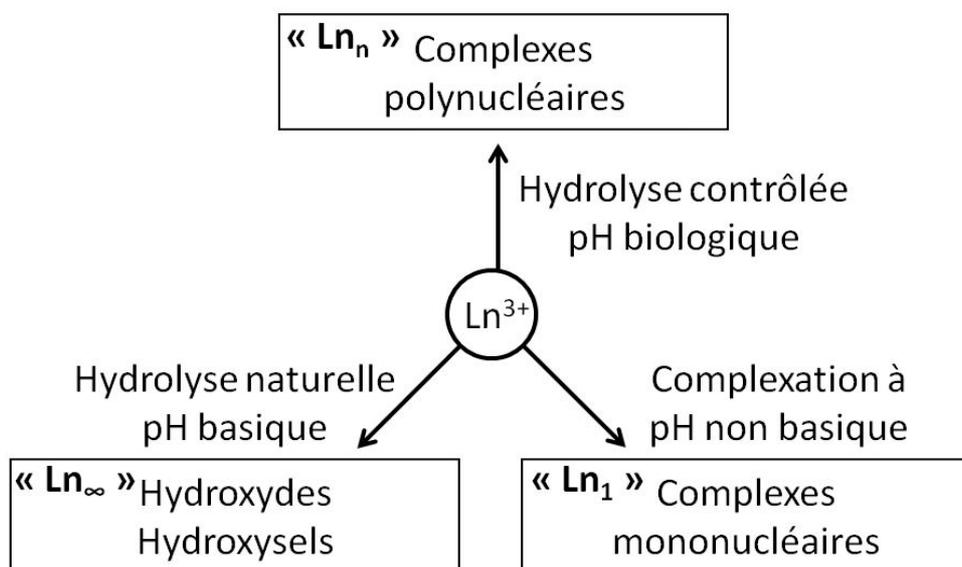


Figure 14 : Différents types de composés obtenus en présence de ligands et en fonction des conditions d'hydrolyse (inspiré par Zheng dans la référence)⁸.

2.2. Revue bibliographique

Dans la littérature, on voit parfois les assemblages polynucléaires issus de la condensation des groupements aquo qualifiés de *clusters*. Cette appellation semble toutefois mal adaptée puisque le terme *cluster* implique des liaisons métalliques entre les cations²⁰. Le terme de complexe polynucléaire de type oxo-hydroxo est plus adéquat pour décrire ce type de composés, à l'image des polyoxometallates (POM) de métaux de transition^{21, 22} ou d'actinides²³⁻²⁶ qui impliquent quant à eux des ponts oxo, plus rarement hydroxo entre les cations. Nous différencierons également ces complexes des édifices issus de la chimie supramoléculaire développés par les professeurs Claude Piguet²⁷ et Jean-Claude Bünzli²⁸ par exemple. Ces composés ne résultent pas de l'hydrolyse des cations mais d'un assemblage lié à la géométrie et la longueur de ligands savamment conçus et synthétisés. Cette section n'a pas la prétention de réaliser un inventaire exhaustif des nombreux motifs

polynucléaires de terres rares présents dans la littérature, mais vise plutôt à illustrer les concepts vus dans le paragraphe précédent. Ici nous retiendrons les principaux motifs structuraux récurrents, appuyés par quelques exemples et corrélations concernant notamment la nature du ligand employé, la distance entre les terres rares et les propriétés rapportées. Il pourra s'agir de molécules finies ou de solides étendus. Les différents motifs seront abordés selon l'ordre croissant de leur nucléarité.

2.2.1. Motif dinucléaire Ln₂

Motif dinucléaire dimère « Ln₂(μ₂-OH)_n » où 0 < n < 2 et x = 2, 3.

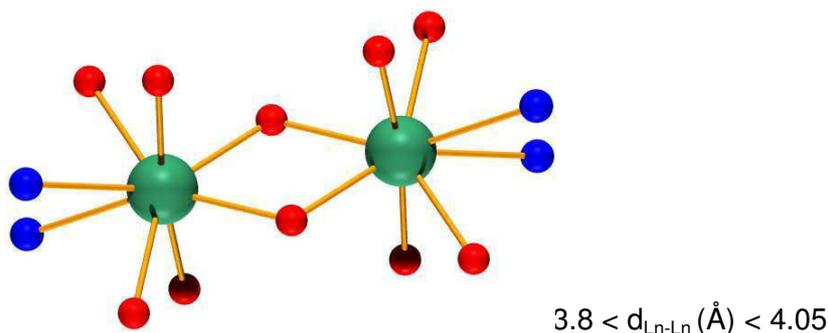


Figure 15 : Motif « Ln₂(μ₂-OH)₂ » issu de la référence²⁹ et distances entre ions terres rares adjacents.

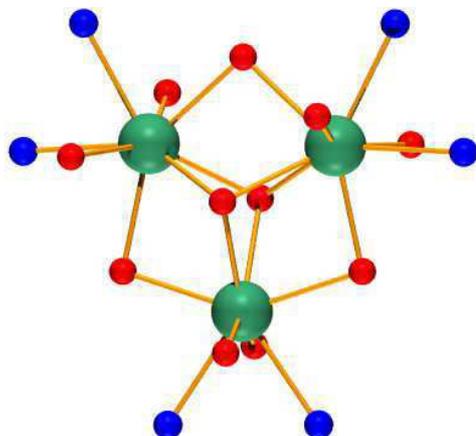
Ces motifs sont très présents dans la littérature avec la totalité des terres rares. Comme pour la plupart des polynucléaires de basse nucléarité beaucoup, publiés dans les années 1980-1990, proviennent de la chimie des alcoxydes³⁰. Ce motif est également très présent dans la chimie des polymères de coordination et des metal-organic framework (MOFs). Les terres rares sont simplement pontées par 2²⁹, 3³¹ ou 4³² atomes d'oxygène appartenant à des groupements hydroxos³³, aquos³⁴ ou carbonyles provenant d'une pince carboxylate³⁵ ou β-dicétone³⁶ (Figure 15). La sphère de coordination des terres rares est souvent complétée par des molécules de solvant et des ligands auxiliaires protecteurs. La charge globale du complexe « nu » est +IV. Le nombre de composés présents dans la littérature étant important de multiples propriétés sont reportés comme la luminescence, la porosité dans le cas de solides étendus ou le magnétisme avec des propriétés de molécule aimant dans le cas de systèmes isolés.

2.2.2. Motif trinucléaire Ln₃

Motif trinucléaire triangulaire « Ln₃(μ₃-OH)₂ ».

Les terres rares (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb et Y) sont agencées en triangle (Figure 16) qui est coiffé par un ou deux μ₃-OH en dessous et au dessus du plan³⁷⁻³⁹. Un des

groupes hydroxo peut être remplacé par un contre anion sulfate⁴⁰ ou chlorure^{40, 41}. La charge du cœur est +VII.



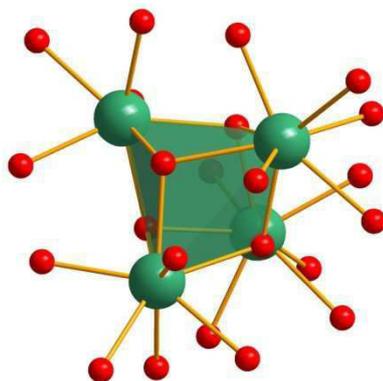
$$3.5 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{\AA}) < 3.6$$

Figure 16 : Motif « $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-OH})_2$ » issu de la référence³⁹ et distances entre ions terres rares adjacents.

Le cœur du motif est stabilisé voire « encapsulé » par des ligands organiques englobants : macrocycles, hydroxy-phenoxydes ou encore phenantrolines substituées. Les auteurs ont principalement étudiés les propriétés magnétiques statiques et dynamiques des complexes associés.

2.2.3. Motifs tetranucléaires Ln_4

Motif tétranucléaire cubane « $\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4$ »



$$3.75 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{\AA}) < 3.9$$

Figure 17 : Motif « $\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4$ » issu de la référence⁸ et distances entre ions terres rares adjacents.

Le motif cubane ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) peut être décrit par 4 ions terres rares et 4 $\mu_3\text{-OH}$ occupant alternativement les sommets d'un cube plus ou moins régulier (Figure 17). Il s'agit des complexes polynucléaires les plus répandus que ce soit en molécules isolées ou faisant partie intégrante d'un réseau. En fonction de la charge résultante due aux ligands environnants 1 ou 2 hydroxyles du cœur sont déprotonés,

lorsqu'aucun ne l'est la charge globale est +VIII. Le motif cubane a été isolé en association avec un grand nombre de ligands dont :

- Les **acides aminés** (glycine, alanine, glutamate⁸, aspartate^{42, 43}, L-valine⁴⁴ ou encore EDTA^{14, 45}).

Le composé avec l'acide glutamique présente une structure étendue poreuse avec des canaux selon [001] dont la section est de 4.4 x 9.1 Å². De même le composé poreux à base d'acide aspartique montre des canaux de 11.78 Å² de diamètre dans la direction [001]. Dans les autres références, le magnétisme ou la luminescence ne sont pas discutés, seules les descriptions structurales et les corrélations avec la synthèse sont présentées.

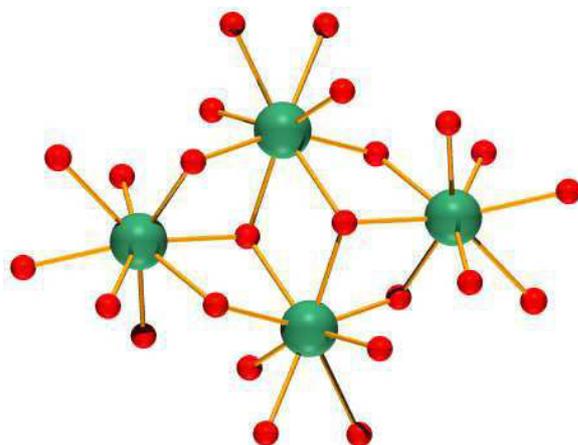
- Les **acides carboxyliques** : nicotinate^{46, 47}, pivalate⁴⁸, pyridine-carboxylate N-oxyde⁴⁹, carboxyphenyl triazole⁵⁰.

Le composé des références ⁴⁶ et ⁵⁰ sont des molécules finies. Celui de la référence ⁴⁹ présente une structure 3D. Ces composés présentent de faibles propriétés de molécule ou chaîne aimant (SMM-SCM).

- Les **β-dicétones** avec divers substituants^{51, 52}. Peu d'études magnétiques ou optiques ont été entreprises.

- Les **calixarenes sulfonates**, des études magnétiques montrent de faibles propriétés de molécule aimant. Des études qualitatives de la luminescence des ions Eu³⁺ et Tb³⁺ ont également été réalisées^{53, 54}.

Motif tétranucléaire losange « Ln₄(μ₃-OH)₂ »



$$3.6 < d_{Ln-Ln} (\text{Å}) < 4.3$$

Figure 18 : Motif « Ln₄(μ₃-OH)₂ » issu de la référence⁴⁸ et distances entre ions terres rares adjacents.

Ce motif a été isolé pour la première fois⁵⁵ par dégradation thermique du composé Y(acac)₃.3H₂O (acac = acetylacetonate). Le complexe est caractérisé par un agencement en losange des terres rares (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Y) qui sont reliées les unes aux autres par des groupements μ₃-OH. Ce complexe est stabilisé par des ligands qui englobent l'entité (Figure 18). La charge s'élève à +X. Il a depuis été isolé assez couramment avec des

polyazols⁵⁶ ou des carboxylates⁴⁸. Ces composés présentent des propriétés de molécule aimant intéressantes.

2.2.4. Motif pentanucléaire Ln₅

Motif pentanucléaire pyramide à base carrée « Ln₅(μ₄-OH)(μ₃-OH)₄ »

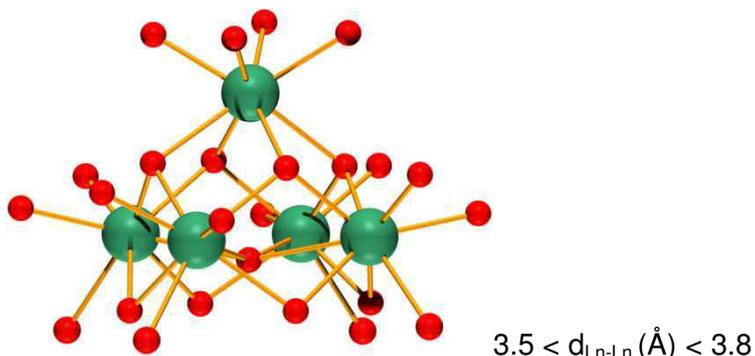


Figure 19 : Motif « Ln₅(μ₄-OH)(μ₃-OH)₄ » issu de la référence⁵⁷ et distances entre ions terres rares adjacents.

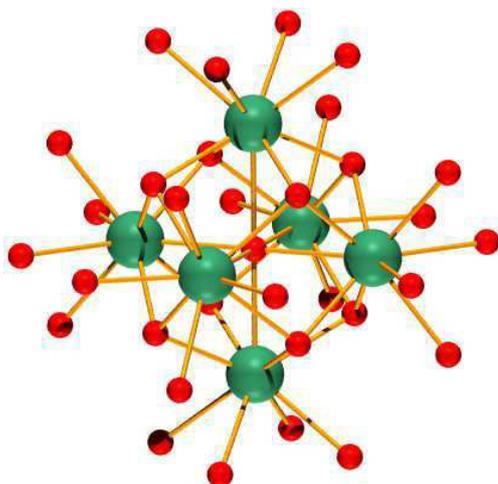
Les terres rares forment une pyramide à base carrée. Chacune des faces est coiffée par un μ₃-OH tandis que la base est centrée sur un μ₄-OH. Ce complexe (Ln = Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb et Y) est exclusivement isolé à partir d'un β-dicéto, le dibenzoylmethanide⁵⁷⁻⁵⁹ ou d'un ligand plus étendu de la même famille^{60, 61}. Ce complexe est chargé +X et peut donc accueillir jusqu'à 10 ligands périphériques qui sont particulièrement protecteurs vis-à-vis du milieu. Ce motif peut également être construit à partir de 4 ligands acides aminés et 6 ligands β-dicétones⁶². Les complexes à base de Dy³⁺ présentent les propriétés de SMM en dessous de 10K. Des tests de catalyse pour l'oxydation des aldéhydes ont été réalisés sur le complexe à base d'ions Y³⁺. Celui à partir d'ions Eu³⁺ montre la luminescence typique de l'euprimum dans le visible. Ceux à base d'ions Nd³⁺, Er³⁺ et Yb³⁺ sont luminescents dans l'infrarouge avec de bons rendements quantiques (3.07%, 0.61% pour Nd et Yb). Le composé à base d'ions Tb³⁺ n'est pas luminescent.

2.2.5. Motifs hexanucléaires Ln₆

Motif hexanucléaire octaédrique « Ln₆(μ₆-O)(μ₃-OH)₈ »

Ce motif, objet central de nos travaux, sera étudié en détail dans les sections suivantes. Toutefois, il nous semblait important de le mentionner dans cette revue afin de mieux appréhender les motifs polynucléaires de plus haute nucléarité. L'intérêt que nous portons pour ce type de complexes provient de la géométrie bien définie du motif octaédrique, de sa nature purement inorganique et des distances entre ions terres rares

particulièrement courtes. Il présente plusieurs avantages en tant que précurseur pour la synthèse de matériaux ultérieurs : la géométrie du motif qui en fait un bloc moléculaire adapté pour la construction de réseaux tridimensionnels et le fait qu'il ne soit pas stabilisé par des ligands organiques permet a priori d'envisager que la composition de la sphère de coordination des terres rares puisse être modifiée. Enfin, la proximité spatiale entre les terres rares présente un fort intérêt fondamental pour l'étude des interactions en luminescence.

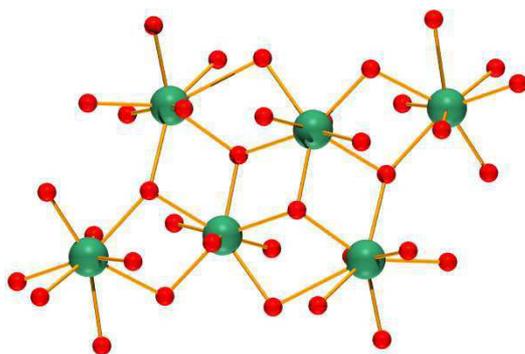


$$3.4 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{Å}) < 3.6$$

Figure 20 : Motif « $\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8$ » issu de la référence⁹ et distances entre ions terres rares adjacents.

Ce motif peut être vu comme deux unités pentanucléaires fusionnées par leur base, le $\mu_4\text{-OH}$ devient alors $\mu_6\text{-O}$ (Figure 20). Les distances entre terres rares adjacentes sont néanmoins plus courtes. La charge de ce cœur octaédrique est +VIII. Aucun ligand organique n'est admis dans la sphère de coordination des terres rares ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ et Y), seules des molécules d'eau et des contre anions (NO_3^- , ClO_4^-). On retrouve ces contre anions (NO_3^- , ClO_4^- , I^-) en tant que molécule de cristallisation pour compléter la charge. Le rôle du $\mu_6\text{-O}$ sera discuté par la suite (chapitre 3) mais il semble qu'il joue le rôle de template pour la construction du cœur polynucléaire.

Motif hexanucléaire conformation chaise « $\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_4$ »



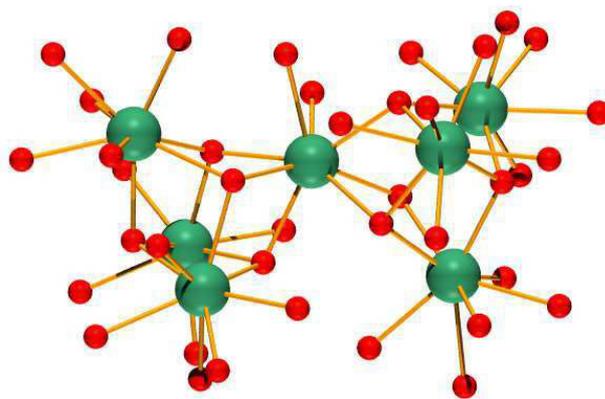
$$3.7 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{Å}) < 3.8$$

Figure 21 : Motif « $\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_4$ » issu de la référence⁶³ et distances entre ions terres rares adjacents.

Les terres rares sont agencées en conformation chaise par analogie avec le cyclohexane (Figure 21). Cette unité peut être reconstruite à partir du motif tétranucléaire losange « $\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_2$ » et deux sous unités trinuécléaires triangle « $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-OH})$ ». Ce complexe polynucléaire est rare, il n'a été isolé qu'une seule fois ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$)⁶³ en association avec de l'acide téréphtalique pour compenser la charge de +XIV et former un polymère de coordination poreux. Malgré son originalité, nous avons décidé de le présenter en raison des nombreuses propriétés qui lui ont été associées. Les auteurs rapportent des canaux poreux selon [010] pouvant accueillir des molécules d'eau ainsi que des propriétés de luminescence en up-conversion pour le composé à base d'Y dopé Er-Yb. D'après les auteurs, les propriétés optiques ont pu être observées grâce à l'existence du cœur polynucléaire qui impose une proximité spatiale entre les métaux.

2.2.6. Motif heptanucléaire Ln_7

Motif heptanucléaire double cubane « $\text{Ln}_7(\mu_3\text{-OH})_8$ »



$$3.6 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{\AA}) < 3.8$$

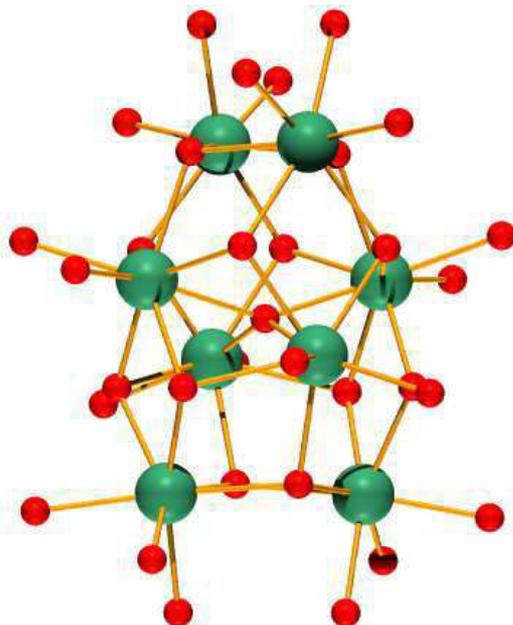
Figure 22 : Motif « $\text{Ln}_7(\mu_3\text{-OH})_8$ » issu de la référence⁶⁴ et distances entre ions terres rares adjacents.

Ce complexe polynucléaire a été caractérisé au sein de matériaux étendus construits à partir d'acide carboxylique⁶⁴ (acide 1,4 naphthalenedicarboxylique) ou dérivé⁶⁵ (acide 4-pyridin-4-ylbenzoïque) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ et Y). Il peut être vu simplement par la mutualisation d'un sommet appartenant à deux motifs de type cubane (Figure 22). L'ensemble est chargé 13 fois positivement. Les auteurs décrivent de faibles couplages antiferromagnétiques pour les ions Dy^{3+} et Gd^{3+} . Le composé à base d' Yb^{3+} quant à lui ne présente aucun couplage magnétique mais sa structure présente de petites cavités.

2.2.7. Motif octanucléaire Ln_8

Motif octanucléaire « $\text{Ln}_8(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_{12}$ »

Ce motif est obtenu exclusivement à partir d'un β -dicétone, le tetramethylheptanedione ($\text{Ln} = \text{Eu}^{66, 67}, \text{Tb}, \text{Y}^{67}, \text{Er}^{68}$). Le cœur est formé par la combinaison de deux cubanes fortement distordus et reliés par le $\mu_4\text{-O}$ qui tient le rôle de centre d'inversion local. La charge s'élève à +X.



$$3.4 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{\AA}) < 3.8$$

Figure 23 : Motif « $\text{Ln}_8(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_{12}$ » issu de la référence⁶⁷ et distances entre ions terres rares adjacents.

Une étude fine de luminescence à l'état solide a été réalisée sur les complexes à base d'ions Tb^{3+} et Eu^{3+} . Elle met en évidence des spectres d'émission dans le visible particulièrement intéressant car les transitions sont éclatées en plusieurs sous-composantes. Dans une partie de la discussion, les auteurs font une corrélation entre le splitting des raies de luminescence et le groupe de symétrie local des ions terres rares.

2.2.8. Motif nonanucléaires Ln_9

Motif nonanucléaire sablier « $\text{Ln}_9(\mu_4\text{-O})(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_8$ »

Ce motif nonanucléaire peut être représenté par l'assemblage de deux unités pentanucléaires dont les sommets ont été fusionnés. Ce complexe ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ et Y) a été isolé à partir de β -dicétone, initialement avec acac et des carbonyles de métaux de transition comme contre anion⁶⁹⁻⁷¹, puis avec des sels plus usuels^{67, 72, 73}. Les études montrent que le ligand acac peut être remplacé par des dérivés fonctionnalisés^{74, 75}. Ce cœur est chargé +XVI.

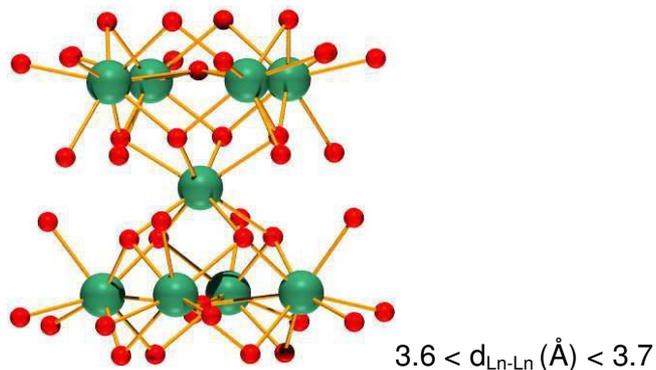


Figure 24 : Motif « $Ln_9(\mu_4-O)(\mu_4-OH)(\mu_3-OH)_8$ » issu de la référence⁷³ et distances entre ions terres rares adjacents.

L'association de ce complexe avec les ligands β -dicétones permet d'observer des propriétés de luminescence tout à fait remarquables dans le visible, comme dans le proche infra-rouge ($Ln = Yb$). Une base de données assez fournie pour l'ion Eu^{3+} en présence de différents ligands est disponible. Les spectres enregistrés montrent un éclatement des niveaux énergétiques très affectés par le champ de ligand, ce qui indique que les ions sont en symétrie basse. Les auteurs rapportent également la première étude spectroscopique et structurale particulièrement intéressante sur des complexes hétéro-nonanucléaires $[Y_{9-x}Eu_x]$. Cette étude montre que la terre rare de plus fort rayon ionique occupe préférentiellement le site central du sablier⁷³. En termes de magnétisme, les composés à base de Dy^{3+} et Gd^{3+} présentent un couplage antiferromagnétique et de faibles propriétés de molécule aimant.

2.2.9. Motif dodécanucléaire Ln_{12}

Motif dodécanucléaire cubique « $Ln_{12}(\mu_3-OH)_{16}$ »

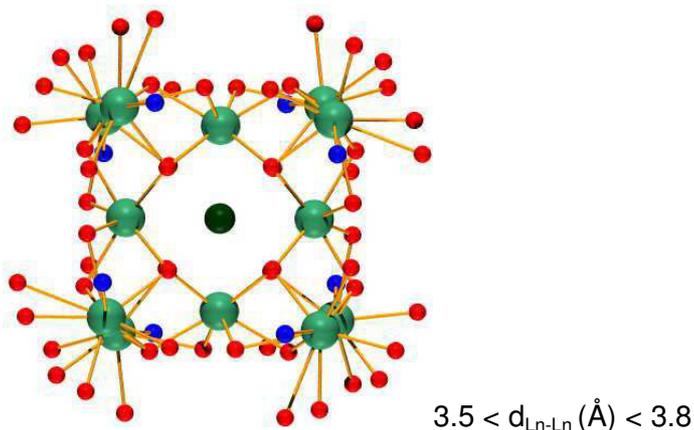


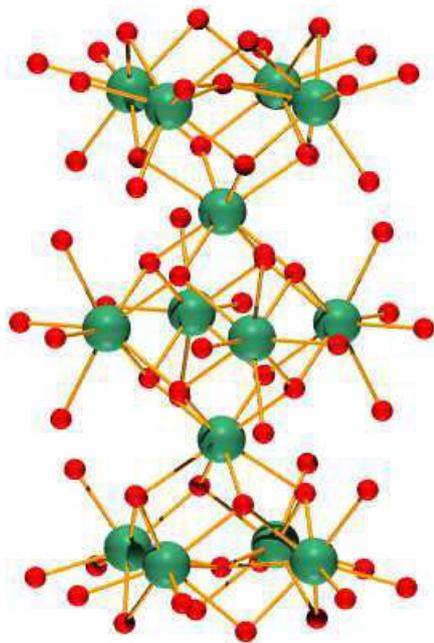
Figure 25 : « $Ln_{12}(\mu_3-OH)_{16}$ » issu de la référence⁷⁶ et distances entre ions terres rares adjacents.

L'existence de ce cœur polynucléaire réside dans la cyclisation de 4 motifs cubanes par mutualisation de 2 sommets de chacun d'entre eux. Des ions iodures sont encapsulés à l'intérieur de la cavité et assurent la stabilité du motif (Figure 25). La charge est +XX. Les complexes isolés (Nd , Dy , Er) ont été synthétisés en présence d'acides aminés (tyrosine^{14, 76}

et EDTA^{14, 77}). Aucune propriété n'est décrite. Toutefois, le composé à base d'EDTA (Ln = Nd) est un exemple rare vis-à-vis de la nature de ligand et de la nucléarité reportée. En effet, pour rappel, la force relative de coordination du ligand conduit la plupart du temps à des complexes mononucléaires (voir 2.1.2).

2.2.10. Motif tétradécanucléaire Ln₁₄

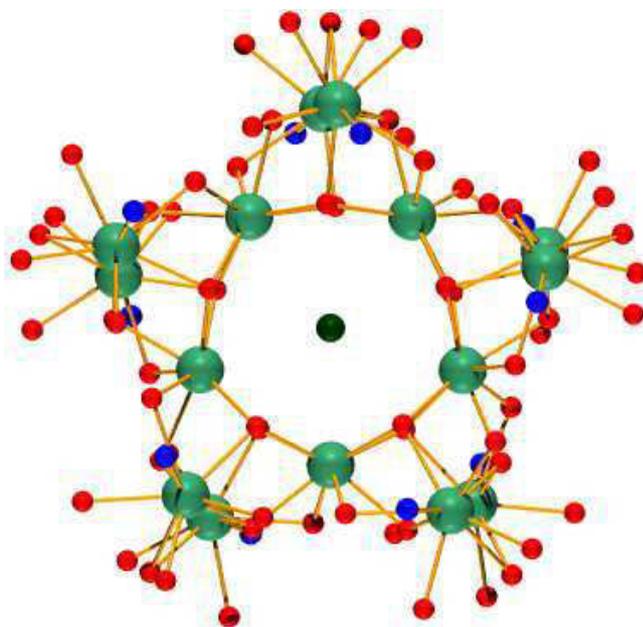
Motif tétradécanucléaire double sablier « Ln₁₄(μ₄-OH)₂(μ₃-OH)₁₆ »



$$3.5 < d_{Ln-Ln} (\text{Å}) < 3.9$$

Figure 26 : « Ln₁₄(μ₄-OH)₂(μ₃-OH)₁₆ » issu de la référence⁷⁸ et distances entre ions terres rares adjacents.

Ce complexe (Ln = Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb et Y) peut être considéré de deux manières : soit par l'assemblage de deux motifs nonanucléaires imbriqués l'un dans l'autre, soit en considérant un complexe hexanucléaire auquel deux motifs pentanucléaires sont reliés par l'intermédiaire de sommets opposés (Figure 26). Le μ₆-O n'est pas présent au centre du motif excepté pour la référence⁷⁹ où le complexe est isolé au sein d'un matériau étendu et en présence de Cu^{II}. Assez étonnamment, ce complexe a été synthétisé à partir de ligands de natures différentes : acac^{78, 80}, nitrophénolate⁸¹ ou isonicotinate⁷⁹. Les composés à base de Dy³⁺ et Tb³⁺ sont luminescents, ils montrent une bonne sensibilisation par les ligands acac. Ils présentent également un couplage antiferromagnétique à basse température et ne présentent pas de propriétés de molécule aimant.

2.2.11. Motif pentadécanucléaire Ln₁₅**Motif pentadécanucléaire de type roue « (μ₅-X)@Ln₁₅(μ₃-OH)₂₀ »**

$$3.6 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{Å}) < 3.8$$

Figure 27 : « (μ₅-X)@Ln₁₅(μ₃-OH)₂₀ » issu de la référence⁷⁸ et distances entre ions terres rares adjacents.

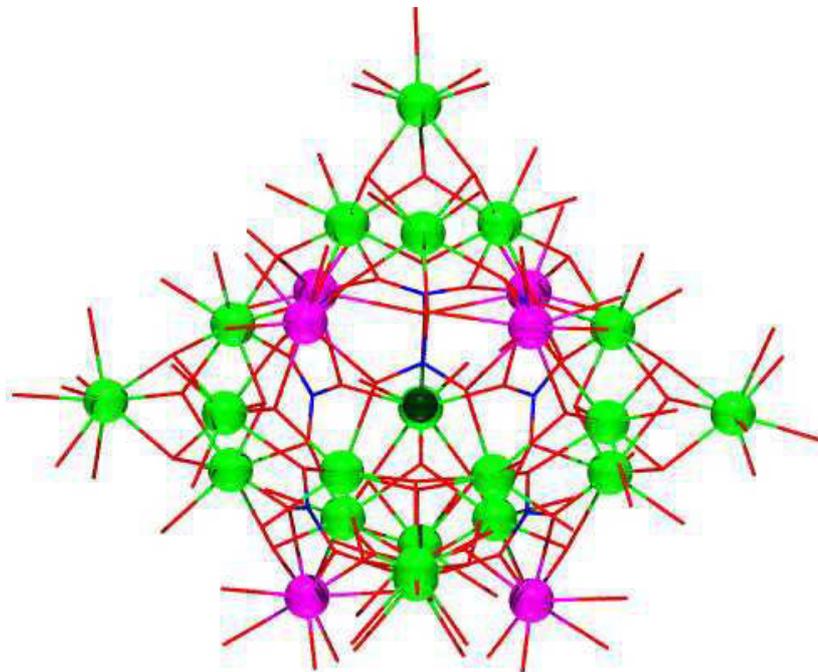
Ce motif est construit sur la base de 5 cubanes partageant chacun deux sommets. L'ensemble forme une roue (Figure 27). Ce complexe (Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy et Y) est stabilisé d'une part par des ligands acides aminés⁷⁶ associés éventuellement à un β-dicétone, le dibenzoylmethanide⁸² et d'autre part, par des anions halogènes (X = Cl⁻, Br⁻), qui servent de template au cœur de la roue. Ce complexe présente une charge élevée de +XXIV.

Les composés fonctionnalisés à base d'ions Tb³⁺ ou Eu³⁺ de la référence⁸² présentent un effet d'antenne, leur rendement quantique est peu élevé : 3 et 11% respectivement, cependant les auteurs proposent une application en tant que sonde intra-cellulaire.

2.2.12. Motif isocahexanucléaire Ln₂₆**Motif isocahexanucléaire « X@Ln₂₆(μ₃-OH)₂₀(μ₃-O)₆(A)₉ »**

Ce motif est certainement le plus difficile à décrire structuralement parlant. Il est constitué de 5 motifs cubanes (en vert sur la Figure 28) reliés entre eux par des ponts *nitrate* (A = NO₃⁻)⁸³ ou *carbonate* (A = CO₃²⁻)⁸⁴ et où des terres rares seules s'intercalent (en rose sur la Figure 28). Un contre anion (X = I⁻, CO₃²⁻) assure la stabilité du cœur en association avec des ligands isonicotinates périphériques. L'ensemble forme une structure tridimensionnelle étendue (Ln = Gd, Dy). Il est intéressant de noter que la coordination des

terres rares est différente selon le cubane considéré. Les propriétés liées aux terres rares ne sont discutées dans aucune des deux publications.



$$3.7 < d_{\text{Ln-Ln}} (\text{Å}) < 3.9$$

Figure 28 : « $X@Ln_{26}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_3\text{-O})_6(A)_9$ » issu de la référence⁸³ et distances entre ions terres rares adjacents. Pour plus de clarté, les Ln^{3+} appartenant aux motifs cubanes sont en vert, les autres en rose. Les hétéro-atomes O et N ont été dessinés en mode *stick*.

2.2.13. Motif hexacontanucléaire Ln_{60}

Motif hexacontanucléaire cage sodalite « $\text{Ln}_{60}(\mu_6\text{-CO}_3)_8(\mu_3\text{-OH})_{96}(\mu_2\text{-O})_2$ »

Ce motif, présentant la plus haute nucléarité dans toute la littérature, emprunte son nom à la catégorie des matériaux zéolitiques à partir de laquelle la structure cristalline est décrite sur la base d'octaèdres doublement tronqués : les cages sodalites ou cages β 85, 86. Ce complexe ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$ et Y) est donc caractérisé par la concaténation de 24 motifs cubanes qui occupent les sommets du polyèdre tronqué. Les faces hexagonales et cubiques sont formées par des motifs Ln_{18} et Ln_{12} respectivement (Figure 29). Ce complexe a été isolé en présence d'un acide aminé, la L-thréonine qui a l'avantage d'être chiral. Les auteurs ne décrivent pourtant aucune application en catalyse, mais une mesure magnétique montre que le composé à base d' Er^{3+} admet un couplage antiferromagnétique à basse température.

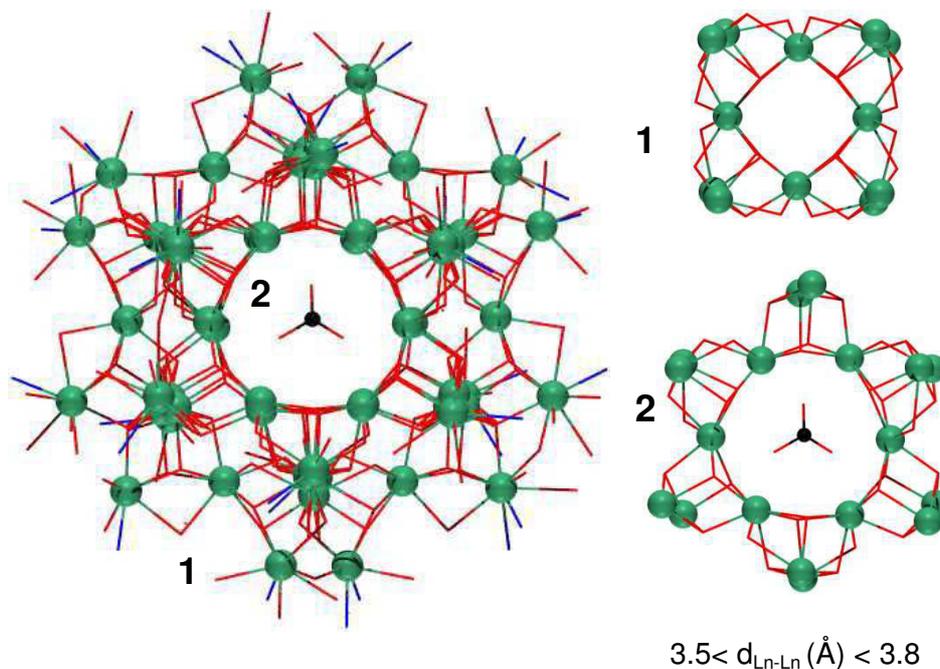


Figure 29 : « $\text{Ln}_{60}(\mu_6\text{-CO}_3)_8(\mu_3\text{-OH})_{96}(\mu_2\text{-O})_2$ » issu de la référence⁸⁷ et distances entre ions terres rares adjacents. *Droite* : représentation de l'agencement des motifs cubanes en entités Ln_{12} (*haut*) et Ln_{15} (*bas*). Les hétéro-atomes O et N ont été dessinés en mode *stick*.

Ce dernier exemple unique en son genre illustre bien la faculté des terres rares à construire des « super-ensembles » à partir de briques de construction élémentaires.

2.2.14. Bilan de la revue bibliographique

- Les complexes polynucléaires sont observés soit au sein de matériaux étendus soit comme molécules isolées. Dans le cas des matériaux étendus, la géométrie des polyèdres formés par les terres rares, permet d'induire des directions de coordination privilégiées qui conduisent à des composés à charpente ouverte. Dans le cas des molécules isolées, le cœur polynucléaire condensé est englobé par des ligands qui jouent tout aussi bien le rôle de protection et de stabilisation que d'agents assurant l'interaction avec les milieux solvants. A ce titre, il est intéressant de mentionner que la majorité des rares études de stabilité, structure ou luminescence en solution ont été conduites sur des complexes polynucléaires (Ln_5 ⁶⁷, Ln_8 ⁶⁷, Ln_9 ^{67, 75}, Ln_{15} ⁸²) construits à partir de β -dicétones. Seuls deux autres exemples sont référencés et ont été réalisés sur les complexes Ln_4 ⁴² et Ln_{15} ⁷⁶ associés à des acides aminés.

- En termes de propriétés magnétiques, peu de conclusions peuvent être tirées car une corrélation raisonnant uniquement sur le type de motif est difficile à réaliser. Les principaux travaux s'attachent à caractériser les dérivés à base d'ions Gd^{3+} (pas de couplage spin-orbite, interaction aisément modélisable) et Dy^{3+} dont la grande anisotropie en fait un atout pour les études sur les molécules aimant. De faibles interactions magnétiques sont

généralement observées entre les terres rares au sein des polynucléaires. En termes de magnétisme dynamique, les propriétés de chaîne ou molécule aimant sont principalement d'origine dipolaire. Ces propriétés sont difficilement rationalisables car celles-ci dépendent principalement de la géométrie de l'environnement électrostatique de l'ion⁸⁸⁻⁹⁰.

- Malgré le nombre important de vibreurs C-H, N-H apportés par les ligands et particulièrement OH par le motif de cœur de bonne propriétés optiques de luminescence sont reportées que ce soit dans le visible ou l'infrarouge proche. Les distances entre centres métalliques semblent favorables aux interactions entre terres rares (*cf* hexanucléaire conformation chaise 2.2.5). Cependant, peu d'études de systèmes hétéro-polynucléaires ont été réalisées. Il est pourtant primordial d'approfondir l'investigation de ce type de solutions solides afin d'obtenir à terme des dispositifs moins onéreux et plus performants.

Les complexes polynucléaires qui ont été décrit s'accommodent de ligands périphériques qui stabilisent l'assemblage. En général, ces ligands terminaux sont non échangeables, on observe la dégradation du polynucléaire de terre rare. Toutefois, quelques exemples existent pour les métaux de transition.

2.3. Réactivité – assemblage modulaire

L'assemblage modulaire fait référence à une méthode de synthèse consistant à assembler des éléments préfabriqués. Cette chimie avec l'approche de blocs de construction est héritée du magnétisme moléculaire^{91, 92}. L'idée sous jacente est de considérer non plus des ions métalliques isolés mais des molécules voire des complexes polycationiques préalablement assemblés. L'échange des ligands monotopiques terminaux par des ligands polytopiques conduit à la construction d'édifices cristallins dont la topologie est conditionné par la géométrie des complexes polymétalliques et par la stœchiométrie entre les espèces réactives (Figure 30).

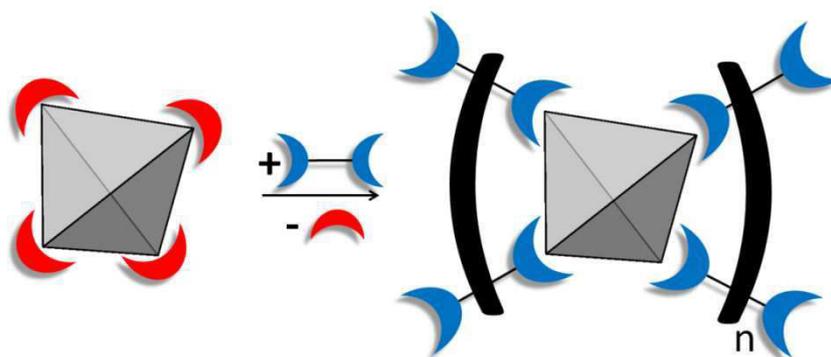


Figure 30 : Schéma représentant le principe de l'assemblage modulaire dans le cas d'un bloc de construction tétraédrique et de ligands ditopiques linéaires.

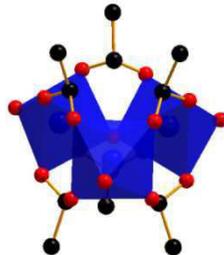
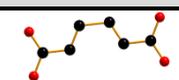
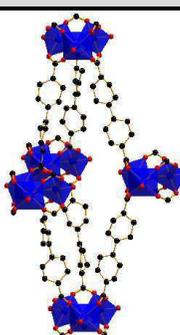
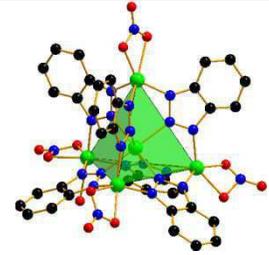
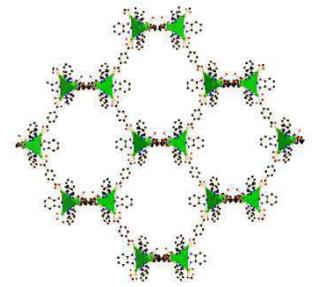
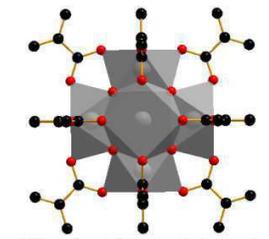
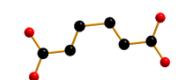
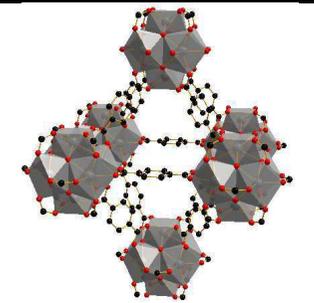
Cette stratégie nécessite trois choses : d'abord une solubilité convenable du complexe dans des solvants pouvant jouer le rôle de milieu réactionnel, d'autre part sa stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse⁹³ notamment à des températures supérieures à 80°C et enfin la conservation du cœur polynucléaire lors de la métathèse.

Il faut dorénavant compter sur l'émergence de cette méthode de synthèse dans le domaine des polymères de coordination, qui était auparavant basé essentiellement sur la conception du ligand susceptible de conduire à la topologie désirée^{94, 95}.

Le Tableau 8 regroupe les rares matériaux construits en appliquant le principe d'assemblage modulaire. Ce dernier conduit préférentiellement à des matériaux à charpentes ouvertes. L'assemblage est réalisé dans des conditions plus douces (température et pression) que celles généralement utilisés pour synthétiser ce type de matériaux. Toutefois, la méthode a ses limites : ce mode de synthèse conduit la plupart du temps à des cristallites de petite taille. Du fait du nombre important de complexes pré-assemblés existants en solution, le large degré de sursaturation des espèces formées engendrent une nucléation continue au détriment de la croissance cristalline. Les techniques de synthèses plus conventionnelles autorisent la formation continue des complexes polymétalliques selon une cinétique liée, en général, aux conditions de pH, ce qui conduit à une cinétique de polymérisation favorable à la croissance de cristaux.

Cette particularité devient gênante pour l'étape cruciale de résolution structurale. Dans le cas où les matériaux synthétisés par assemblage modulaire sont isomorphes à des matériaux dont la structure est connue, cette difficulté est contournée en effectuant un affinement Rietveld sur la base de la structure type^{96, 97}. Dans ce contexte, l'obstacle se « simplifie » donc principalement à l'acquisition de diagrammes de diffraction de qualité suffisante (données synchrotron, diffractomètres avec sources haute puissance) pour effectuer l'affinement. La difficulté est tout autre lorsque la structure cristalline est nouvelle. La résolution implique des techniques de caractérisation plus lourdes (diffraction électronique, simulation et résolution sur poudre) en association avec des techniques tout aussi complexes afin de s'assurer de l'intégrité du complexe dans le matériau final (EXAFS, RMN du solide, diffusion...). L'acquisition, la compréhension et l'utilisation des données reste un challenge de haut niveau pour ce type de composés comme en témoigne la qualité des revues dans lesquels ces travaux sont reportés.

Nous remarquerons que dans le Tableau 8, aucun polymère de coordination à base de terres rares n'est présent, la brique métallique des ces composés est exclusivement formée par des éléments de transition.

Précurseur	Stabilité du complexe	Ligand	Assemblage	Résolution structurale	Structure	Réf.
 <p>$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Ac})_6]$ Ac = acetate</p>	EXAFS en solution et solide	Fum  BDC  NDC  BPDC 	Voie Hydrothermale H ₂ O 110°C	Données poudre Simulation	 <p>MIL-88 (A,B,C,D)</p>	98- 100
 <p>$[\text{Zn}_5(\text{BTZ})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$ BTZ = benzotriazolate</p>	ESI-MS (DMA 85°C)	BDC  NH ₂ BDC  BPDC 	Voie solvothermale DMA 85°C	Monocrystal		101
 <p>$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{Mc})_{12}]$ Mc = methacrylate</p>	EXAFS RMN (HMBC : séquence de corrélation entre atomes non voisins)	Fum  BDC 	Voie solvothermale DMF 20°C	Affinement Rietveld UiO-66 (Zr)	 <p>UiO-66 (Zr)</p>	96

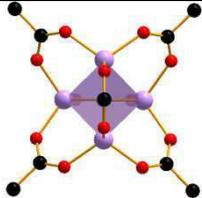
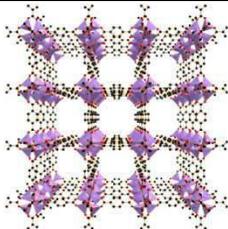
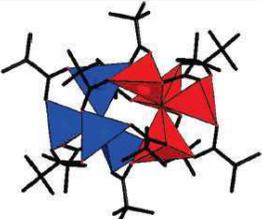
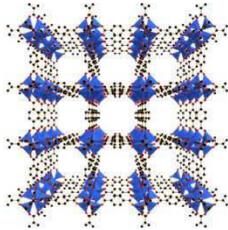
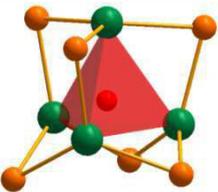
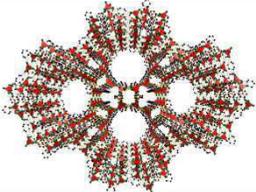
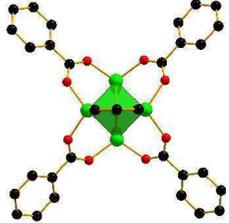
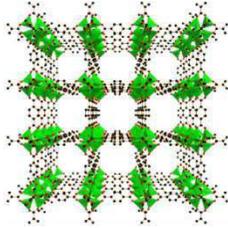
 $[Be_4O(Ac)_6]$ Ac = acetate	-	BDC		Mise en présence lente DEF 100°C	Affinement Rietveld MOF-5 (Zn)	 MOF-5 (Be)	97
 $[Co_8(O)_2(Piv)_{12}]$ Piv = pivalate	Dissociation en présence de ligand	BDC		Mise en présence lente DEF 100°C	Affinement Rietveld MOF-5 (Zn)	 MOF-5 (Co)	97
 $[Cu_4OCl_6]$	UV-Vis	DABCO		Mise en présence directe MeOH 20°C	Monocristal	 MFU-5	102
 $[Zn_4O(BZA)_6]$ BZA = benzoate	DLS Diffraction de neutrons aux petits angles	BDC		Mise en présence directe DMF 20°C	Diffraction électronique (TEM)	 MOF-5 (Zn)	103

Tableau 8 : Réactifs et conditions de synthèse pour l'assemblage modulaire de polymères de coordination. *Fum* = acide butène-dicarboxylique, *BDC* = acide benzène-1,4-dicarboxylique, *NDC* = acide 2,6-naphtalenedicarboxylique, *BPDC* = acide 4,4'-biphényldicarboxylique, *NH₂BDC* = acide 2-aminoterephthalate, *DABCO* = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane.

Références

1. S. A. Cotton and J. M. Harrowfield, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
2. U. K. Frolova, V. N. Kumok and V. V. Serebrennikov, *Khim. i Khim. Tekhnol*, 1966, **9**, 176.
3. J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1980, **27**, 1047-1050.
4. J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1983, **30**, 131-133.
5. J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1987, **34**, 861-864.
6. G. W. Beall, W. O. Milligan, D. R. Dillin, R. J. Williams and J. J. McCoy, *Acta Crystallographica Section B*, 1976, **32**, 2227-2229.
7. A. E. Martell and R. M. Smith, in *Critical Stability Constants - New York*, 1976, **4**.
8. R. Wang, H. Liu, M. D. Carducci, T. Jin, C. Zheng and Z. Zheng, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 2743-2750.
9. G. Giester, Z. Zak and P. Unfried, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **481**, 116-128.
10. N. Mahé, O. Guillou, C. Daiguebonne, Y. Gérault, A. Caneschi, C. Sangregorio, J. Y. Chane-Ching, P. E. Car and T. Roisnel, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 7743-7750.
11. F. Gándara, J. Perles, N. Snejko, M. Iglesias, B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla and M. Á. Monge, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 7998-8001.
12. K.-H. Lee and S.-H. Byeon, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **2009**, 929-936.
13. F. Geng, H. Xin, Y. Matsushita, R. Ma, M. Tanaka, F. Izumi, N. Iyi and T. Sasaki, *Chemistry – A European Journal*, 2008, **14**, 9255-9260.
14. Z. Zheng, *Chemical Communications*, 2001, 2521-2529.
15. E. J. Wheelwright, F. H. Spedding and G. Schwarzenbach, *Journal of the American Chemical Society*, 1953, **75**, 4196-4201.
16. G. R. Choppin and P. J. Wong, in *Coordination Chemistry: A Century of Progress G. B. Kauffman*, ACS Symposium Series 565, Washington, DC, 1994, 346.
17. V. Alexander, *Chemical Reviews*, 1995, **95**, 273-342.
18. X. Xu, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2000, **102**, 287-303.
19. N. Sahin, C. C. Akoh and A. Karaali, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, **53**, 5779-5783.
20. A. D. McNaught and A. Wilkinson, in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed*, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997.
21. M. T. Pope and A. Müller, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991, **30**, 34-48.
22. D.-L. Long, E. Burkholder and L. Cronin, *Chemical Society Reviews*, 2007, **36**, 105-121.
23. P. C. Burns, K.-A. Kubatko, G. Sigmon, B. J. Fryer, J. E. Gagnon, M. R. Antonio and L. Soderholm, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 2135-2139.
24. K. E. Knope, R. E. Wilson, M. Vasiliu, D. A. Dixon and L. Soderholm, *Inorganic Chemistry*, 2013, **50**, 9696-9704.
25. C. Falaise, C. Volkringer, J.-F. Vigier, A. Beaurain, P. Roussel, P. Rabu and T. Loiseau, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 15678-15681.
26. L. M. Mokry, N. S. Dean and C. J. Carrano, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1996, **35**, 1497-1498.
27. J. Hamacek, M. Borkovec and C. Piguet, *Dalton Transactions*, 2006, 1473-1490.
28. J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 1048-1077.
29. J.-G. Kang, S.-K. Yoon, Y. Sohn, J.-G. Kim, Y.-D. Kim and I.-H. Suh, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999, 1467-1474.
30. W. J. Evans, G. W. Rabe and J. W. Ziller, *Inorganic Chemistry*, 1994, **33**, 3072-3078.

31. A. Hosoi, Y. Yukawa, S. Igarashi, S. J. Teat, O. Roubeau, M. Evangelisti, E. Cremades, E. Ruiz, L. A. Barrios and G. Aromí, *Chemistry – A European Journal*, 2011, **17**, 8264-8268.
32. H. He, X. Zhu, A. Hou, J. Guo, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, K.-F. Li and K.-W. Cheah, *Dalton Transactions*, 2004, 4064-4073.
33. D.-Y. Wei, Y.-Q. Zheng and J.-L. Lin, *Z. Naturforsch., Teil B* 2002, **57**, 625.
34. J. P. R. de Villiers and J. C. A. Boeyens, *Acta Crystallographica Section B*, 1971, **27**, 692-702.
35. H. He, D. Yuan, H. Ma, D. Sun, G. Zhang and H.-C. Zhou, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 7605-7607.
36. X. Yi, K. Bernot, F. Pointillart, G. Poneti, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou and R. Sessoli, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **18**, 11379-11387.
37. M. Paluch, K. Slepokura, T. Lis and J. Lisowski, *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14**, 92-95.
38. J.-P. Costes, F. Dahan and F. Nicodeme, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 5285-5287.
39. M. J. Kobyłka, K. Slepokura, M. Acebron Rodicio, M. Paluch and J. Lisowski, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 12893-12903.
40. K.-L. Wong, Y.-M. Zhu, Y.-Y. Yang, G.-L. Law, H.-H. Fan, P. A. Tanner and W.-T. Wong, *Inorganic Chemistry Communications*, 2009, **12**, 52-54.
41. W. J. Evans and M. S. Sollberger, *Inorganic Chemistry*, 1988, **27**, 4417-4423.
42. B.-Q. Ma, D.-S. Zhang, S. Gao, T.-Z. Jin, C.-H. Yan and G.-X. Xu, *Angewandte Chemie*, 2000, **112**, 3790-3792.
43. H. Zhang, H. Yu, J. Ren and X. Qu, *Biophysical Journal*, 2006, **90**, 3203-3207.
44. B.-Q. Ma, D.-S. Zhang, S. Gao, T.-Z. Jin and C.-H. Yan, *New Journal of Chemistry*, 2000, **24**, 251-252.
45. R. Wang, T. Jin and Z. Zheng, *Acta Chim. Sinica*, 2000, **58**, 1481-1492.
46. Y. Gao, G.-F. Xu, L. Zhao, J. Tang and Z. Liu, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 11495-11497.
47. X.-J. Kong, L.-S. Long, L.-S. Zheng, R. Wang and Z. Zheng, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 3268-3273.
48. G. Abbas, Y. Lan, G. E. Kostakis, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 8067-8072.
49. X. Yi, K. Bernot, G. Calvez, C. Daiguebonne and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 5879-5885.
50. D. Savard, P.-H. Lin, T. J. Burchell, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, R. Cleì rac and M. Murugesu, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 11748-11754.
51. V. Baskar and P. W. Roesky, *Dalton Transactions*, 2006, 676-679.
52. P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk and J. G. MacLellan, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 12169-12179.
53. C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, X. Hao and D.-B. Zhu, *Crystal Growth & Design*, 2012, **12**, 2948-2954.
54. T. Kajiwara, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita and N. Iki, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 4880-4882.
55. E. H. Barash, P. S. Coan, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib and K. G. Caulton, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 497-501.
56. P.-H. Guo, J.-L. Liu, Z.-M. Zhang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, J.-D. Leng, F.-S. Guo and M.-L. Tong, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**, 1233-1235.
57. X.-Y. Chen, X. Yang and B. J. Holliday, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 2583-2585.
58. M. T. Gamer, Y. Lan, P. W. Roesky, A. K. Powell and R. Cleì rac, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 6581-6583.
59. P. W. Roesky, G. Canseco-Melchor and A. Zulys, *Chemical Communications*, 2004, 738-739.
60. P. C. Andrews, T. Beck, B. H. Fraser, P. C. Junk, M. Massi, B. Moubaraki, K. S. Murray and M. Silberstein, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2123-2130.

61. P. C. Andrews, D. H. Brown, B. H. Fraser, N. T. Gorham, P. C. Junk, M. Massi, T. G. St Pierre, B. W. Skelton and R. C. Woodward, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 11227-11234.
62. D. T. Thielemann, A. T. Wagner, Y. Lan, C. E. Anson, M. T. Gamer, A. K. Powell and P. W. Roesky, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 14794-14800.
63. D. Weng, X. Zheng and L. Jin, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **2006**, 4184-4190.
64. X.-J. Zheng, L.-P. Jin and S. Gao, *Inorganic Chemistry*, 2004, **43**, 1600-1602.
65. W.-H. Fang, L. Cheng, L. Huang and G.-Y. Yang, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 6-8.
66. A. Babai and A.-V. Mudring, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2006, **632**, 1956-1958.
67. S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, C. Reber and D. Luneau, *Dalton Transactions*, 2009, 6809-6815.
68. J. C. A. Boeyens and J. P. R. Villiers, *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 1972, **2**, 197-211.
69. M. Volpe, G. Bombieri, D. A. Clemente, E. Foresti and M. D. Grillone, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **374**, 382-386.
70. M. Addamo, G. Bombieri, E. Foresti, M. D. Grillone and M. Volpe, *Inorganic Chemistry*, 2004, **43**, 1603-1605.
71. M. Volpe, G. Bombieri and N. Marchini, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **408-412**, 1046-1051.
72. K. Manseki, Y. Hasegawa, Y. Wada, H. Ichida, Y. Kanematsu and T. Kushida, *Journal of Luminescence*, 2007, **122-123**, 262-264.
73. F. o. Baril-Robert, S. Petit, G. Pilet, G. Chastanet, C. Reber and D. Luneau, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 10970-10976.
74. D. I. Alexandropoulos, S. Mukherjee, C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, V. Bekiari, G. Christou and T. C. Stamatatos, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 11276-11278.
75. B. Zhang, T. Xiao, C. Liu, Q. Li, Y. Zhu, M. Tang, C. Du and M. Song, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 13332-13340.
76. R. Wang, H. D. Selby, H. Liu, M. D. Carducci, T. Jin, Z. Zheng, J. W. Anthis and R. J. Staples, *Inorganic Chemistry*, 2002, **41**, 278-286.
77. Z. Zheng and R. Wang, *Comments on Inorganic Chemistry*, 2000, **22**, 1-30.
78. X.-L. Li, L.-F. He, X.-L. Feng, Y. Song, M. Hu, L.-F. Han, X.-J. Zheng, Z.-H. Zhang and S.-M. Fang, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3643-3645.
79. M.-B. Zhang, J. Zhang, S.-T. Zheng and G.-Y. Yang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 1385-1388.
80. R. Wang, D. Song and S. Wang, *Chemical Communications*, 2002, 368-369.
81. M. R. Bürgstein, M. T. Gamer and P. W. Roesky, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 5213-5218.
82. D. T. Thielemann, A. T. Wagner, E. Rösch, D. K. Kölmel, J. G. Heck, B. Rudat, M. Neumaier, C. Feldmann, U. Schepers, S. Bräse and P. W. Roesky, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 7454-7457.
83. X. Gu and D. Xue, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 3212-3216.
84. L. Huang, L. Han, W. Feng, L. Zheng, Z. Zhang, Y. Xu, Q. Chen, D. Zhu and S. Niu, *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**, 2548-2552.
85. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?db=Atlas_main&lay=fw&STC=SOD&find.
86. E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen and H. v. Bekkum, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, New York, 1991.
87. X.-J. Kong, Y. Wu, L.-S. Long, L.-S. Zheng and Z. Zheng, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 6918-6919.
88. J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chemical Science*, 2011, **2**, 2078-2085.
89. N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, A. Soncini, S. R. Batten and K. S. Murray, *Chemical Science*, 2013, **4**, 1719-1730.

90. N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat Commun*, 2013, **4**.
91. Anonymous, *Miscellanea berolinensia ad Incrementum scientiarum* Berlin 1710, **1**, 377-378.
92. J. F. Keggin and F. D. Miles, *Nature*, 1936, **137**, 577-578.
93. J.-R. Li, D. J. Timmons and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 6368-6369.
94. A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby and M. Schrader, *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **183**, 117-138.
95. J. D. Wuest, *Chemical Communications*, 2005, 5830-5837.
96. V. Guillerm, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer and G. Férey, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 767-769.
97. S. Hausdorf, F. Baitalow, T. Böhle, D. Rafaja and F. O. R. L. Mertens, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 10978-10981.
98. C. Serre, F. Millange, S. Surblé and G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 6285-6289.
99. S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange and G. Férey, *Chemical Communications*, 2006, 284-286.
100. S. Surble, F. Millange, C. Serre, G. Férey and R. I. Walton, *Chemical Communications*, 2006, 1518-1520.
101. X.-L. Wang, C. Qin, S.-X. Wu, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, S. Wang, D.-X. Zhu, Z.-M. Su and E.-B. Wang, *Angewandte Chemie*, 2009, **121**, 5395-5399.
102. Y.-Y. Liu, M. Grzywa, M. Weil and D. Volkmer, *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**, 208-217.
103. R. Nayuk, D. Zacher, R. Schweins, C. Wiktor, R. A. Fischer, G. van Tendeloo and K. Huber, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 6127-6135.

Chapitre 3 : Complexes octaédriques homo-hexanucléaires de terres rares

Ce chapitre regroupe les modes d'obtention décrits des motifs hexanucléaires octaédriques « $\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8$ ». Attention toutefois, nous n'identifierons ici que les motifs contenant le $\mu_6\text{-O}$ en son centre. D'autres motifs hexanucléaires octaédriques « $\text{M}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ » peuvent être obtenus avec des terres rares comme le Ce^{1, 2} ou des actinides (Ac = Th³, U^{4, 5}, Np⁶, Pu⁷) mais impliquent des cations de charge +IV (Figure 31). Ces complexes sont plus conventionnels et plus présents dans la littérature que les complexes auxquels nous nous sommes intéressés.

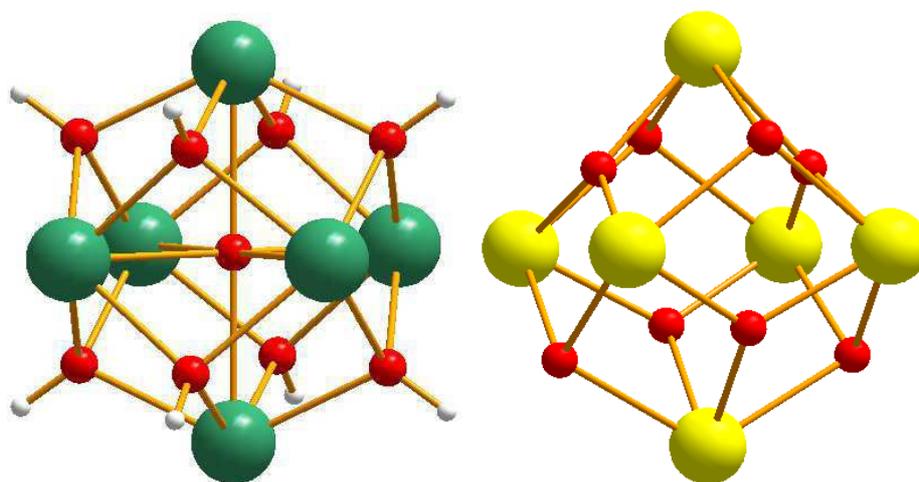


Figure 31 : Représentation des motifs « $\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8$ »⁸ (gauche) et « $\text{Ac}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ »⁵ (droite, les atomes d'hydrogène des $\mu_3\text{-OH}$ n'ont pas été localisés par diffraction des rayons X).

Les motifs « $\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8$ » exclusivement obtenus à partir de terres rares sont isolés soit au sein de matériaux étendus, soit en tant que complexes moléculaire. Nous différencierons les méthodes d'obtention « fortuites » (les auteurs n'avaient pas pour volonté d'obtenir un polynucléaire) de celles qui se sont révélées reproductibles et qui, aujourd'hui, peuvent être considérées comme de véritables stratégies de synthèses. La Figure 32 présente l'évolution en fonction du temps, du nombre de publications impliquant le motif de cœur « $\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8$ ». Il a été obtenu pour la première fois en 1994 par les collaborateurs Zák Zdirad, Peter Unfried et Gerald Giester. Parmi les 36 travaux publiés, notre groupe s'est particulièrement impliqué depuis plusieurs années dans la voie d'obtention par les contre anions nitrates, nous détaillerons les complexes obtenus sous forme de poudres et cristaux ainsi que leur caractérisations fines effectuées au laboratoire, avant et au cours des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

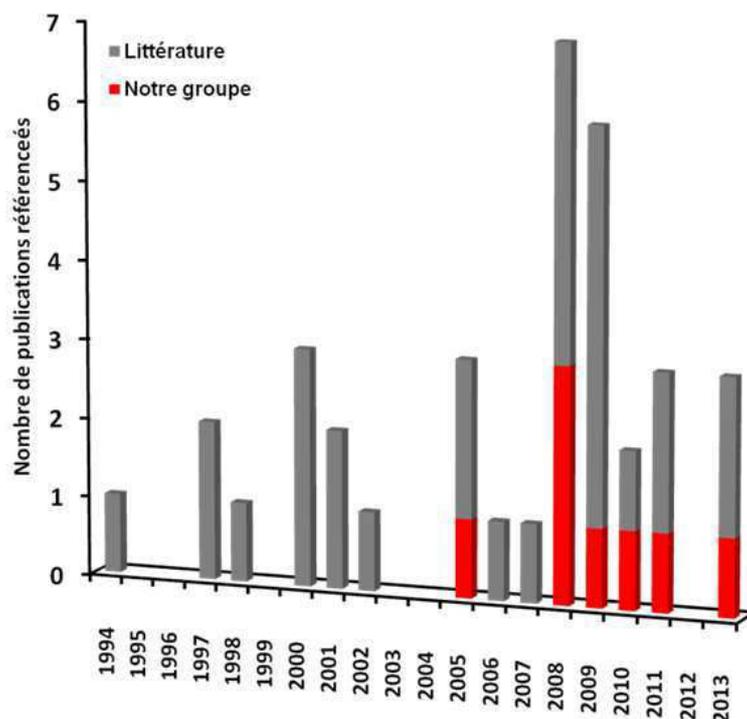
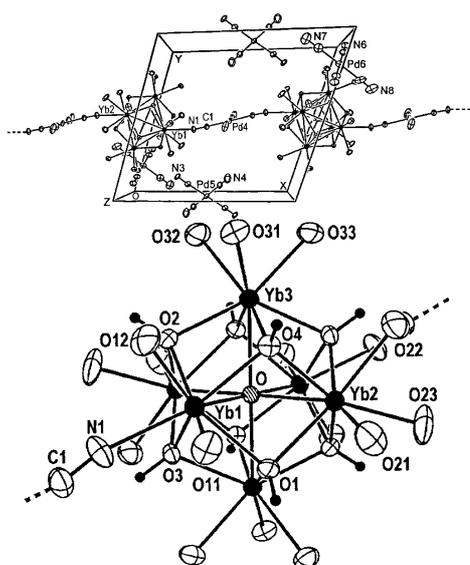
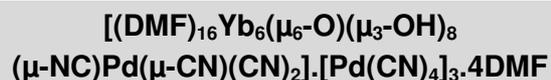


Figure 32 : Evolution du nombre de publications incluant le cœur « Ln₆(μ₆-O)(μ₃-OH)₈ » en fonction de l'année de parution.

3.1. Voies de synthèse et environnement des terres rares

3.1.1. Obtention inopinée

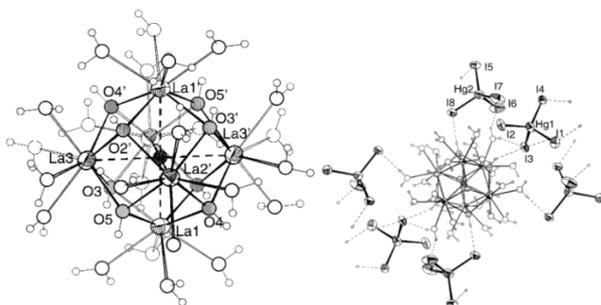
Référence ⁹



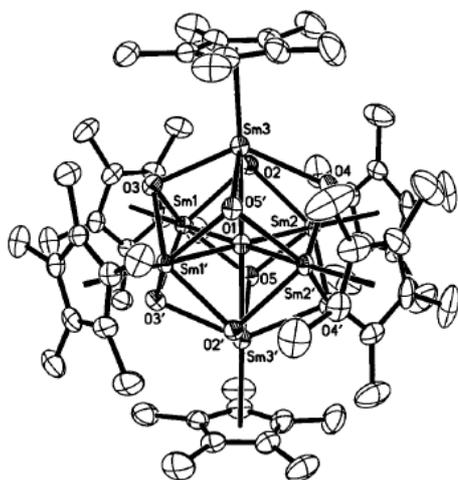
En 1998, Liu & al. décrivent l'obtention d'une chaîne d'entités hexanucléaires Yb₆ reliés entre elles par des anions Pd(CN)₄. Le complexe est obtenu en boîte sèche à partir de chlorure d'Yb^{II} et de K₂[Pd(CN)₄].H₂O dans le DMF. Au cours des 2 semaines de réaction, l'Yb^{II} est oxydé en Yb^{III}.

Yb₂ et Yb₃ complètent leurs sphères de coordination par 3 molécules de DMF. Yb₁ est coordiné par seulement 2 molécules de solvant auquel se rajoutent les azotes des fonctions cyanures des ponts Pd(CN)₄.

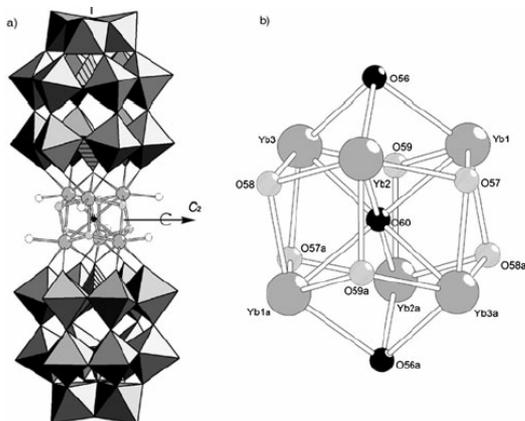
NC = 8.

Référence ¹⁰ $[\text{La}_6(\text{OH})_8(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{HgI}_4]_4$ 

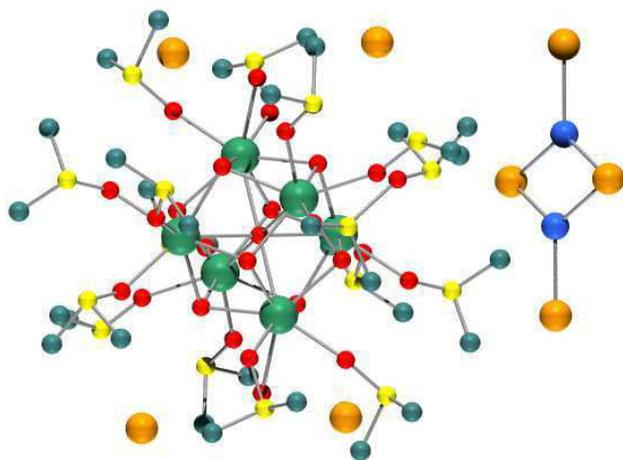
En 2000, Pickardt & al. obtiennent le premier complexe moléculaire La_6 isolé en présence de contre anions $[\text{HgI}_4]^{2-}$. De l'oxyde de lanthane est dissous de l'acide iodhydrique (HI) concentré (57 w%). HgI_2 sous forme solide est ajouté jusqu'à saturation de la solution. L'évaporation de la solution filtrée mène à l'obtention de cristaux. Ce motif hexanucléaire est récurrent dans la littérature et peut être isolé en présence d'anions ClO_4^- et I^- . **NC = 9.**

Référence ¹¹ $[\text{Cp}^*\text{Sm}]_6\text{O}_9\text{H}_6$ 

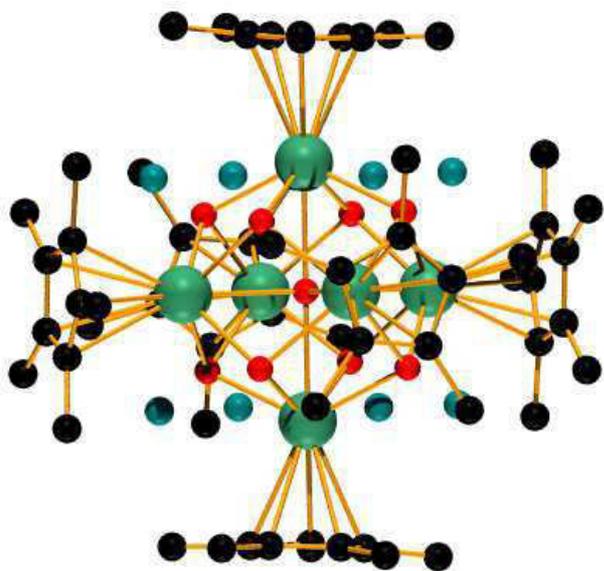
En 2001, Evans & al. obtiennent l'un des rares exemples impliquant des groupements pentaméthylcyclopentadiènes (Cp^*). Le précurseur $(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}^{\text{II}}(\text{THF})_2$ est placé dans le THF en présence de H_2O . On observe l'oxydation du Sm^{II} en Sm^{III} . Le calcul de charge au sein du complexe mène à des incohérences vis à vis des groupements hydroxo (et non oxo) coiffant les faces triangulaires. Nous l'avons néanmoins intégré à cette bibliographie car il présente un groupement central $\mu_6\text{-O}$. **NC = 10.**

Référence ¹² $[\text{Yb}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$
 $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]_2$ 

En 2005, Fang & al. publient cette entité hexanucléaire supportée par deux POMs de type Wells-Dawson. Ils tentent de les dégrader par catalyse basique à 80°C en présence de nitrate d'ytterbium dans l'eau. Les cristaux sont obtenus sous la forme d'un sel mixte de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ et NH_4^+ . Chaque Yb^{3+} complète sa sphère de coordination par un oxo et deux hydroxo terminaux des POMs. **NC = 8.**

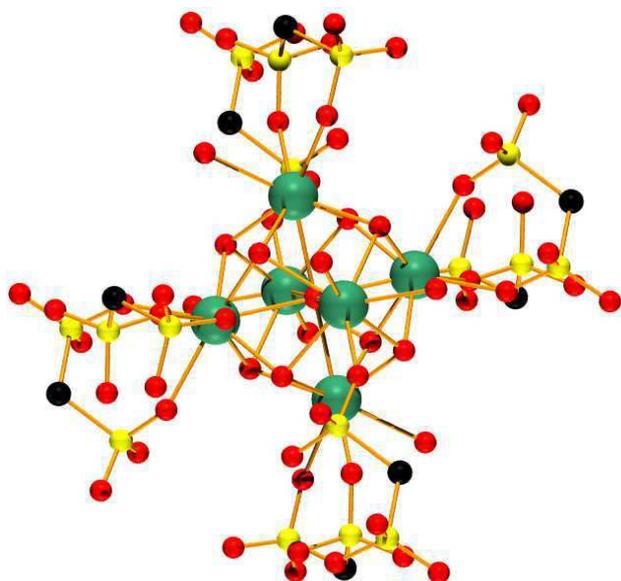
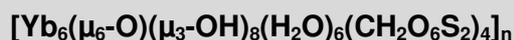
Référence ¹³

En 2008, Mishra & al. obtiennent le complexe $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{DMSO})_{16-x}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot [\text{Cu}_2\text{I}_4]_6\text{I}$ en essayant de remplacer les molécules de DMSO/DMF du précurseur $[\text{Y}(\text{DMSO})_6(\text{DMF})_2][\text{CuI}_3]\text{I}$ par des molécules d'eau dans CH_3CN à reflux. L'oxydation du contre anion sous air entraîne un réarrangement structural vers la phase $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{DMSO})_{16-x}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot 2[\text{CuI}_3]\text{I}(\text{I})_3$. Une période d'exposition à l'air plus longue, entre l'amorphisation du composé. Dans ce composé, Y_1 et Y_2 complètent leurs sphères par 3 DMSO et Y_3 par 1 H_2O et 2 DMSO. **NC = 8.**

Référence ¹⁴

En 2008, Summerscales & al. décrivent le deuxième assemblage hexanucléaire supporté par des pentaméthylcyclopentadiènes. Ils font initialement réagir le précurseur $[\text{SmI}(\text{Cp}^*)(\text{THF})_2]_2$ avec $\text{C}_8\text{H}_4\{\text{Si}^i\text{Pr}_{3-1,4}\}_2\text{K}_2$ dans du toluène à 80°C pendant 48h. Le précipité est filtré sur Celite et extrait avec du THF. Cette solution est très sensible à l'humidité. Le solvant est évaporé puis les cristaux sont obtenus par recristallisation dans un mélange THF/hexane. La structure est analogue à celle d'Evans & al. excepté les groupements coiffant les faces de l'octaèdre. **NC = 10.**

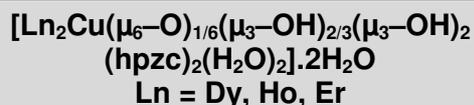
Référence ¹⁵



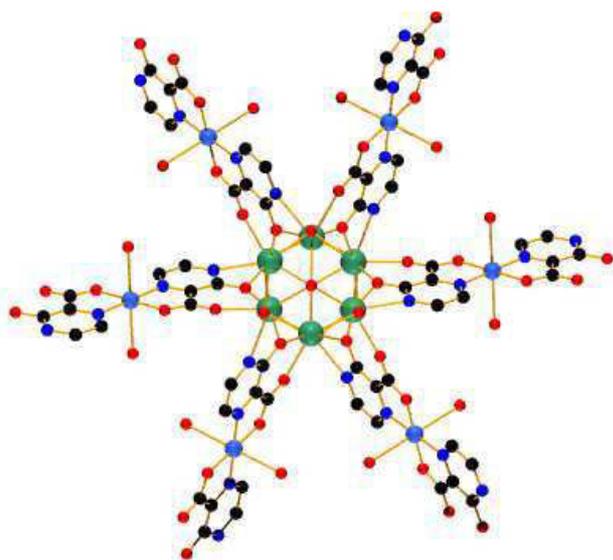
En 2008, Zhang obtient le composé tridimensionnel construit sur la base de motifs hexanucléaires reliés entre eux par des ligands contenant des fonctions sulfonates. Ce composé est synthétisé par acidolyse. Une masse importante d'oxyde d'ytterbium est mis en suspension avec de l'acide methyldisulfonique (msdH_2) dans l'eau, le mélange est ensuite chauffé à 140°C pendant 48h en conditions hydrothermales.

Yb_2 et Yb_3 sont coordonnés par deux ligands msd^{2-} : un en mode bidente, l'autre, en mode monodente, relie les entités entre elles. Yb_1 est coordonné par un ligand msd^{2-} en mode bidente et une molécule d'eau. **NC = 8.**

Référence ¹⁶



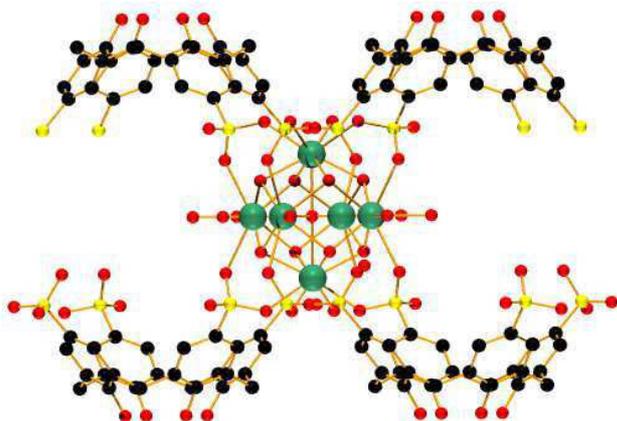
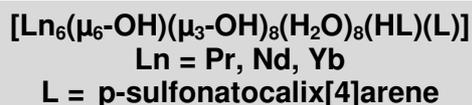
hpzc= 3-hydroxy-pyrazine-2-carboxylate



En 2008, Chen & al. présentent un polymère de coordination hétérométallique Cu/Ln par dégradation *in situ* de l'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique (pzdCH_2). La synthèse s'effectue par voie hydrothermale avec la suspension suivante : oxyde de Dy, chlorure de Cu^{II} , ligand H_2pzdC dans l'eau en présence de HClO_4 . Ce mélange est chauffé à 160°C pendant 3 jours.

Un seul type de site cristallographique est présent, Ln_1 est coordonné à 3 O^{2-} et 1 N provenant de 2 ligands différents. L'ensemble forme une structure complexe dans laquelle des « colonnes » d'entités hexanucléaires (les auteurs parlent de nano-batonnets) sont séparées les unes des autres par des assemblages $\text{Cu}(\text{hpzc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. **NC = 9.**

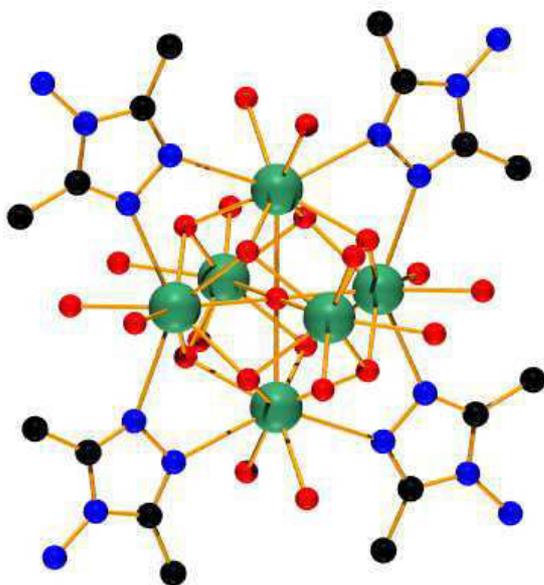
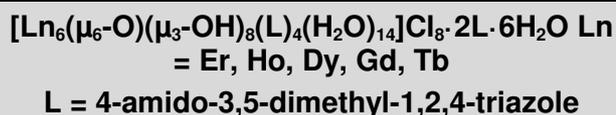
Référence ¹⁷



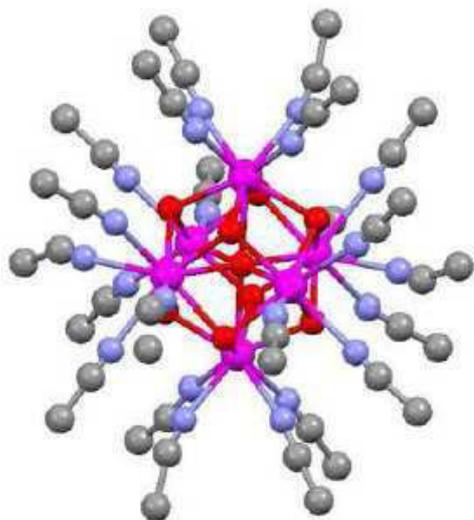
En 2009, Gandara & al. envisage la construction de polymères de coordination à partir de lanthanides et de calixarènes sulfonates. Un mélange de nitrate de terre rare/ligand/base(Et_3N)/ H_2O (en proportion 3:1:9.5:5300) est chauffé par voie hydrothermale à 160°C pendant 10h. Le pH de la solution aqueuse est de 8 et semble primordial pour l'obtention du composé.

Seuls deux ions lanthanides structuralement indépendants sont présents. Ln_1 complète sa sphère par 2 H_2O et 2 O^{2-} provenant des groupements SO_3^- appartenant à des calixarènes différents. Ln_2 est coordiné par 4 O^{2-} provenant de quatre bras SO_3^- différents. Les auteurs sont indécis quant à la nature du groupe au centre de l'octaèdre $\mu_6\text{-O}$ ou $\mu_6\text{-OH}$. **NC = 9 (Ln_1) et 10 (Ln_2).**

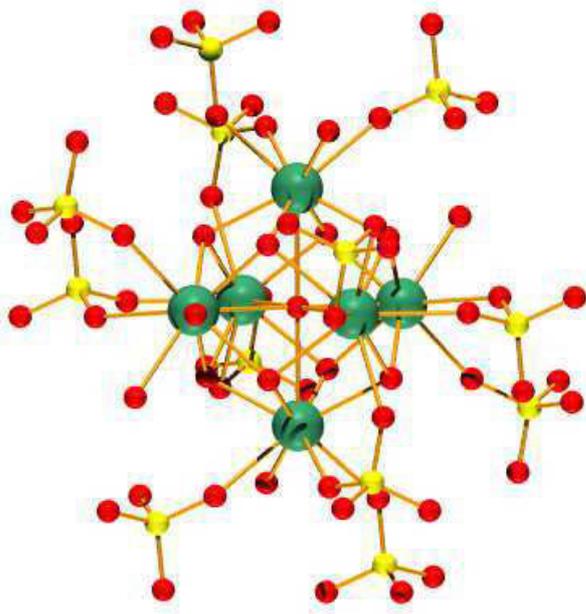
Référence ¹⁸



En 2010, Tong & al. publient le premier et unique complexe hexanucléaire de lanthanide supporté par un ligand triazole. Ce dernier est dissous dans le méthanol et mélangé à une solution aqueuse de chlorure de terre rare. Le mélange est porté à reflux pendant 5h. Après filtration, le filtrat est placé en évaporation pendant plusieurs semaines. Ln_1 et Ln_2 sont coordonnés par 2 triazoles en mode monodente et 2 H_2O . Ln_3 est coordiné par 3 H_2O . **NC = 9 (Ln_1 , Ln_2) et 8 (Ln_3).**

Référence ¹⁹

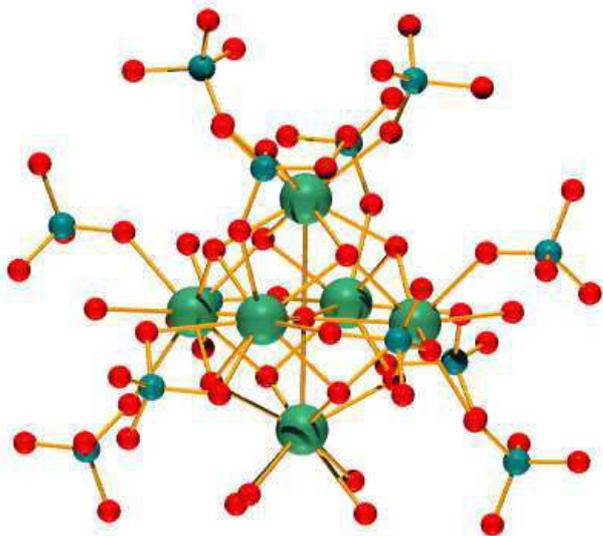
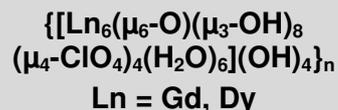
Ce complexe obtenu en 2011 n'a pas été publié, il est tiré de la thèse de G. Bozoklu à l'université de Grenoble. Un iodure de Sm^{II} est oxydé dans le THF par de la pyridine-N-oxyde. Le précipité est dissous dans CH_3CN et la croissance cristalline est réalisée par diffusion lente de diisopropylether. Les cristaux étant de très mauvaise qualité, nous avons peu d'informations hormis le dessin ci-contre. Sm_1 et Sm_2 sont coordonnés par 4 CH_3CN , Ln_3 par 3. **NC : 9 (Sm_1 et Sm_2), 8 (Sm_3).**

Référence ²⁰

En 2011, Sun & al. décrivent le premier polymère de coordination tridimensionnel inorganique contenant des entités hexanucléaires interconnectées par des groupements sulfates. Il est synthétisé par acidolyse : un mélange d'oxyde Eu, de sulfate de Zn et d'acide 2-mercapto-nicotinique dans H_2O est chauffé à 160°C pendant 3 jours en conditions hydrothermales.

Eu_1 complète sa sphère de coordination par 2 H_2O et 2 O^{2-} de 2 fonctions SO_4^{2-} . Eu_2 est lié à 3 O^{2-} de 3 fonctions SO_4^{2-} et 1 H_2O . Eu_3 est coordonné par 4 O^{2-} de 3 fonctions SO_4^{2-} . **NC = 9.**

Référence ²¹



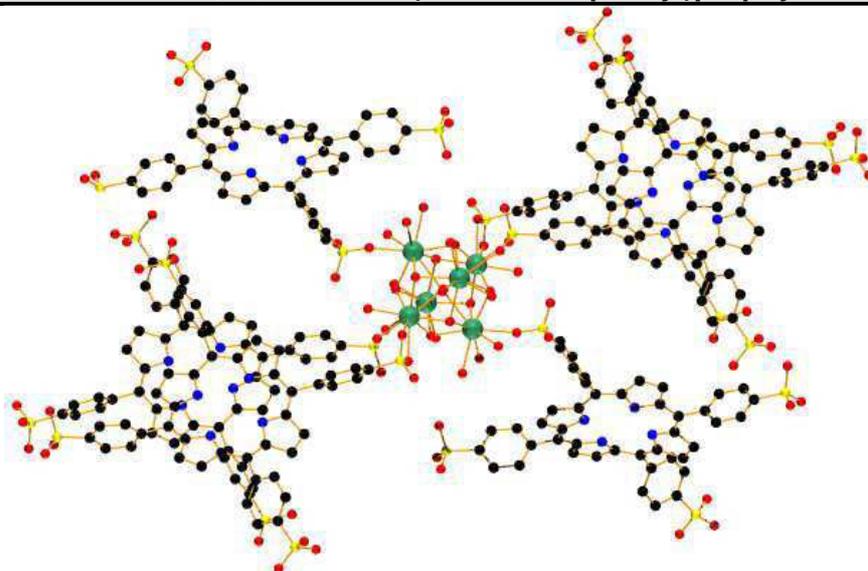
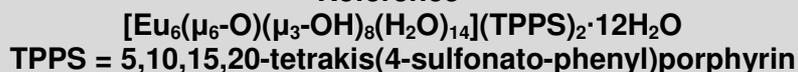
En 2013, Hou & al. ont publié un polymère de coordination tridimensionnel inorganique construit à partir d'entités hexanucléaires reliées par des ponts perchlorates.

Un mélange d'acide isonicotinique, de perchlorate de terre rare, de base (LiOH.H₂O) est dissous dans un milieu mixte eau/éthanol. L'ensemble est chauffé à 160°C pendant 3 jours en conditions solvothermales.

La structure présente 4 sites indépendants : Ln₁ coordiné à 4 H₂O, Ln₂ coordiné à 4 O²⁻ de 4 fonctions ClO₄⁻, Ln₃ coordiné à 1 H₂O et 3 O²⁻ de 3 fonctions ClO₄⁻ et Ln₄ lié à 4 O²⁻ de 3 fonctions ClO₄⁻ dont un en mode bidente.

NC = 9.

Référence ²²



En 2014, Demel & al. décrivent un polymère de coordination tridimensionnel et poreux construits à partir de porphyrines sulfonatées. Le composé est obtenu en conditions hydrothermales (150°C, 48h) à partir d'une suspension de nitrate d'Eu et de porphyrine TPPS dans l'eau. Sous agitation on observe un changement de couleur du vert foncé au vert clair de la suspension, de la soude est alors ajoutée durant 30min (pH final = 6.5-7.0), l'ensemble est

alors chauffé. Après refroidissement, on observe un mélange biphasé poudre-cristaux. La synthèse ne fonctionne pas avec le Tb^{3+} . Le μ_6-O est un groupe partant lors de la déshydratation.

Eu_1 complète sa sphère de coordination par 1 H_2O et 3 O^{2-} de 2 groupes SO_3^- dont un en mode bidente, Eu_2 et Eu_3 sont liés à 3 H_2O et 1 O^{2-} d'un groupe SO_3^- . **NC = 9.**

En général, les complexes polynucléaires issus de l'hydrolyse des terres rares ne présentent pas de procédure de synthèse parfaitement établie. Après inspection de la littérature et à la lumière des observations qui ont été faites, le fait d'obtenir le motif hexanucléaire de terres rares dans différentes conditions et sans volonté particulière des auteurs, permet quand même de déduire des tendances qui peuvent être utiles pour la rationalisation de la synthèse de ce type d'espèce :

- Lorsque le réactif de départ est un sel soluble dans l'eau, une hydrolyse (par ajout de base) préalable à un traitement en température est requise. Lors de ces synthèses, la quantité de base ajoutée est toujours en excès par rapport à celle nécessaire pour déprotonner les ligands. Les auteurs indiquent alors la formation d'un gel, vraisemblablement l'hydroxyde ou l'hydroxysel de terre rare, avant le traitement en température. Ce dernier permet certainement de dissoudre le précipité et de ré-engager les ions Ln^{3+} dans une réaction d'hydrolyse contrôlée. Les conditions de pH optimales pour la formation d'entités hexanucléaires semblent se situer autour de 6 à 7 unités de pH (références ^{12, 17, 21, 22}).
- En présence de ligands comportant des fonctions inorganiques (SO_3^- , ClO_4^-) ou carboxylates, l'élévation de température en conditions hydrothermales, engendre une modification de l'équilibre qui existe en solution entre les ions terres rares et leurs espèces hydroxylées. L'hydrolyse est favorisée à haute température, même pour des valeurs de pH proches de la neutralité (références ^{15-17, 20, 21}).
- Pour les sels anhydres (halogènes, précurseurs organométalliques) dissous dans des solvants organiques peu hydrophiles, l'hydrolyse est réalisée par ajout de faibles quantités d'eau (références ^{11, 13, 14, 19}).
- La formation du complexe hexanucléaire semble être favorisée d'une part lors de l'oxydation des sels anhydres divalents $Ln = Sm, Yb$ ^{9, 11, 14, 19}, d'autre part par la présence d'ions de métaux de transition Cu/Zn qui semble catalyser la réaction ^{13, 16, 20}.

En général, 3 sites cristallographiques sont observés pour les terres rares (c'est également le cas dans les structures qui suivront) et permettent de reconstruire le motif, mais des exceptions existent (références ^{16, 21}). Le motif octaédrique est donc particulièrement symétrique.

Dans ce paragraphe, nous avons retenu les voies de synthèse qui aboutissent à des composés où les entités hexanucléaires sont supportées par des ligands organiques. Ces derniers prennent la place des groupements hydroxo dans la sphère de coordination et stoppent l'hydrolyse des ions terres rares comme le principe d'hydrolyse contrôlée le prévoit. Cependant, nous allons voir que le complexe hexanucléaire octaédrique de terres rares reste l'unique exemple, parmi les complexes polynucléaires, pouvant être synthétisé par hydrolyse directe de sels de terres rares, en absence de ligands organiques subsidiaires. Dans notre démarche, des facteurs tels que le coût de préparation ou l'écotoxicité du précurseur sont importants.

3.1.2. Voie perchlorate

Durant leurs travaux sur les composés polynucléaires de terres rares, Zheng et al. découvrent en 2000 la voie d'obtention des complexes polynucléaires à partir de perchlorates de terres rares²³⁻²⁶. Même si la synthèse initiale est réalisée en présence de tyrosine (ou L-sérine), l'absence du ligand dans la structure cristalline du complexe $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Gd) amène rapidement à penser que le ligand n'intervient pas dans la synthèse.

Une solution de soude à 0.4M (10mL) est ajoutée au goutte à goutte (en cinq fois) à une solution aqueuse concentrée (1M, 16mL) de perchlorate de terre rare sous agitation. L'ajout est effectué à 100°C et jusqu'à l'apparition d'un précipité. Après filtration, la solution est réduite à 5 mL. Après une semaine d'évaporation lente, des cristaux apparaissent. Le rendement est estimé à 38% et 45% pour Nd et Gd respectivement. Le composé cristallise dans le groupe d'espace P4/mnc (No. 128) avec les paramètres de maille : $a = 14.5147 \text{ \AA}$, $b = 14.5079 \text{ \AA}$ et $c = 15.2546 \text{ \AA}$ ($V = 3212 \text{ \AA}^3$). Deux entités hexanucléaires sont présentes dans la maille : une à l'origine et une au centre (Figure 33). Les espaces inter-entités sont occupés par des molécules d'eau et des anions perchlorates désordonnés. Les entités hexanucléaires sont définies par le motif classique $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$. Chaque terre rare adopte une coordination 9 impliquant le $\mu_6\text{-O}$ central, les 4 $\mu_3\text{-OH}$ du cœur, et 4 H_2O qui délimitent les contours du motif.

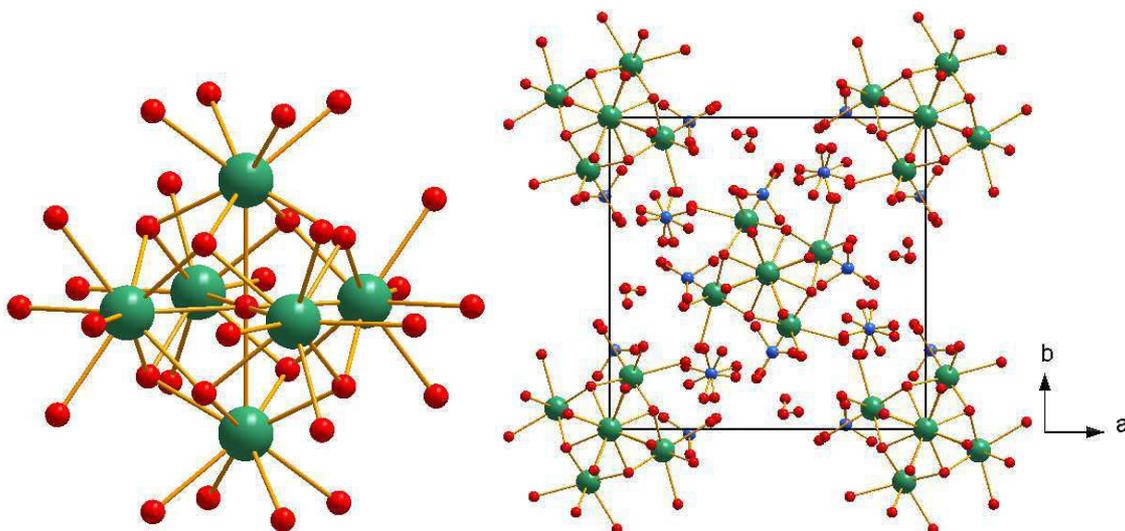


Figure 33 : Vue du complexe cationique $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{3+}$ (gauche) et vue de la maille du composé $[\text{Nd}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (droite).

Les auteurs indiquent que seuls les cristaux des composés à base d'ions Nd^{3+} et Gd^{3+} ont pu être obtenus avant la rédaction de la publication. Cependant, des études préliminaires semblent révéler que la synthèse fonctionne également avec les ions Eu^{3+} et Er^{3+} . Ces complexes montrent une solubilité modérée dans les solvants organiques tels que le THF, l'acétone ou CH_3CN mais s'hydrolysent ensuite pour donner un gel amorphe vraisemblablement de l'hydroxyde de terre rare.

3.1.3. Voie iodure

3.1.3.1. Travaux antérieurs

Le deuxième exemple marquant est attribué au groupe d'Anja Mudring en 2004-2005. Il sera reproduit en 2008 par l'équipe du Pr. Alikberova à Moscou. La première synthèse résulte d'une tentative de préparation d'iodure de terre rare.

1 g de carbonate ou d'oxyde de terre rare (initialement $\text{Ln} = \text{Nd}^{27}$ puis Eu , Tb , Dy^{28} et enfin La^{29}) sont dissous dans 4.5 mL d'acide iodhydrique (HI) concentré (57 w%) et distillé deux fois. La solution est gardée sous agitation à 50°C pendant 40 min puis refroidit. En laissant la solution à l'air libre pendant 6 à 8 semaines, on obtient des cristaux. La solution a alors atteint un pH entre 7 et 8. Le composé $[\text{Dy}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{I}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe d'espace Pnm (No. 58) avec les paramètres de maille : $a = 12.9634 \text{ \AA}$, $b = 14.8613 \text{ \AA}$ et $c = 14.9188 \text{ \AA}$, $V = 2874 \text{ \AA}^3$ (Figure 34). La structure cristalline de cette phase est très semblable à la phase avec les perchlorates en contre anion. Malgré la légère déformation orthorombique, les entités hexanucléaires au nombre de deux par maille occupent les mêmes positions et les perchlorates sont remplacés des ions iodures désordonnés.

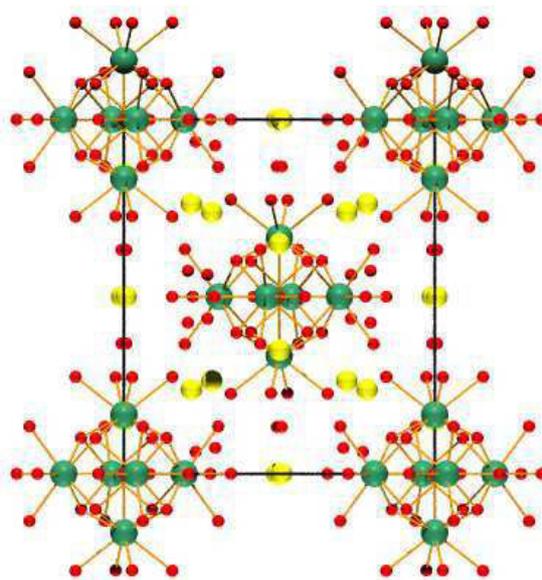


Figure 34 : Vue de la maille du composé $[Dy_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8 \cdot 8H_2O$ selon la direction $[010]$.

Les auteurs envisagent d'utiliser ce type de complexe polynucléaire pour la synthèse de matériaux à structures ouvertes. Des études préliminaires de solubilité ont donc été réalisées. Elles révèlent l'instabilité du composé dans le DMF malgré sa bonne solubilité contrairement aux autres solvants organiques comme le THF ou CH_3CN où il est insoluble.

3.1.3.2. *Avancées présentes dans nos travaux*

Dans les publications citées dans le chapitre précédent, la synthèse est plutôt mal comprise par les auteurs. Après dissolution de la source métallique dans l'acide, la solution est laissée à l'air libre pendant plusieurs semaines jusqu'à obtenir des cristaux par « évaporation de l'acide ». Nous nous sommes intéressés à l'obtention de cette phase sous forme de poudre, car l'entité hexanucléaire ne présente aucun contre-anion coordonné aux métaux, par opposition aux complexes obtenus par la voie nitrate (voir 3.1.4). Ces composés présentent donc un intérêt en tant que précurseur moléculaire sous réserve de leur stabilité dans les milieux de synthèse.

Comment est réalisée l'hydrolyse des terres rares dans les conditions décrites par les auteurs ?

L'hypothèse de l'acide soumis à évaporation semble peu convaincante. Des indices nous amènent à penser que les protons sont lentement consommés par le milieu (pH neutre voire basique lors de l'obtention des cristaux). Il est bien connu que l'acide iodhydrique est instable et s'oxyde en diiode I_2 s'il n'est pas stabilisé. Nous avançons l'hypothèse d'une réaction redox entre les espèces iodiques (I^- et IO_3^-) selon l'équation : $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$. Les protons sont alors consommés et le pH lentement relevé jusqu'à la neutralité. On a alors formation d'entités hexanucléaires en solution.

Parallèlement, l'eau formée s'évapore, les cristaux grandissent lentement. D'un point de vue expérimental il est difficile d'augmenter suffisamment la cinétique de réaction pour espérer l'obtention de poudres.

Bien que mal compris, le mode opératoire employé par les auteurs des 3 publications précédemment citées est tout à fait reproductible. Nous avons d'ailleurs essayé d'obtenir le complexe avec des terres rares de plus petit rayon ionique ($Ln = Ho, Er, Yb$ et Y). Dans le cas des ions Ho^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} nous avons obtenu une multitude de petits cristaux maclés qui n'étaient pas de qualité suffisante pour une résolution structurale. Dans le cas des ions Y^{3+} , nous avons obtenu de gros cristaux. La structure cristalline a été résolue, elle diffère très légèrement de celles publiées précédemment.

L'empilement reste le même mais la maille subit une légère distorsion selon l'angle β ($= 90, 821^\circ$) et devient monoclinique au lieu d'orthorombique. Le groupe d'espace subit un abaissement de symétrie et devient $P 1 2_1/n 1$ (No. 14) et l'origine subit une translation au centre de la maille (Figure 35).

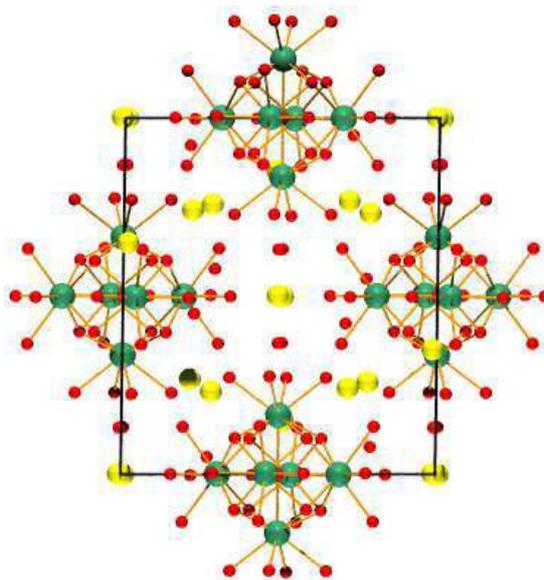


Figure 35 : Vue de l'empilement dans le complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8 \cdot 8H_2O$ selon la direction $[010]$.

Une partie des cristaux a été broyée, la poudre obtenue est analysé par ATG/TD (Figure 36) et diffraction en température (Figure 37) afin d'évaluer la stabilité thermique du composé.

Le départ des 32 molécules d'eau du composé s'effectue en 4 étapes entre l'ambiante et $200^\circ C$. La structure évolue au cours de la déshydratation. Par diffraction des rayons X, nous identifions 4 phases différentes (en rouge, violet, bleu et vert sur la Figure 37). Au fur et à mesure de la déshydratation, les pics d'une phase de décomposition que nous n'avons pu

identifier grandissent. Les phases déshydratées sont de moins en moins cristallines. Les diagrammes sont de qualité médiocre (la phase verte à 200°C est totalement amorphe) ce qui laisse peu d'espoir pour une indexation et encore moins pour une résolution structurale sur poudre pour caractériser structurellement ces phases intermédiaires.

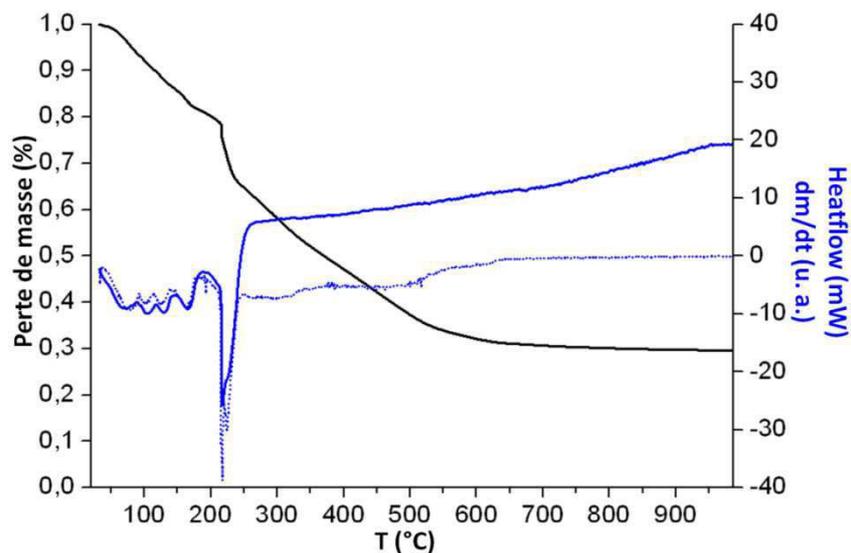


Figure 36 : Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du composé $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8 \cdot 8H_2O$. La ligne en pointillé bleu représente la dérivée du signal de masse en fonction de la température.

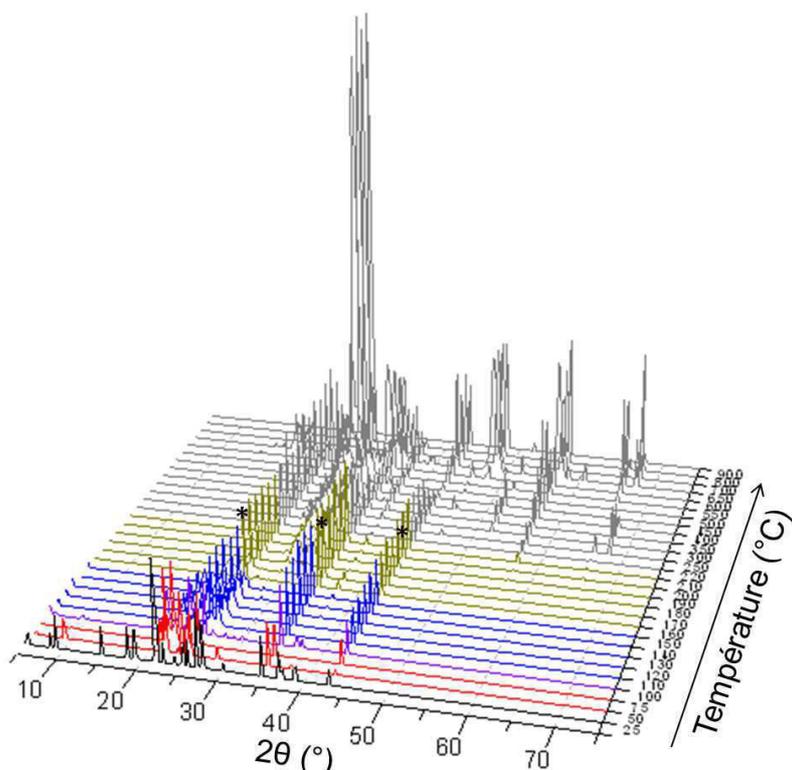


Figure 37 : Thermodiffractogrammes du composé $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8 \cdot 8H_2O$. Les astérisques montrent les pics d'une impureté de décomposition.

A 220°C, on observe le départ des dernières molécules d'eau accompagné par une décomposition progressive du composé jusqu'à 600°C. A 1000°C, la dégradation est complète, la diffraction indique un mélange de deux phases : l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et l'impureté de départ qui contient certainement l'iode initialement présent dans la structure de départ.

Il est intéressant de noter que la première phase déshydratée qui correspond à la phase où les 8 molécules d'eau de cristallisation sont perdues (en rouge sur la Figure 37) peut être obtenue par simple séchage sous vide. Cette phase est très instable et se réhydrate en moins de 5 minutes à l'air ambiant. Le diffractogramme ne permet pas de déterminer la maille dans laquelle cristallise le composé (Figure 38).

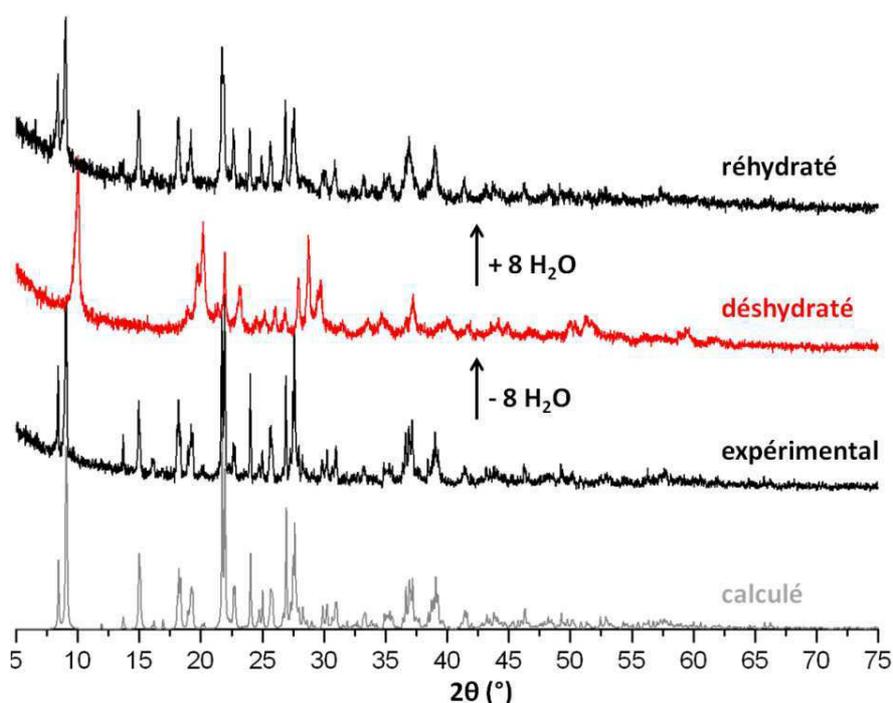


Figure 38 : Diagramme de diffraction du composé $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8 \cdot 8H_2O$ calculé, expérimental, déshydraté et réhydraté.

Les analyses thermiques montrent que ce complexe pourrait convenir, dans l'optique d'une utilisation comme précurseur moléculaire (stabilité, labilité des ligands terminaux et donc réactivité potentielle). Mais deux points viennent assombrir le tableau : d'une part le caractère hydrophile du composé qui laisse présager une hydrolyse ultérieure en milieu réactionnel et d'autre part le mode de synthèse délicat : absence de voie poudre et réactifs couteux et instable (acide iodhydrique HI). Nous avons donc renoncé à explorer cette voie et nous avons concentré nos efforts sur la procédure impliquant les anions nitrates.

3.1.4. Voie nitrate

Nous avons privilégié cette voie de synthèse par rapport à celles employant les anions iodures et perchlorates. Elle présente en effet l'avantage de satisfaire la plupart des principes de la "green chemistry" ³⁰ : procédure de synthèse bien définie, solvants, réactifs et conditions de synthèse sécurisés, produits obtenus avec des rendements acceptables, filtrats recyclables... En dernier lieu, il est intéressant de noter que la synthèse n'est pas réalisable à base chlorures de lanthanides, la solubilité de ce sel dans le solvant utilisé dans le mode opératoire optimisé étant trop faible pour atteindre la concentration en terre rare nécessaire à la formation de l'entité hexanucléaire.

3.1.4.1. Historique

On pourrait considérer cette voie de synthèse comme traditionnelle car c'est la première qui a permis la synthèse de complexes hexanucléaires.

- En 1994, Zák Zdirad, Peter Unfried et Gerald Giester caractérisent le complexe $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.m\text{H}_2\text{O}$: **n = 12, m = 4 pour Ln = Y, Yb ; n = 12, m = 5 pour Ln = Gd**⁸. La synthèse n'est pas clairement définie, les auteurs parlent pour la source de terre rare du « premier intermédiaire hydrolysé issu de la décomposition thermique de nitrate de terre rare $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ». Nous pensons qu'il s'agit d'une espèce hydroxy-nitrate type $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ou $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$ ³¹. Ce précurseur est alors hydrolysé par ajout de base dans l'eau. La poudre obtenue est dissoute à chaud (50-60°C) dans une solution aqueuse semi-saturée en nitrate de terre rare. La solution filtrée est refroidie très lentement pour finalement conduire à l'obtention de cristaux. En 1997, les auteurs complètent cette précédente étude en étendant le système à d'autres terres rares : **n = 12, m = 4 pour Ln = Er ; n = 12, m = 5 pour Ln = Dy ; n = 12, m = 6 pour Ln = Sm**³². Ces phases sont compliquées à obtenir. Si l'hydrolyse est trop avancée, on obtient des composés polymériques peu intéressants et très insolubles dans l'eau tels que $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, LnONO_3 ³³ ou $\text{Ln}(\text{OH})_3$. L'ajout de base doit donc s'opérer sous agitation magnétique, afin d'éviter toute sur-concentration locale qui ferait précipiter ces espèces. Le rendement est par ailleurs relativement faible.
- En 2005, notre laboratoire reprend ce travail et étend la série pour : **n = 12, m = 2 pour Ln = Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er ; n = 12, m = 5 pour Ln = Tb, Y, Ho, Er, Yb ; n = 12, m = 6 pour Ln = Gd**³⁴. Le mode opératoire est ici plus rationnel. Une solution de soude aqueuse à 0.5M est ajouté lentement à une solution molaire de nitrate de terre rare $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3.x\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau. L'ajout est arrêté lorsqu'un précipité persistant apparaît. La solution est chauffée à 90°C pendant une nuit puis filtrée. Le filtrat est condensé de moitié

puis laissé en évaporation, des cristaux apparaissent en quelques jours. Le rendement est de l'ordre de 25% mais varie selon la terre rare.

- L'extension aux plus grosses terres rares est réalisée en 2007 avec l'extension de la phase au néodyme : **n = 14, m = 2 pour Ln = Nd**³⁵. En présence de 2-thienyl cétone, un nitrate de néodyme dans l'acétone est hydrolysé par ajout de NaOH. Le cristal est obtenu par évaporation de la solution filtrée.
- L'extension au praséodyme est réalisée en 2008 par notre groupe **n = 14, m = 2 pour Ln = Pr**³⁶. Le mode opératoire de synthèse est identique à celui suivi pour les terres rares plus petites. Le rendement est de 20%.
- Enfin en 2009, Zdirad, Unfried et Giester complètent la base de données dans une 3^{ème} publication avec la même méthodologie de synthèse que pour les deux précédentes: **n = 12, m = 2 pour Ln = Sm, Eu, Tm, Lu ; n = 12, m = 4 pour Ln = Dy, Ho, Tm, Yb, Lu ; n = 12, m = 6 pour Ln = Eu, Tb**³⁷. Nous tenons à mentionner que lors de ces travaux, les auteurs ont réalisé des enregistrements de diffraction des rayons X sur monocristal à 100, 120, 200, 250 et 300K. Plusieurs transitions structurales sont mises en évidence mais nous ne décrivons pas ces résultats ici car les entités moléculaires sont conservées, seul l'empilement cristallin change.
- Une dernière publication plus récente issue de notre groupe montre l'existence du complexe à base Ce^{III} sur la base d'une mesure ATG/TD et d'une comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X du composé déshydraté et celui du complexe à base d'erbium³⁸. Aucun cristal n'a été obtenu, les analyses thermiques conduisent à des valeurs de **n = 16 et m = 2** pour la phase hydratée.

3.1.4.2. Variétés isotypiques liées à l'hydratation

Une rapide inspection de la littérature telle que nous l'avons faite, montre que le système hexanucléaire-nitrate présente quelques variétés isotypes liées au taux d'hydratation. Nous proposons le Tableau 9 afin de rationaliser l'existence de ces variétés en fonction de la terre rare.

La richesse du système hexanucléaire en termes d'hydratation provient principalement du nombre de molécules d'eau de cristallisation qui sont contenues dans la maille. Les seules exceptions sont les grosses terres rares comme le praséodyme et le néodyme. La structure cristalline de la phase 14 : 2 est très proche de celle de la phase 12 : 2, d'ailleurs les paramètres de maille diffèrent peu (Tableau 9).

n : m	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
12 : 2					³⁴ P2 ₁ /n (No.14) Z = 4 a = 12.5 ; b = 10.1 ; c = 15.5 β = 97.1°										
12 : 4								^{8, 32, 37} P -1 (No.2) Z = 1 a = 10.0 ; b = 10.5 ; c = 11.3 α = 96.5 ; β = 108.8 ; γ = 110.9							
12 : 5						^{8, 32, 34, 37} C2/c (No.15) Z = 4 a = 12.6 ; b = 18.8 ; c = 17.4 β = 106.5									
12 : 6					^{32, 34, 37} P-1 (No.2) Z = 2 a = 11.5 ; b = 11.7 ; c = 16.7 α = 91.1 ; β = 90.5 ; γ = 113										
14 : 2		^{35, 36} P2 ₁ /n (No.14) Z = 4 a = 12.4 ; b = 10.1 ; c = 15.5 β = 97.1°													
16 : 2	³⁸														

Tableau 9 : Résumé des phases $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_n(NO_3)_6] \cdot 2NO_3 \cdot mH_2O$ reportées. Les paramètres de maille sont en Å et en °.

Dans la phase 12 : 2 les terres rares sont en coordination 9 et admettent 2 H₂O et 2 oxygènes des NO₃⁻ pour compléter la sphère de coordination. Dans la phase 14 : 2, une troisième molécule d'eau est cependant acceptée dans la sphère de coordination de l'ion lanthanide Ln₃ (Ln = Pr, Nd). L'unité asymétrique montre alors deux sites Ln₁ et Ln₂ en coordination 9 et un site Ln₃ en coordination 10 (Figure 39).

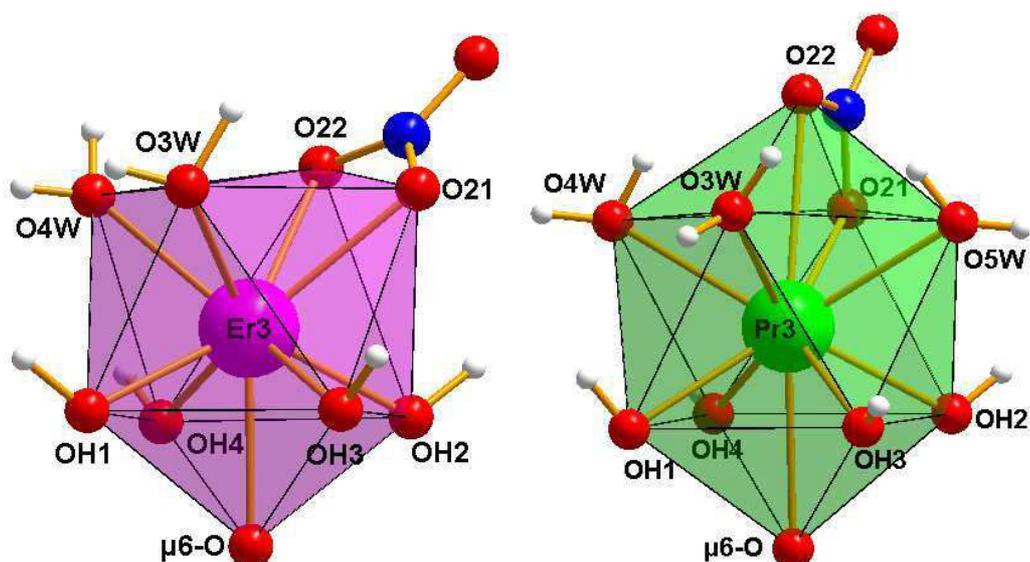


Figure 39 : Polyèdres de coordination des sites Ln₃ pour les phases 12 : 2, Ln = Er (gauche) et 14 : 2, Ln = Pr (droite).

Les molécules d'eau de cristallisation peuvent s'avérer gênantes si l'on souhaite utiliser le complexe comme précurseur moléculaire. En effet, plus le taux d'hydratation est grand, plus le risque que le complexe s'hydrolyse en milieu réactionnel est grand. Il faut donc s'affranchir de ce problème en travaillant avec la phase la moins hydratée. Nous avons développé un mode opératoire plus sélectif.

3.1.4.3. Optimisation de la synthèse

D'une part, un mode opératoire permettant de sélectionner la phase la moins hydratée (12 : 2) a été mis en place au laboratoire et publié en 2009³⁹. Auparavant, l'hydrolyse était effectuée en milieu aqueux. L'eau a été remplacé par de l'éthanol séché sur tamis moléculaire 3Å. Une solution concentrée ($1M < C < 1.5M$) en nitrate de terre rare est préparée. L'hydrolyse est réalisée par ajout de soude aqueuse semi-molaire au goutte-à-goutte sous agitation magnétique. A chaque goutte, il se forme localement un précipité d'hydroxyde de terre rare qui se dissout sous l'effet de l'agitation et est rapidement consommé. La quantité d'eau apportée par les molécules de cristallisation du nitrate (penta- ou hexa-hydraté) et celle apportée par la solution de soude suffisent pour cristalliser le complexe. La quantité de soude apportée varie en fonction de la terre rare utilisée (nous le verrons plus bas).

D'autre part, la quantité de soude à apporter au système a été déterminée pour optimiser le rendement en fonction de chaque terre rare. Un premier travail de ce type, en milieu aqueux avait déjà été effectué par l'équipe en 2008³⁶ : l'étude du pH en fonction de la quantité de soude, ajoutée avait été effectuée pour les ions Y^{3+} . Les poudres obtenues avaient été analysées par diffraction des rayons X (Figure 40).

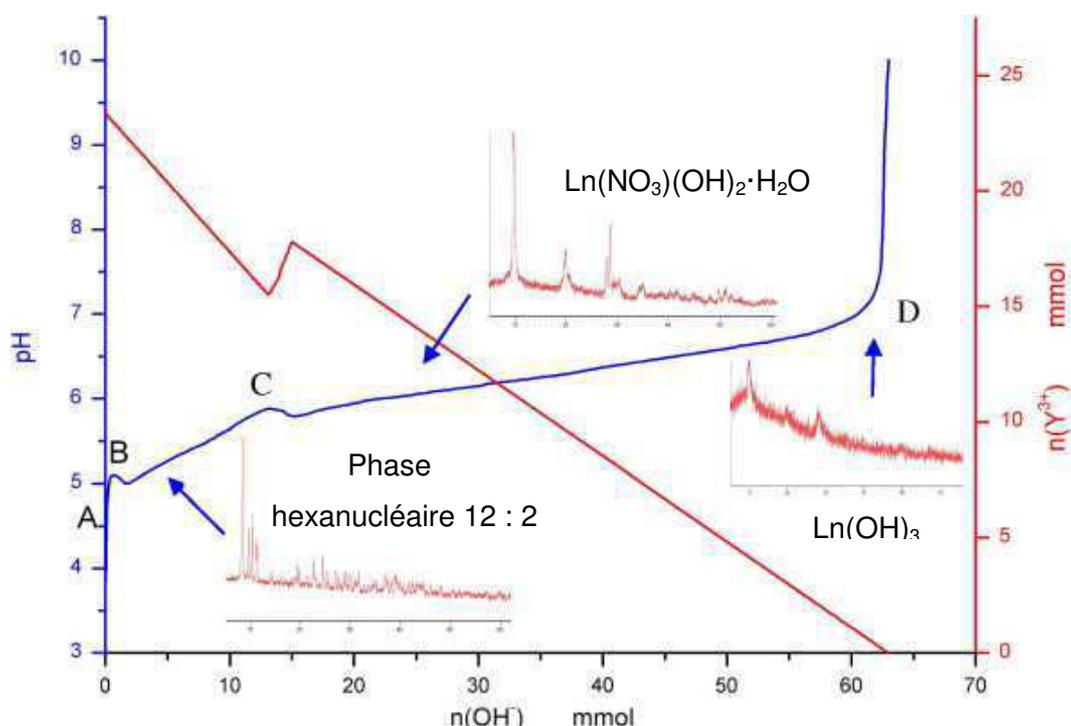


Figure 40 : Etude pH-métrique dans le système $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O/NaOH$. Extrait de la référence³⁶.

Au premier ajout de soude, le pH de la solution limpide augmente rapidement (A-B). Ensuite, le complexe (identifié par DRX) précipite progressivement (palier B-C). Si l'hydrolyse est poursuivie, la phase $Y(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O$ précipite (C-D). Finalement dès pH 7 (D), les précipités formés se redissolvent et sont consommés pour former l'hydroxyde $Ln(OH)_3$.

L'intérêt de déterminer précisément le pH d'arrêt de l'addition de soude pour chaque terre rare est double : d'une part cela permet de contrôler la pureté de la poudre et d'autre part d'optimiser le rendement selon la terre rare employée. En effet, le rayon ionique influence énormément la gamme d'obtention du complexe hexanucléaire comme le montre la Figure 42 (les suivis pH-métrique ont cette fois été réalisés en milieu éthanolique). Nous noterons pH_{na} la valeur de pH mesuré dans cette solution non aqueuse. Selon le solvant, la gamme de pH subit simplement une mise à l'échelle et un décalage de la neutralité par rapport à la gamme dans l'eau⁴⁰ (Figure 41).

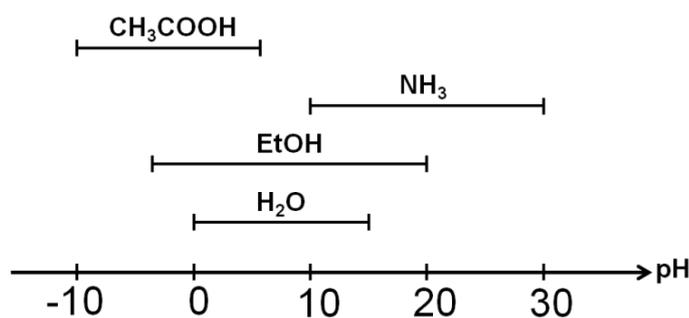


Figure 41 : Echelle de pH pour l'eau et quelques solvants non-aqueux, adapté de la référence⁴⁰

Nous n'avons pas cherché à corriger ces valeurs et reportons celles que nous indique le pH-mètre.

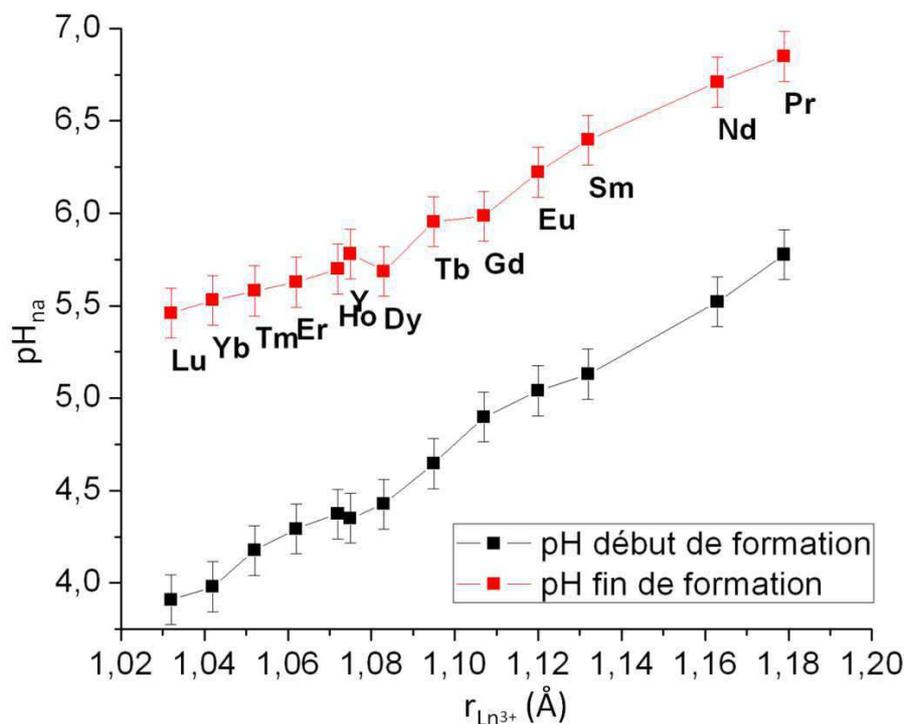


Figure 42 : Domaines de précipitation de la phase hexanucléaire 12 : 2 en fonction de la terre rare

La Figure 42 exprime bien la difficulté d'obtention du complexe hexanucléaire de terre rare. Pour les terres rares de petit rayon ionique ($Ln = Lu - Tb$) la gamme de précipitation s'étale sur 1,6 unités de pH et se réduit jusqu'à 1 unité de pH pour les plus grosses ($Ln = Nd - Pr$). Nous tenons à mentionner que pour $Ln = Pr$, nous n'avons pas pu obtenir la poudre microcristalline de la phase recherchée. A l'issue de l'ajout de base, nous obtenons systématiquement une solution trouble. Après centrifugation, la phase identifiée par DRX est $Pr(NO_3)(OH)_2 \cdot H_2O$. Malgré de nombreuses tentatives, la seule alternative trouvée est de reprendre la synthèse initiale en milieu aqueux et de broyer les cristaux obtenus par évaporation. Pourtant en milieu alcoolique, le complexe se forme bien (le palier B-C est facilement identifiable) mais ne précipite pas. Quant aux ions La^{3+} et Ce^{3+} , la tâche se complique. La manipulation est plus compliquée car une extrapolation basée sur les deux rayons ioniques indique une zone de précipitation inférieure à l'unité de pH. De plus, l'oxydation du Ce^{III} en Ce^{IV} lors d'ajout de base n'est pas simple à contrôler. Pourtant, le complexe au lanthane existe et a été caractérisé avec des ions iodures en contre-anion²⁹ ; pour rappel la sphère de coordination est alors complétée par 4 H_2O . A l'image de la phase 14 : 2 ($Ln = Nd, Pr$) et 16 : 2 ($Ln = Ce$, non caractérisée structuralement), les molécules d'eau sont préférées aux oxygènes du nitrate pour compléter la sphère de coordination. Toutes nos tentatives se sont soldées dans un cas par précipitation de CeO_2 et dans l'autre

par la précipitation d'hydroxy-nitrate. Quoi qu'il en soit, même si l'hydrolyse était arrêtée à temps, le rendement serait très faible. Nous avons donc restreint notre étude aux ions lanthanides compris Nd^{3+} et Lu^{3+} en incluant Y^{3+} .

Suite à de nos travaux, un protocole permettant la synthèse de poudres polycristallines d'hexanucléaires a été mis en place à l'aide d'un titrimètre équipé d'une burette d'ajout. Cela permet de travailler sur de plus gros volumes et de manière automatisée. Par précaution, la valeur du pH d'arrêt a été minimisée de 5% afin de s'assurer de la pureté de la poudre obtenue. Les rendements de synthèse ont été estimés et regroupés dans la Figure 43. Le rendement de synthèse est estimé sur la base du schéma réactionnel :

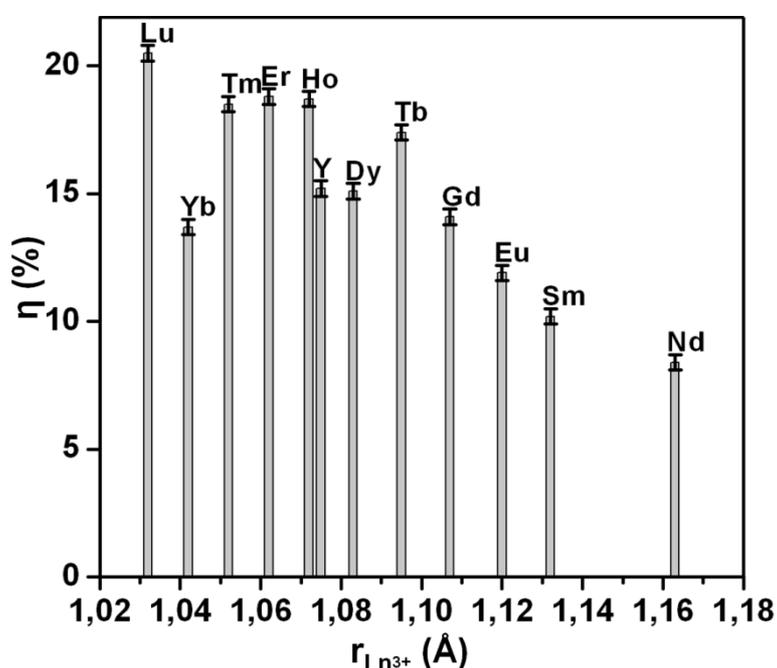
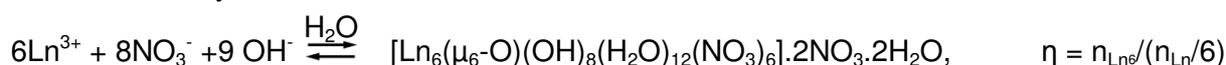


Figure 43 : Rendement de synthèse pour le complexe $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la terre rare. Volume du batch : 20mL.

On constate ici encore que le rendement de la synthèse varie en fonction du rayon ionique de la terre rare impliquée. Du néodyme au lutécium, le rendement augmente (de 8.9 à 20.5%) alors que le rayon ionique diminue. Le rendement pour $\text{Ln} = \text{Yb}$ sort un peu de la tendance, cela pourrait s'expliquer par le fait qu'une phase « sèche » 6 : 0 (voir section 3.3) précipite en même temps que la phase hydratée 12 : 2.

Sur la base de ces résultats, on peut noter que ces rendements sont inférieurs à ceux reportés par le groupe en 2005³⁴ lorsque la synthèse était effectuée dans l'eau.

Après filtration, la synthèse peut être reconduite plusieurs fois sur le filtrat alcoolique, ce qui permet au final de dépasser le rendement initial.

De plus, pour une terre rare donnée, nous avons testé plusieurs volumes de solutions de nitrate de terre rare dans l'objectif de produire plus de complexes en une seule manipulation. Lorsque la concentration de la soude reste la même, le rendement augmente quand le volume du batch est plus important (Figure 44).

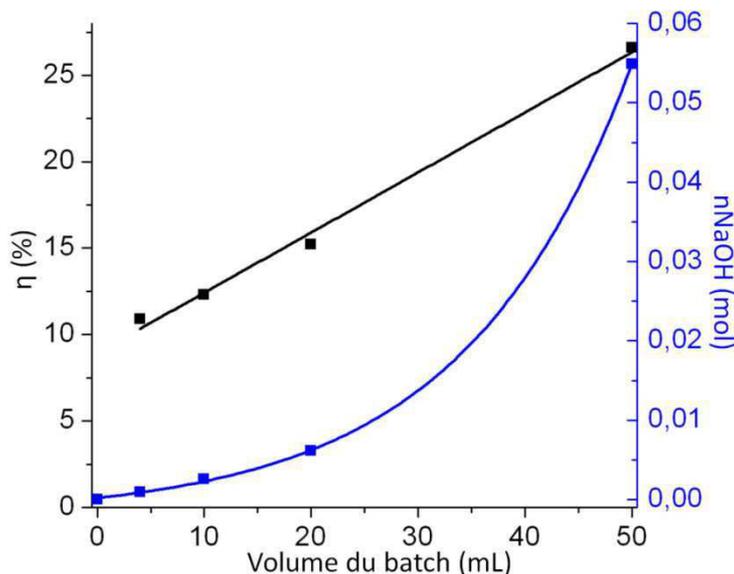


Figure 44 : Evolution du rendement de synthèse de l'hexanucléaire pour Ln = Y et de la quantité de soude apportée en fonction du volume du batch.

Il semble que la quantité de soude que l'on peut ajouter augmente de façon exponentielle en fonction du volume. Afin d'expliquer ce phénomène, nous avançons l'hypothèse qu'il s'agit d'un effet de dilution et de répartition de la soude par rapport aux terres rares. La concentration de soude reste constante. Lors de l'ajout d'une goutte de base dans une solution de nitrate de terre rare de « grand » volume (30-50 mL), la densité locale en anions OH⁻ est minime en comparaison du « réservoir » de cations. Sous l'effet de l'agitation, la base est rapidement consommée et sa réactivité est partagée avec un plus grand nombre d'ions lanthanides que pour un batch de volume plus faible. Cela se traduit par une précipitation plus importante des complexes hexanucléaires.

Beaucoup d'études ont été effectuées sur la concentration de la solution initiale en métaux (travaux de P. Unfried & al. et du laboratoire) mais peu sur la concentration de la base. Si on inverse la méthodologie, à volume de batch identique, si la concentration de la base est trop abaissée (en deçà de 0.25M) rien ne précipite. Ce dernier phénomène peut être expliqué en considérant l'expression de la constante de formation du complexe hexanucléaire moléculaire $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6]^{2+}$:

$$K_f = \frac{[Ln_6]}{[Ln^{3+}]^6 [OH^-]^9 [NO_3^-]^6}$$

Les concentrations $[Ln^{3+}]$ et $[OH^-]$ admettent des valeurs minimales afin de satisfaire aux conditions de formation de l'entité.

3.2. Analyse structurale des phases hydratées 12 : 2 et 14 : 2

Les données cristallographiques collectées au fil des années permettent de réaliser une étude structurale assez exhaustive des phases hydratées en fonction de la terre rare. Nous nous sommes d'abord intéressés à la nature des liaisons Ln-O au sein du cœur du complexe c'est-à-dire les liaisons de type μ_3 -OH et μ_6 -O. Ces éléments peuvent nous donner des informations quant à la stabilité du complexe. Sur la Figure 45 nous avons répertorié l'écart entre les distances moyennes mesurées par diffraction des rayons X avec la moyenne des rayons modèles issus des travaux de Shannon⁴¹. Cet écart a déjà été utilisé dans quelques travaux portant sur les hydroxy-nitrates de terre rare afin d'obtenir une première estimation de la force de la liaison Ln-O^{42, 43}.

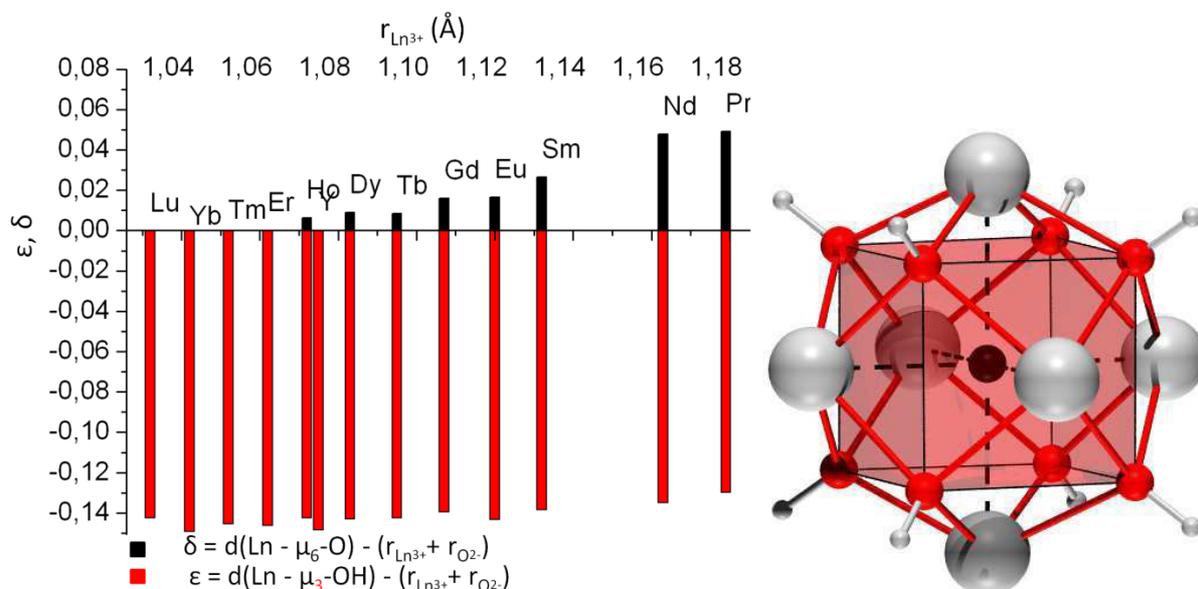


Figure 45 : *Gauche* : Ecart entre les distances moyennes Ln-O dans la phase 12 : 2 (14 : 2 pour Ln = Nd, Pr) et la somme des rayons modèles issus des travaux de Shannon. *Droite* : Représentation des forces de liaisons Ln-O au sein du cœur hexanucléaire.

Dans notre cas, la distance $d(Ln - \mu_6-O)$ est dans le même ordre de grandeur que le calcul théorique (hormis pour Ln = Nd et Pr). L'écart est faible mais il est surtout positif $d(Ln - \mu_6-O) > r_{Ln^{3+}} + r_{O^{2-}}$. la liaison est donc plus faible que ce qui est prévu par la théorie. Cette force de la liaison varie en fonction de la terre, d'une manière générale elle est moins robuste pour les grosses terres rares. A l'inverse, la distance $d(Ln - \mu_3-OH)$ est clairement sous estimée par rapport à la distance théorique. Elle est constante sur l'ensemble de la série. La liaison entre les terres rares et les groupes hydroxo en μ_3 est donc bien plus robuste que celle avec le groupement oxo en μ_6 .

Cette observation semble indiquer que la stabilité du complexe hexanucléaire est essentiellement due aux groupements $\mu_3\text{-OH}$ agencés en cube autour de l'octaèdre plutôt qu'au $\mu_6\text{-O}$ en son centre. Contrairement à ce qu'on aurait pu penser le $\mu_6\text{-O}$ joue plus le rôle de *template* ou d'agent stabilisant que d'agent structurant pour l'entité (Figure 45).

Le fait d'observer deux types de distances intra-octaèdre influe sur la régularité des polyèdres de coordination des terres rares. Le logiciel Shape⁴⁴ indique le degré de distorsion du polyèdre de coordination par rapport au polyèdre régulier. La valeur calculée est purement géométrique. Plus elle est faible, plus le polyèdre est régulier. Nous avons effectué une analyse des 3 sites Ln pour la phase 12 : 2 ou 14 : 2 pour chaque terre rare. Les indices de distorsion sont répertoriés dans la Figure 46. Pour Ln = Sm – Lu et Y, les sites métalliques Ln₁, Ln₂ et Ln₃ admettent un polyèdre de type CSPAR-9 ou antiprisme à base carrée coiffé (symétrie C_{4v}). Pour Ln = Pr – Nd, Ln₁ et Ln₂ restent en CSPAR-9 mais Ln₃ en coordination 10 passe en BCSPAR-10 ou antiprisme à base carrée doublement coiffé (symétrie D_{4d}).

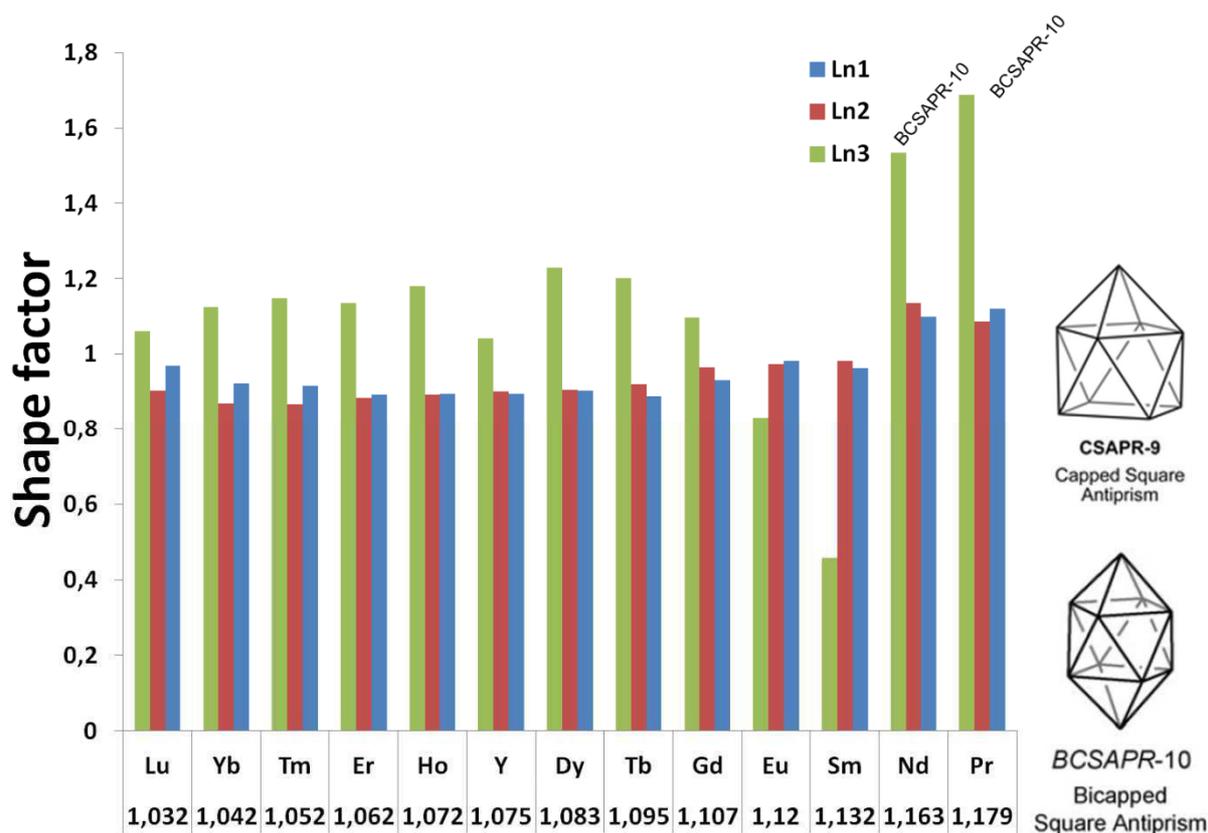


Figure 46 : Distorsion des polyèdres de coordination des lanthanides pour la structure 12 : 2 et 14 : 2. La courbe de tendance en noir représente l'allure de la valeur moyenne pour les sites Ln₁ et Ln₂. Les polyèdres réguliers de référence sont dessinés à droite.

Globalement, le facteur de distorsion ne montre pas de tendance particulière pour le site Ln₃ et fluctue d'une terre rare à l'autre. Ce site n'est pas représentatif car une des

molécules d'eau de coordination est désordonnée. Excepté pour Ln = Eu et Sm, ces polyèdres sont plus réguliers que dans le cas de Ln₁ et Ln₂.

Nous pensons que les facteurs de régularité des polyèdres Ln₁ et Ln₂ sont intéressants à considérer car ils montrent une réelle tendance à l'égard de la terre rare impliquée. Les polyèdres les moins distordus sont obtenus pour Ln = Y, Ho et Er. Nous verrons que cela a un rôle prépondérant par la suite (chapitre 4).

Par ailleurs, nous avons calculé le volume du polyèdre dans lequel chaque ion terre rare est inséré grâce au logiciel Volcal⁴⁵ implémenté dans l'interface graphique Crystal⁴⁶. Comme attendu, le volume varie linéairement avec la taille du cation, excepté pour les sites Pr₃ et Nd₃ qui changent de coordination (Figure 47).

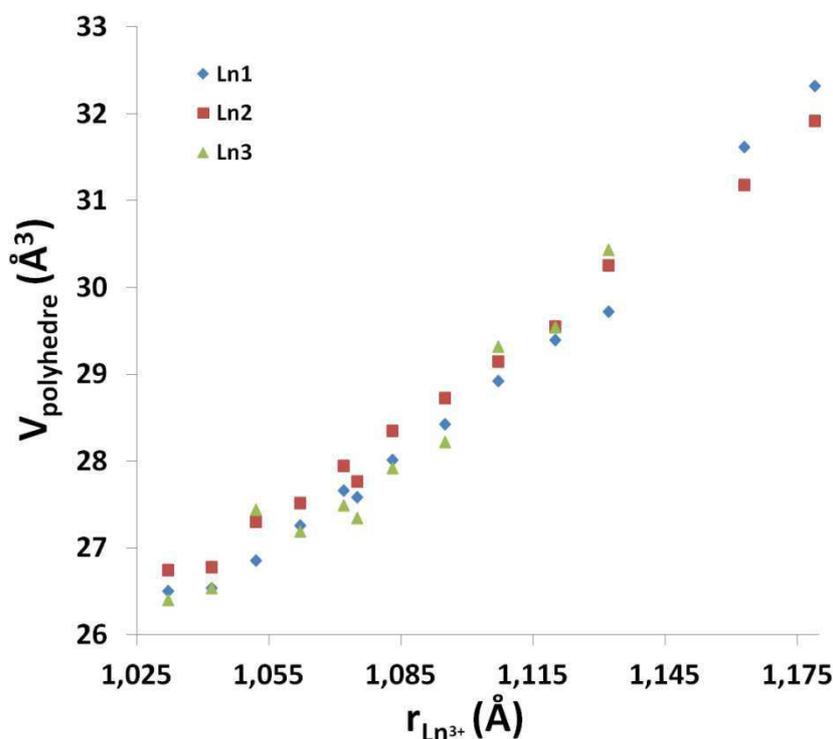


Figure 47 : Volume du polyèdre de chaque site métallique en fonction du rayon ionique de la terre rare pour les phases 12 : 2 et 14 : 2 (Nd₃ et Pr₃ ont été omis car les ions associés adoptent un mode de coordination 10).

3.3. Stabilité thermique

Une première étude de la stabilité thermique des familles de complexes hexanucléaires a été effectuée par P. Unfried en 1997⁴⁷. Dans cette publication, il indique que les phases obtenues sont très instables vis-à-vis de l'humidité ambiante, on observe de multiples réarrangements structuraux. Il entreprend de rationaliser le phénomène en caractérisant finement la phase 12 : 2 (Ln = Y) par ATG/TD.

Cette étude a été reprise par notre groupe en 2008 avec un analyseur thermique Perkin-Elmer Pyris-Diamond entre l'ambiante et 1000° C sous atmosphère d'azote avec une rampe de chauffe de 5°C.min⁻¹ (Figure 48). Le comportement thermique du dérivé à base d'ions Er³⁺ est représentatif de l'ensemble de la série.

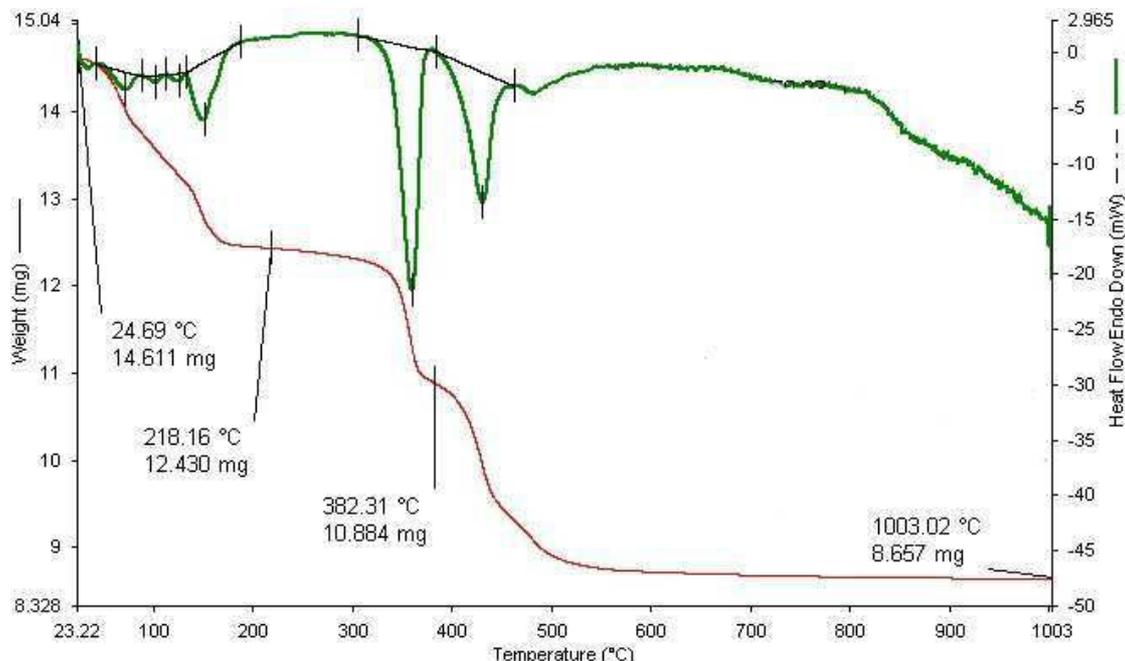


Figure 48 : Courbes ATG/TD du complexe $[Er_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$

Entre l'ambiante et 180°C, Unfried caractérise 5 phases de déshydratation dont deux à 100 et 180°C présentant 6 : 0 et 0 : 0 molécules d'eau respectivement. Les étapes de déshydratation se chevauchent et sont difficilement détectables surtout aux températures en dessous de 100°C. Ces phases ne sont malheureusement pas caractérisées structuralement, cette voie d'obtention ne permettant pas d'isoler de monocristaux. A l'issue de cette étude, seuls des spectres infra-rouge permettent de confirmer la conservation du cœur polynucléaire jusqu'à 280°C. Aux plus hautes températures, on observe la dégradation de l'entité conduisant à une phase oxo nitrate LnO(NO₃) puis oxyde Ln₂O₃.

La caractérisation structurale ne viendra que plus tard en 2009 et 2010, notre groupe ayant repris ces travaux^{38, 39}. La diffraction en température permet d'identifier seulement deux intermédiaires entre l'ambiante et 280°C. Ces intermédiaires correspondent aux phases sèche 6 : 0 et anhydre 0 : 0 citées plus haut. Les deux structures cristallines ont été résolues sur la base de leurs diffractogrammes poudre, un cristal de qualité suffisante ne pouvant être gardé intact par chauffage de la phase hydratée.

La phase sèche peut être obtenue par chauffage modéré, lyophilisation ou par séchage sous flux d'azote sec ou sous vide. Le dérivé à base d'ions Ho³⁺ : $[Ho_6(\mu_6-O)(OH)_8(NO_3)_6(H_2O)_6].2NO_3$ cristallise dans le groupe d'espace P1n1 (No. 7) avec

les paramètres de maille : $a = 13.951 \text{ \AA}$, $b = 10.227 \text{ \AA}$, $c = 12.949 \text{ \AA}$, $\beta = 88.85^\circ$, $V = 1847.2 \text{ \AA}^3$. En plus des 2 molécules d'eau de cristallisation, chaque terre rare perd 1 molécule d'eau coordonnée, le nombre de coordination est donc 8.

La structure de la phase anhydre a été résolue pour $\text{Ln} = \text{Y}$. Le composé $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_8]_\infty$ cristallise dans le groupe d'espace P-1 (No. 2) avec les paramètres de maille : $a = 10.394 \text{ \AA}$, $b = 9.507 \text{ \AA}$, $c = 9.373 \text{ \AA}$, $\alpha = 115.2^\circ$; $\beta = 119.1^\circ$; $\gamma = 97.35^\circ$, $V = 663.3 \text{ \AA}^3$. La suppression des molécules d'eau coordonnées aux terres rares conduit 4 des groupes nitrato, initialement isolés, à former des ponts entre les entités hexanucléaires. La structure est donc caractérisée par des chaînes inorganiques et neutres d'entités hexanucléaires selon [001] (Figure 49). Y_1 est en coordination 8 tandis que Y_2 et Y_3 sont en coordination 7 ce qui contraste avec les autres structures hexanucléaires où les terres rares admettent une coordination de 9. Les polyèdres sont très distordus, ce qui témoigne du caractère métastable de cette phase.

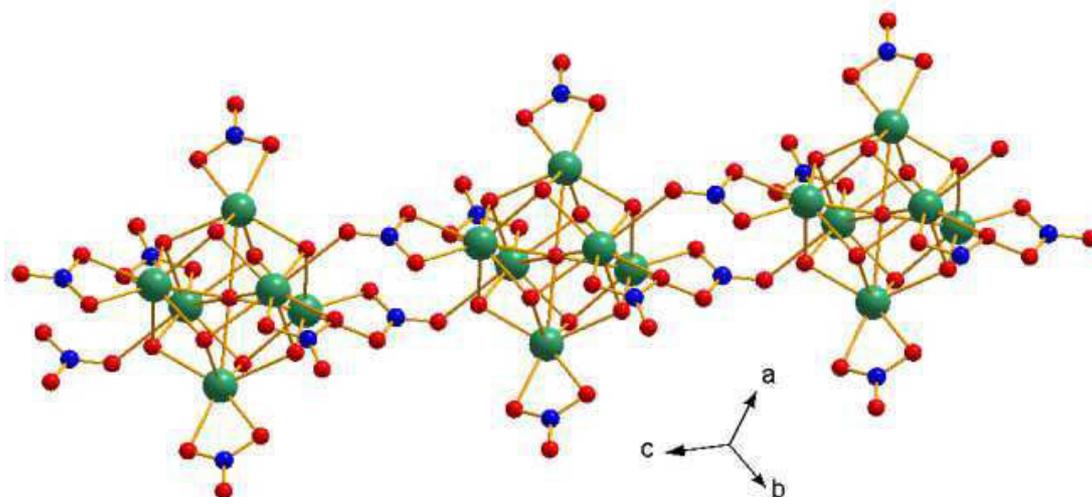


Figure 49 : Représentation du motif polymérique d'entités hexanucléaires dans $[\text{Ln}_6\text{O}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_8]_\infty$

Ces phases peuvent être obtenues par chauffage pour $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$ cependant leur domaine d'existence est fonction du rayon ionique de la terre rare. La Figure 50 représente la température d'apparition et de dégradation de la phase anhydre. Cette dernière est plus stable pour les terres rares de petit rayon ionique. Ce phénomène avait été observé sur un autre système⁴⁸. Cette stabilité sélective vient du fait que les terres rares de plus faible rayon admettent plus facilement un nombre de coordination faible, le composé est donc stable sur une plus grande gamme thermique.

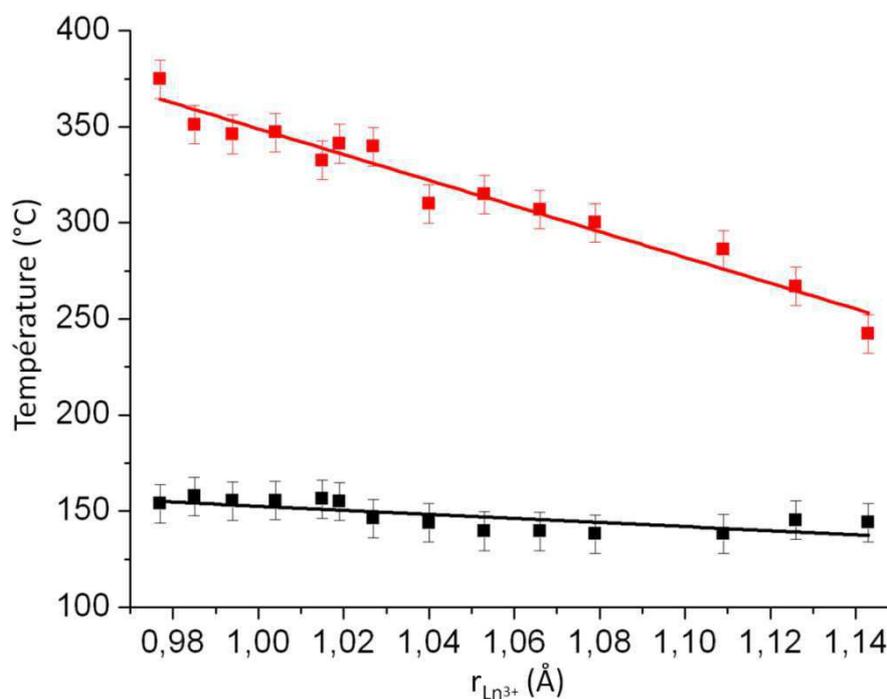


Figure 50 : Température d'apparition et de dégradation de la phase anhydre en fonction du rayon ionique de la terre rare en coordination 8 (Ln = Ce-Lu)

Les phases anhydres et séchées viennent enrichir la diversité des variétés isotopes et ont le mérite d'être disponibles avec toutes les terres rares du Ce au Lu. La phase anhydre est stable sur grande gamme thermique (100°C pour les grosses terres rares). Ces espèces sont moins susceptibles de s'hydrolyser en milieu réactionnel et constituent donc de bons précurseurs. Toutefois, le phénomène de déshydratation est réversible. Il suffit de quelques jours à l'air pour que la phase anhydre se réhydrate en phase 12 : 2 (4, 5, 6)³⁹. Elle peut aussi subir une réhydratation forcée en moins de 24h sous flux d'azote humide. Nous savons désormais que ce sont ces réarrangements structuraux que P. Unfried observait aux débuts des études thermiques entreprises en 1997. Cette faculté particulière constitue un problème pour le stockage des poudres ou pour leur réactivité en solvant non séché.

La Figure 51 permet de visualiser les différentes procédures de déshydratation-réhydratation qui mènent à l'obtention des phases isotopes liées au taux d'hydratation des complexes hexanucléaires.

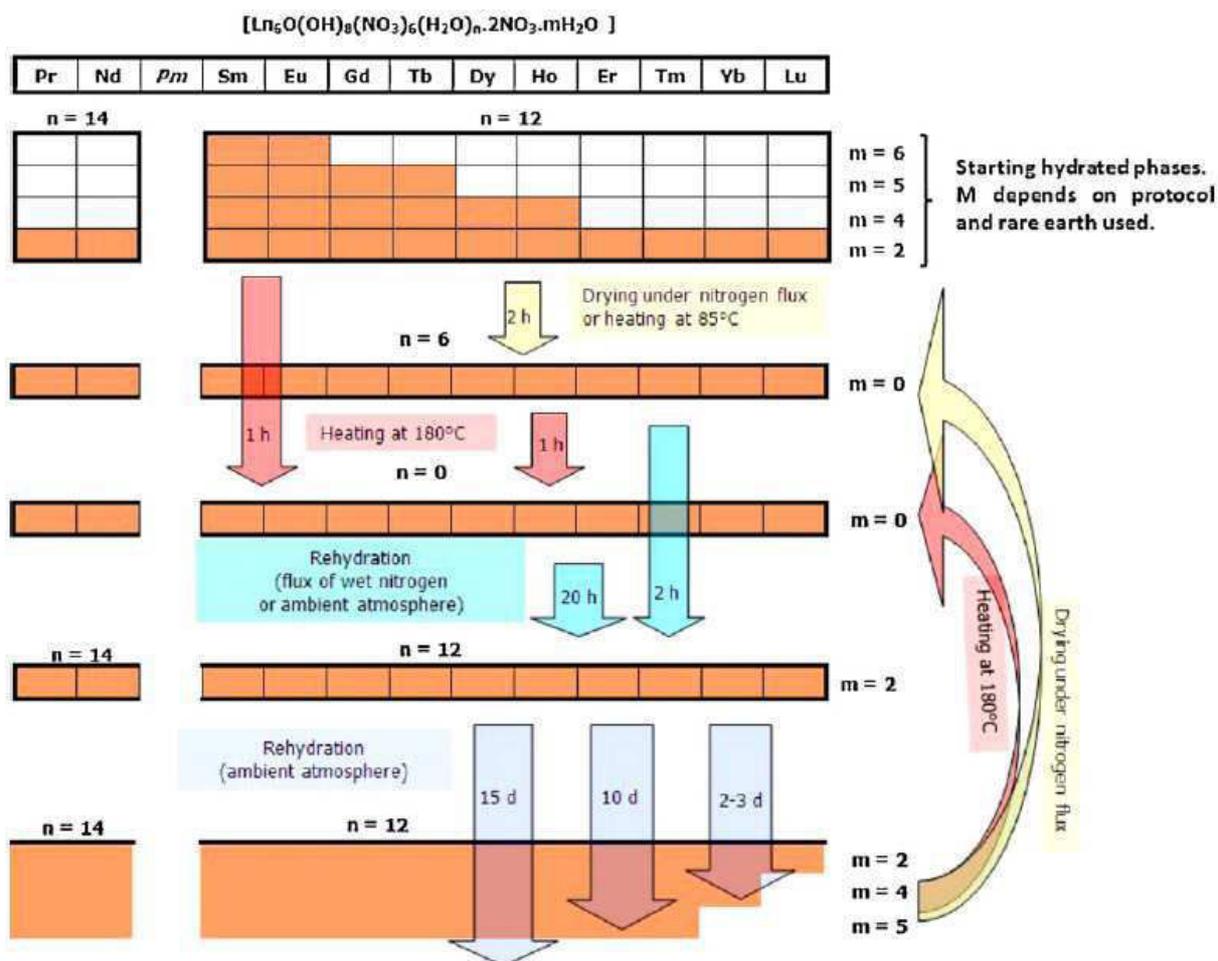


Figure 51 : Voies d'obtention des phases hexanucléaires isotopes liées au taux d'hydratation. Extrait de la référence³⁸.

3.4. Stabilité chimique

Des poudres microcristallines d'hexanucléaires non stockées en atmosphère sèche ($\text{HR} < 25\%$) s'hydratent rapidement. Cette hygroscopicité, si elle n'est pas contrôlée, peut aller jusqu'à dégradation complète des entités en quelques jours. Les poudres présentent une solubilité en milieu aqueux mais on observe rapidement la précipitation de l'hydroxyde de terre rare. Lorsque l'hexanucléaire est dissous dans une solution aqueuse concentrée en nitrate de terre, aucune précipitation ultérieure n'a lieu et l'évaporation de cette solution mène d'ailleurs à la cristallisation des complexes hydratés^{8, 34}. Bien sur, ce type de milieu n'est pas adéquat comme milieu de synthèse de composés ultérieurs. L'utilisation de l'entité comme précurseur moléculaire nécessite donc l'emploi de solvants organiques. Par le passé, une étude de solubilité et de stabilité a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10. Des solutions saturées ont été préparées. La stabilité ou non des entités dans les solvants a été établie sur la base des diagrammes diffraction des rayons X des poudres filtrées et recristallisées quand c'était possible (DMF, DMSO très peu volatiles). La solubilité a été estimée en dosant la concentration en ions Ln^{3+} par ICP.

Solvant	Constante diélectrique	Densité	Solubilité (g.L ⁻¹ à 20°C)	Dégradation
eau	80	1	destruction	A court terme
éthanol	24	0,789	3,5	A long terme
1-propanol	20	0,803	2,5	A long terme
1-butanol	18	0,810	3,0	Perte de cristallinité
2-butanol	18	0,810	3,0	
acétone	21	0,786	11,0	A court terme
acétonitrile	37	0,786	3,0	
THF	7,5	0,886	3,5	A court terme
DMSO	47	1,092	21,0	A court terme
DMF	38	0,944	17,5	A court terme
chloroforme	4,8	1,498	< 0,1	
dichlorométhane	9,1	1,327	< 0,1	
toluène	2,4	0,867	< 0,1	
hexane	2,0	0,655	< 0,1	

Tableau 10 : Solubilité des espèces hexanucléaires dans divers solvants organiques. Les termes à court et long terme correspondent respectivement à quelques heures et quelques jours

Globalement, les complexes hexanucléaires sont très solubles dans les solvants polaires (DMSO, DMF, THF) mais se dégradent rapidement (1 à 2 heures maximum). Il faut toutefois nuancer l'exactitude de ce résultat car ces solvants sont difficiles à sécher complètement. La destruction liée à la nature du solvant lui-même ou à sa difficulté à être sécher doivent donc être différenciées. Dans les alcools et CH₃CN le complexe est modérément soluble mais la dégradation survient bien plus tard (typiquement 2 à 3 jours). Ce type de solvant réalise un bon compromis toxicité/efficacité. Enfin, il est totalement insoluble dans les solvants non polaires. Pour solubiliser ce type d'espèces, il faut un solvant de polarité moyenne car le complexe est dicationique.

Les premières études de réactivité ont été effectuées en conditions destructrices à court terme (DMF, DMSO à 80°C) en présence de ligands aromatiques polycarboxylates, acides aminés ou dérivés. Seulement 3 cristaux ont pu être isolés avec les ligands isophthalate, pyromillitate⁴⁹ et en présence complexes de Cu^{II} avec des pinces oxomates accessibles⁵⁰. Pour ces 3 cas, la structure cristalline indique que l'entité polynucléaire s'est dissociée pendant la synthèse. Cependant, même si le résultat n'est pas celui escompté, ce mode de synthèse donne accès à des composés mononucléaires originaux qui n'ont pas pu

être obtenus autrement. La recherche de nouveaux systèmes construits à partir de précurseurs hexanucléaires a toutefois été poursuivie dans des conditions plus douces (dans les alcools et CH_3CN) et a abouti comme nous le verrons par la suite.

Par le biais des techniques expérimentales accessibles, il est difficile de trancher sur la stabilité du complexe en solution et d'autant plus quant à l'identité de l'agent destructeur (solvant, ligand ou association des deux ?). Une étude complémentaire viendra dans la 3^{ème} partie de ce manuscrit.

3.5. Propriétés optiques

Nos travaux ayant pour objectif de proposer de nouveaux systèmes luminescents, nous nous sommes attachés à caractériser finement les propriétés optiques des précurseurs hexanucléaires.

3.5.1. Absorption UV-visible

En guise de préambule aux mesures de luminescence nous avons effectué des mesures d'absorption en réflectance diffuse sur solide en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 650 et une sphère d'intégration Perkin-Elmer couverte de Spectralon. Compte tenu de l'absence de ligands organiques, notre système ne présente pas de transitions très énergétiques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$. Le spectre d'absorption pour chaque lanthanide est normalement bien connu pour l'ion seul⁵¹, mais la caractérisation pour le système hexanucléaire n'avait pas encore été réalisée. Elle permet de déterminer les niveaux d'excitation pour les lanthanides luminescents.

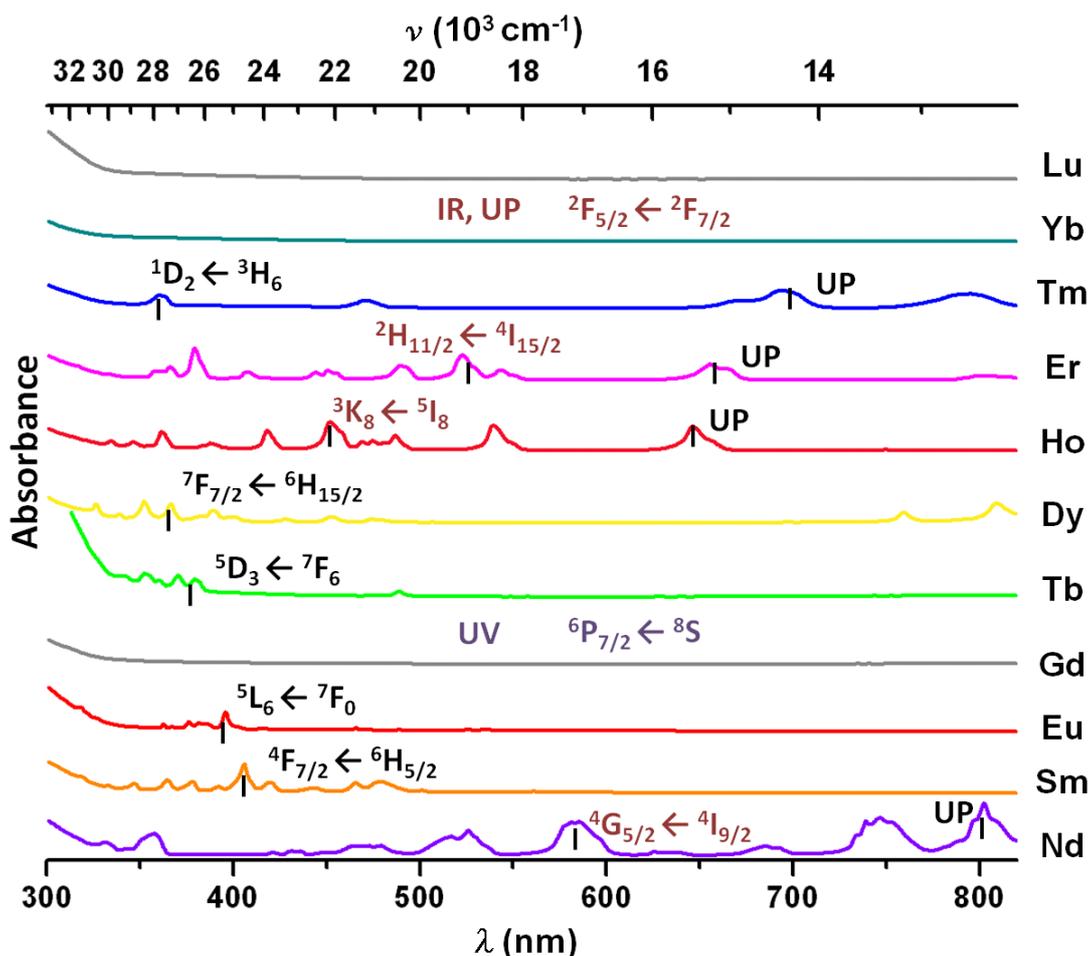


Figure 52 : Spectres d'absorbance normalisés pour la phase hexanucléaire 12 : 2 (Sm – Lu) et 14 : 2 (Nd). Les transitions couramment utilisées pour la luminescence dans le visible et la up-conversion sont indiquées en noir. Les transitions exploitées pour la luminescence dans le proche infrarouge sont en bordeaux.

3.5.2. Luminescence

Les spectres de luminescence pour Ln = Nd-Yb (sauf Gd) ont été mesurés à température ambiante directement sur solide pulvérulent avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III équipé d'une lampe pulsée au Xe. Les rendements quantiques ont été mesurés par méthode absolue⁵² dans une sphère d'intégration Jobin-Yvon. Les longueurs d'onde d'excitation ont été sélectionnées parmi les bandes $4f$ en fonction de l'accord entre les spectres d'absorption UV-Vis et les maxima d'intensité observés sur les spectres en mode excitation. Les résultats sont présentés en Figure 53. Étonnamment, nous avons pu mesurer un spectre d'émission pour chaque terre rare paramagnétique (excepté Gd) que ce soit dans le visible ou l'infra-rouge et ce malgré la présence de vibrateurs OH dans la sphère de coordination des terres rares. Le rendement quantique intrinsèque Q_{Ln}^{Ln} a pu être déterminé pour les terres rares émettant dans le visible (excepté Tm), la quantification dans l'infra-rouge n'étant pas disponible pour notre système de mesure. Certaines terres rares

sont plus affectées que d'autres par le quenching comme le montre l'évaluation du rendement quantique intrinsèque Q_{Ln}^{Ln} (Tableau 11).

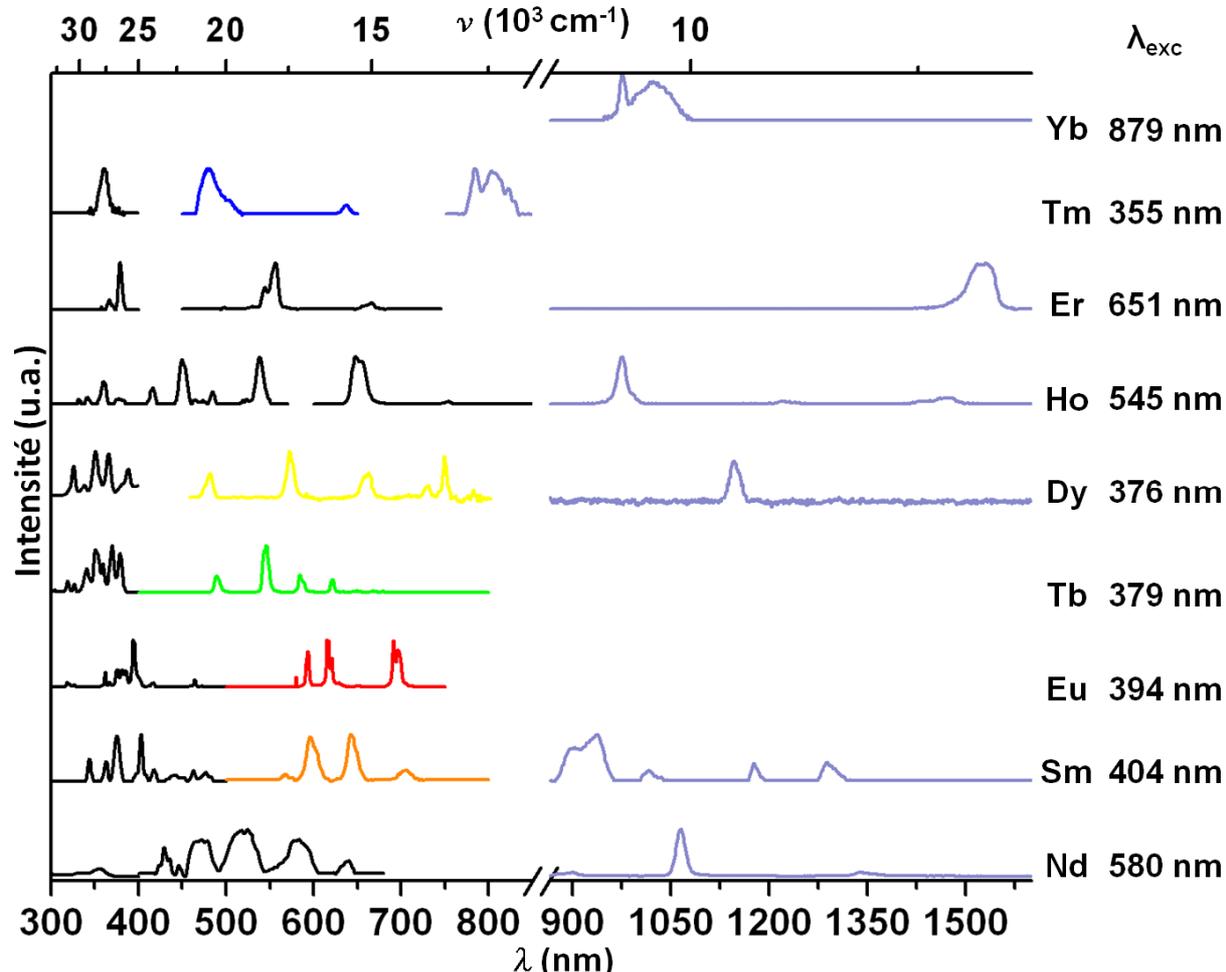


Figure 53 : Spectres normalisés d'excitation (noir) et d'émission du complexe hexanucléaire solide à l'ambiante pour Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm et Yb. Les spectres d'émission ont été enregistrés après excitation aux longueurs d'onde déterminées en absorption UV-Vis. Les spectres d'excitation ont été mesurés en prenant le pic le plus intense en mode émission.

Les complexes à base de Sm et Dy montrent une luminescence très faible mais celle des composés à base de Tb et Eu peut être observée à l'œil nu.

Ln	Φ_{Ln}^{Ln} (%)	τ_{obs} (ms)
Tb	28,9	0,74
Eu	7,6	0,19 – 0,22*
Dy	0,31	$9,2 \cdot 10^{-3}$
Sm	0,14	$6,8 \cdot 10^{-3}$

Tableau 11 : Données spectroscopiques à l'ambiante des complexes homo-hexanucléaires pour les terres rares émettant dans le visible. *mesuré à 77K.

Le spectre du composé à base d'euprimum (Figure 54) peut livrer des informations structurales intéressantes. Les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) s'éclatent en plusieurs composantes Stark.

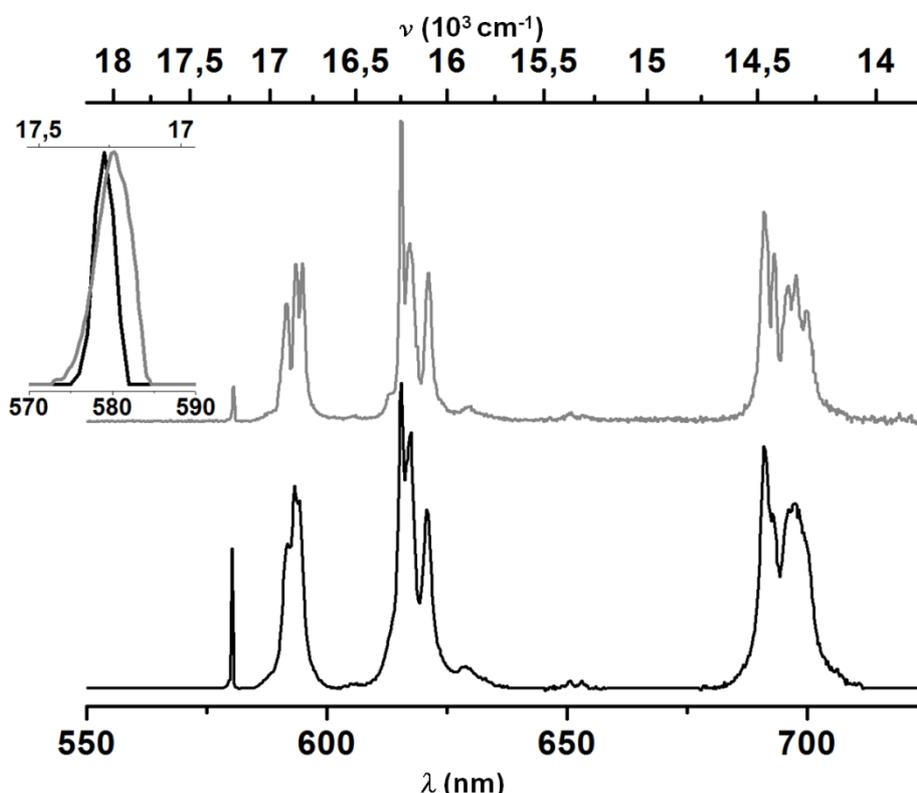


Figure 54 : Spectres d'émission du composé à base d'euprimum à l'ambiante (*bas*), à 77K (*haut*) pour $\lambda_{exc} = 396$ nm et transitions ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ en mode excitation pour $\lambda_{exc} = 619$ nm (*en encart*).

- La transition ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$, en encart sur la Figure 54, indique une seule composante à l'ambiante ($fwhm = 48$ cm^{-1}). Les niveaux 5D_0 et 7F_0 étant non dégénérés, une seule composante indiquerait qu'il n'existe qu'un seul site pour la terre rare au sein de la structure cristalline. Or, nous l'avons vu il en existe 3. Pour expliquer cette incohérence, il faut plutôt considérer les environnements chimiques très semblables entre les 3 sites cristallographiques. La Figure 46 du paragraphe 3.2 montre d'ailleurs que la similitude des sites pour $Ln = Eu$ est la plus grande sur l'ensemble de la série des terres rares. Ce n'est qu'à basse température (77K) que la raie s'élargit considérablement ($fwhm = 161$ cm^{-1}) et devient asymétrique ce qui vient appuyer notre hypothèse. Le problème viendrait plutôt de la lampe au Xe de notre spectromètre qui ne permettrait pas d'avoir la résolution nécessaire à l'observation des 3 sites (l'excitation laser est souvent privilégiée).
- Des informations qualitatives au regard de l'environnement chimique peuvent aussi être obtenues. En utilisant la corrélation faite par Frey et Horrocks sur l'énergie de la transition ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ et l'effet néphélauxétique généré par les ligands liés à l'ion Eu^{3+} nous prédisons une valeur de $17\,269.5$ cm^{-1} (579.05 nm) qui montre un excellent accord avec la

valeur expérimentale de $17\,269.4\text{ cm}^{-1}$ (579.06 nm). Le calcul est effectué en prenant en compte les valeurs tabulées suivantes $\delta_{\text{OH}_2} = -10.4$, $\delta_{\text{ONO}_2} = -13.3$, $\delta_{\text{OH}} = -11.6$, $\delta_{\mu_6-\text{O}} = -13.6$. Le dernier paramètre néphélauxétique pour le ligand oxo ($\delta_{\mu_6-\text{O}}$) n'est pas présent dans la description de Frey et Horrocks. La valeur que nous avons utilisée est extrapolée et correspond à une progression logique des paramètres reportés pour l'oxygène d'un aquo ligand (-10.4) et celui d'un ligand hydroxo (-11.6)⁵³.

- Le dénombrement des composantes pour les transitions plus énergétiques $J = 1, 2, 4$ est : 3, 5 et 7 respectivement. Le ratio entre la transition électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ fortement dépendante de l'environnement et la transition purement magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ est supérieur à 1. Ces deux observations mènent à la conclusion d'une symétrie locale faible ($\text{C}_{2\text{V}}$) des ions. Cela rentre en contradiction avec l'analyse des polyèdres réalisés avec le logiciel Shape qui aboutissait avec un accord respectable à une symétrie plus haute ($\text{C}_{4\text{V}}$). En $\text{C}_{4\text{V}}$, nous aurions dû obtenir 2, 4 et 5 composantes pour $J = 1, 2, 4$. La diffraction des rayons X indique donc un polyèdre de coordination effectif ou moyenné de plus haute symétrie, alors que la luminescence est localement bien plus restrictive.

Dans ce chapitre nous avons vu que le complexe hexanucléaire de terre rare pouvait être synthétisé par différentes voies. Le cœur polynucléaire octaédrique reste inchangé mais les groupements venant compléter la sphère de coordination des terres rares varient selon le mode opératoire employé (sulfonato, aquo ou nitrato pour les plus répandus). La voie nitrate est la plus pratique, elle mène malgré tout à plusieurs phases isomorphiques lié au taux d'hydratation. Cependant, à la suite de nos travaux le mode opératoire permet de sélectionner systématiquement la phase la moins hydratée. Elle peut être obtenue pour Ln = Pr-Nd et Sm-Lu, Y et présente deux isotopes partiellement ou totalement déshydraté. Les complexes à base de lanthanide paramagnétiques sont tous luminescents dans le visible ou le proche infra-rouge. Toutefois, ces propriétés de luminescence sont peu intenses et ne sont pas modifiables en l'état. Mais on peut pour cela considérer des complexes hétéro-hexanucléaires contenant des lanthanides de nature et propriétés diverses et différentes.

Références

1. C. Hennig, A. Ikeda-Ohno, W. Kraus, S. Weiss, P. Pattison, H. Emerich, P. M. Abdala and A. C. Scheinost, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 11734-11743.
2. P. Toledano, F. Ribot and C. Sanchez, *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2*, 1990, **311**, 1315-1320.
3. C. Hennig, S. Takao, K. Takao, S. Weiss, W. Kraus, F. Emmerling and A. C. Scheinost, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 12818-12823.
4. G. Lundgren, *Arkiv for Kemi*, 1953, **5**, 349-363.
5. C. Falaise, C. Volkringer and T. Loiseau, *Crystal Growth & Design*, 2013, **13**, 3225-3231.
6. K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard and C. Hennig, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**, 1336-1344.
7. K. E. Knope and L. Soderholm, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 6770-6772.
8. Z. Zak, P. Unfried and G. Giester, *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, **205**, 235-242.
9. J. Liu, E. A. Meyers and S. G. Shore, *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 5410-5411.
10. J. Pickardt, S. Wiese, L. von Chrzanowski and M. Borowski, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2000, **626**, 2096-2102.
11. W. J. Evans, N. T. Allen, M. A. Greci and J. W. Ziller, *Organometallics*, 2001, **20**, 2936-2937.
12. X. Fang, T. M. Anderson, C. Benelli and C. L. Hill, *Chemistry – A European Journal*, 2005, **11**, 712-718.
13. S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 814-816.
14. O. T. Summerscales, D. R. Johnston, F. G. N. Cloke and P. B. Hitchcock, *Organometallics*, 2008, **27**, 5612-5618.
15. Z.-C. Zhang, *Acta Crystallographica Section C*, 2008, **64**, m381-m383.
16. L.-F. Chen, J. Zhang, G.-Q. Ren, L. Zhao-Ji, Y.-Y. Qin, P.-X. Yin, J.-K. Cheng and Y.-G. Yao, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1088-1092.
17. F. Gandara, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, N. Snejko and M. A. n. Monge, *Crystal Growth & Design*, 2009, **10**, 128-134.
18. Y.-Z. Tong, Q.-L. Wang, G. Yang, G.-M. Yang, S.-P. Yan, D.-Z. Liao and P. Cheng, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 543-548.
19. G. Bozoklu, *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, 2011, **Chap IV**.
20. Y.-Q. Sun, H.-X. Mei, H.-H. Zhang, Y.-P. Chen and R.-Q. Sun, *Journal of Cluster Science*, 2011, **22**, 279-288.
21. Y.-L. Hou, G. Xiong, P.-F. Shi, R.-R. Cheng, J.-Z. Cui and B. Zhao, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 6066-6068.
22. J. Demel, P. Kubat, F. Millange, J. Marrot, I. Cisarova and K. Lang, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 2779-2786.
23. R. Wang, M. D. Carducci and Z. Zheng, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**, 1836-1837.
24. D.-S. Zhang, B.-Q. Ma, T.-Z. Jin, S. Gao, C.-H. Yan and T. C. W. Mak, *New Journal of Chemistry*, 2000, **24**, 61-62.
25. Z. Zheng and R. Wang, *Comments on Inorganic Chemistry*, 2000, **22**, 1-30.
26. Z. Zheng, *Chemical Communications*, 2001, 2521-2529.
27. A.-V. Mudring and A. Babai, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2005, **631**, 261-263.
28. A.-V. Mudring, T. Timofte and A. Babai, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 5162-5166.
29. N. Rukk, D. Al'bov, A. Skryabina, R. Osipov and L. Alikberova, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2009, **35**, 12-14.
30. J. H. Clark, *Green Chemistry*, 1999, **1**, 1-8.
31. K. Rossmanith and P. Unfried, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 1989, **120**, 849-862.
32. G. Giester, P. Unfried and Z. Zak, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **257**, 175-181.
33. D. Pelloquin, M. Louer and D. Louer, *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, **112**, 182-188.
34. N. Mahé, O. Guillou, C. Daiguebonne, Y. Gerault, A. Caneschi, C. Sangregorio, J. Y. Chane-Ching, P. E. Car and T. Roisnel, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 7743-7750.
35. I. A. Charushnikova and C. Auwer, *Crystallography Reports*, 2007, **52**, 226-229.
36. G. Calvez, O. Guillou, C. Daiguebonne, P. E. Car, V. Guillerm, Y. Gerault, F. Le Dret and N. Mahe, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 2349-2356.
37. G. Giester, Z. Zak and P. Unfried, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **481**, 116-128.

38. G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou and F. Le Dret, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **2009**, 3172-3178.
39. G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, T. Pott, P. Meleard and F. Le Dret, *Comptes Rendus Chimie*, 2010, **13**, 715-730.
40. M. O. Delcourt, N. Bois and F. Chouaib, *Equilibres chimiques en solution*, De Boeck Supérieur, 2000.
41. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 751-767.
42. D. Louer and M. Louer, *Journal of Solid State Chemistry*, 1987, **68**, 292-299.
43. D. F. Mullica, E. L. Sappenfield and D. A. Grossie, *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, **63**, 231-236.
44. M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE v. 2.1 University of Barcelona*, 2010.
45. L. Finger and Y. Ohashi, <http://journals.iucr.org/sincris-top/logiciel/volcal/>, 2000.
46. T. Roisnel, *CRYSTALLOGRAPHIC CALCULATIONS*, March 2014, www.cdifx.univ-rennes1.fr/cryscal.
47. P. Unfried, *Thermochimica Acta*, 1997, **303**, 119-127.
48. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J.-C. Bunzli, F. Gumy, L. Catala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. Gerault, K. Bernot and G. Calvez, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 3700-3708.
49. O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, F. Le Dret and P. E. Car, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**, 329-333.
50. G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, C. Daiguebonne, A. Caneschi and N. Mahé, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 3997-4003.
51. J. Hoogschagen and C. J. Gorter, *Physica*, 1948, **14**, 197-206.
52. A. Aebischer, F. Gumy and J.-C. G. Bunzli, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**, 1346-1353.
53. S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, C. Reber and D. Luneau, *Dalton Transactions*, 2009, 6809-6815.

**Deuxième partie : les complexes
hétéro-hexanucléaires comme
précurseurs solides pour la synthèse
de matériaux fonctionnels.**

Chapitre 4 : Complexes hétéro-hexanucléaires : synthèse et étude de l'ordre local.

Compte tenu de la proximité spatiale entre les terres rares qui constituent le motif de cœur, le complexe hexanucléaire est bien adapté à la conception de systèmes luminescents contenant deux ou plusieurs terres rares. Les faibles distances entre les centres optiques actifs ou inactifs doivent à des interactions potentielles fortes entre ces derniers. Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation structurale de complexes hétéro-hexanucléaires de formule chimique $[\text{Ln}_{6-x}\text{Ln}'_{6x}(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans la suite de ce document ils seront symbolisés par : $[\text{Ln}_{6-6x}\text{Ln}'_{6x}]^{2+}$.

4.1. Synthèse

4.1.1. Réactivité préférentielle

Pour ces composés, le mode opératoire de synthèse ne diffère pas de celui établi pour les complexes homo-hexanucléaires à l'exception près que les solutions de départ sont des mélanges de nitrates de terres rares. Nous avons effectué la synthèse de plusieurs séries de complexes hétéro-hexanucléaires $[\text{Ln}_{6-6x}\text{Ln}'_{6x}]^{2+}$ avec $0 \leq x \leq 1$ et $r_{\text{Ln}} < r_{\text{Ln}'}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ et Y). Nous nous sommes limités à 5 composés par série ($x = 16.67\%, 33.33\%, 50\%, 66.67\%, 83.33\%$). Lors des contrôles de composition effectués pour chaque composé par EDS, nous avons pu observer que les rapports relatifs expérimentaux entre terres rares ne correspondaient pas aux rapports relatifs des solutions de départ.

Il ne s'agit pas d'une erreur expérimentale mais bien d'une réelle tendance qui peut être généralisée à l'ensemble des couples étudiés. Pour l'illustrer, nous avons choisi la série $[\text{Eu}_{6-6x}\text{Tb}_{6x}]^{2+}$. La Figure 55 présente la teneur en Eu^{3+} dans l'hétéro-complexe cristallisé en fonction de la teneur présente dans le mélange de nitrates initial.

La composition de la plus grosse terre rare est sous estimée par rapport à celle de plus faible rayon ionique. Ainsi par exemple, pour une solution initiale contenant 50% d'ions Eu^{3+} , seuls 34% sont présents dans le solide. Cette tendance est particulièrement prononcée au milieu de la gamme de composition.

La synthèse du complexe hexanucléaire est donc assujettie à une réactivité différente selon les terres rares. La construction de l'abaque de la Figure 55 doit être établie pour chaque couple d'ions métalliques (voir annexes 4), afin de déterminer la composition des

batch initiaux qui mènent aux hétéro-complexes dans les compositions désirées. Par exemple, dans le cas du couple Eu-Tb (Figure 55), cet abaque nous indique que pour obtenir un complexe contenant 50% d'ions Eu^{3+} , la solution initiale de nitrates doit contenir 67% de ces ions. Cette démarche est fastidieuse et couteuse en termes de matière première (la séparation des ions terres rares dans les filtrats de synthèse n'est pas réalisable avec les moyens disponibles au laboratoire) mais elle aboutit à des résultats satisfaisants (voir à titre d'exemple le Tableau 12) avec des erreurs relatives de l'ordre 10%.

En pratique, la réactivité préférentielle de la petite terre rare dans un couple défini n'est donc plus un problème une fois que ces abaques ont été déterminés expérimentalement. Cependant, dans l'optique de la synthèse de systèmes hétéro-hexanucléaires contenant plus de deux terres rares de nature différente, il est important d'identifier les mécanismes qui gouvernent cette réactivité préférentielle.

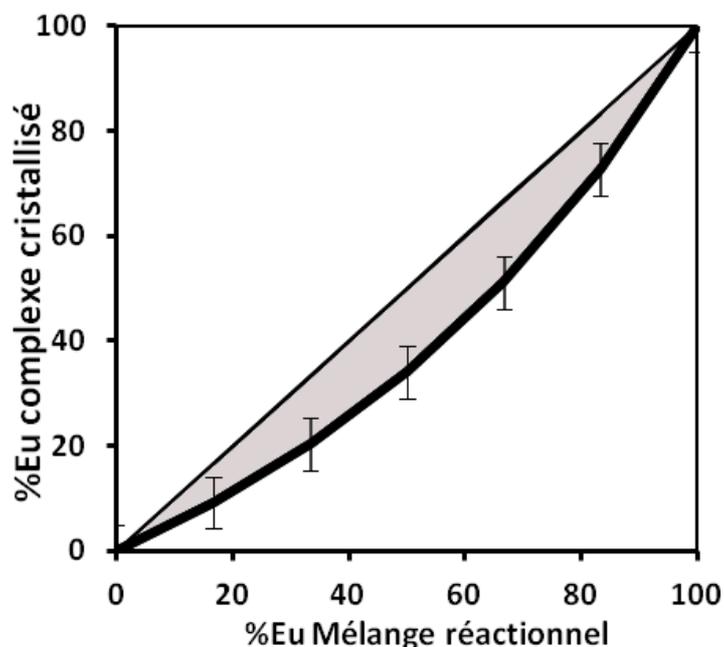


Figure 55 : Abaque du contenu en Eu^{3+} dans les complexes de la série $[\text{Eu}_{6-x}\text{Tb}_x]^{2+}$ ($0 < x < 1$) par rapport au contenu du batch initial.

4.1.2. Rationalisation

La synthèse de complexes hétéro-hexanucléaires a été effectuée pour 15 couples de terres rares, à chaque fois la plus grosse terre rare est défavorisée. Nous avons donc cherché à quantifier le défaut de réactivité associé à la plus grosse terre rare. L'estimation de l'aire de la surface grisée sur la Figure 55 nous a semblé être représentative de l'écart à caractériser. La valeur obtenue de la surface pour chaque système d'hétéro-atomes est ensuite normalisée par rapport à la somme de l'ensemble des valeurs tel que :

$$\Delta_{\text{réactivité}}(i) = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \quad \text{où } A_i \text{ est l'aire de la surface grisée correspondant au couple } i$$

Cette valeur normalisée représente la différence de réactivités des terres rares impliquées. Elle a été représentée pour chaque couple sur un diagramme en fonction des rayons ioniques des deux terres rares considérées (Figure 56).

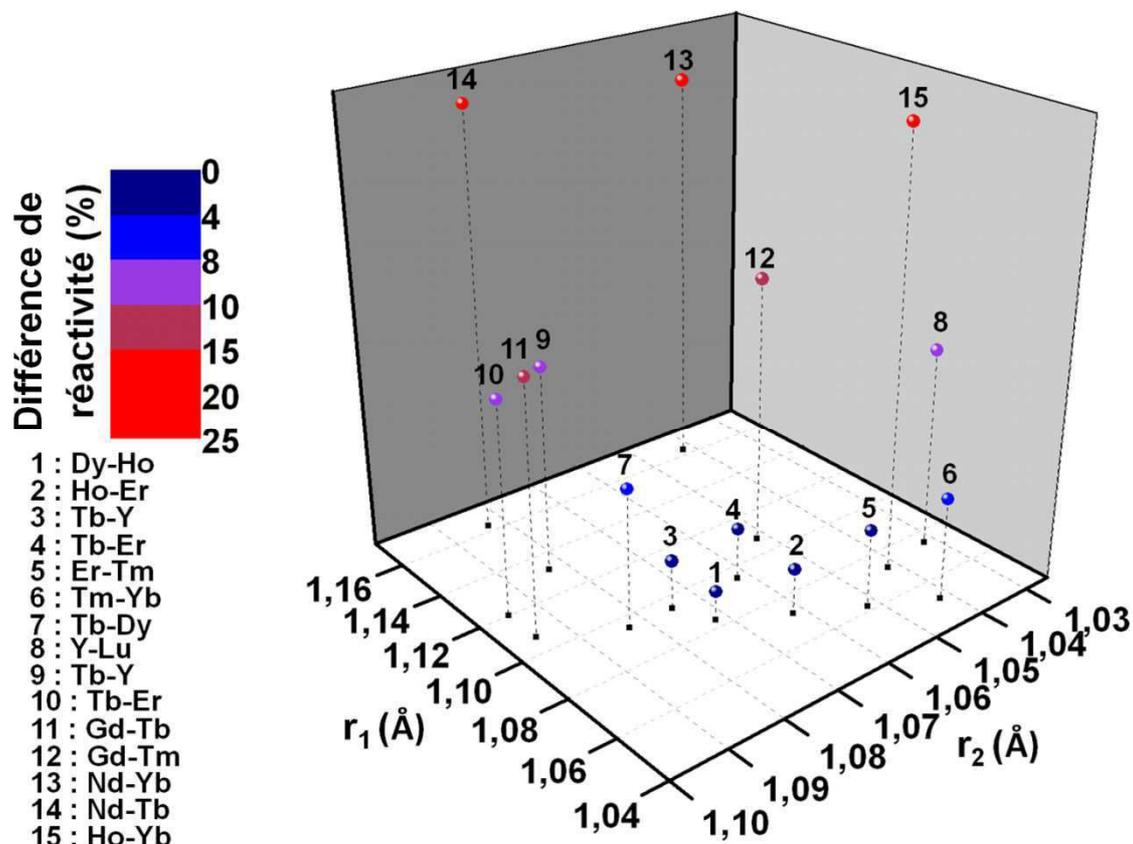


Figure 56 : Evolution de la différence de réactivité en fonction des rayons ioniques des ions terres rares considérés pour la synthèse des complexes hétéro-hexanucléaires.

Cette représentation permet de visualiser deux tendances. Afin de mieux les appréhender, elles ont été indiquées sur la Figure 57 qui est une version simplifiée de la Figure 56 :

- Il faut garder à l'esprit que la terre rare la plus grosse est toujours défavorisée en faveur de la plus petite.
- Plus l'écart $\Delta r = r_1 - r_2$ entre les rayons ioniques est grand (flèche orange sur la Figure 57), plus la valeur normalisée du défaut de réactivité augmente.
- En considérant des écarts de rayon ionique quasiment constants (ligne continue verte sur la Figure 57), la minimisation de la différence de réactivité semble converger vers une gamme donnée de rayon ionique (cercle discontinu rouge sur la Figure 57). Cette gamme est centrée sur 1.075Å soit le rayon des ions Y^{3+} et Er^{3+} et s'étend jusqu'à ceux des ions Dy^{3+} et Ho^{3+} .

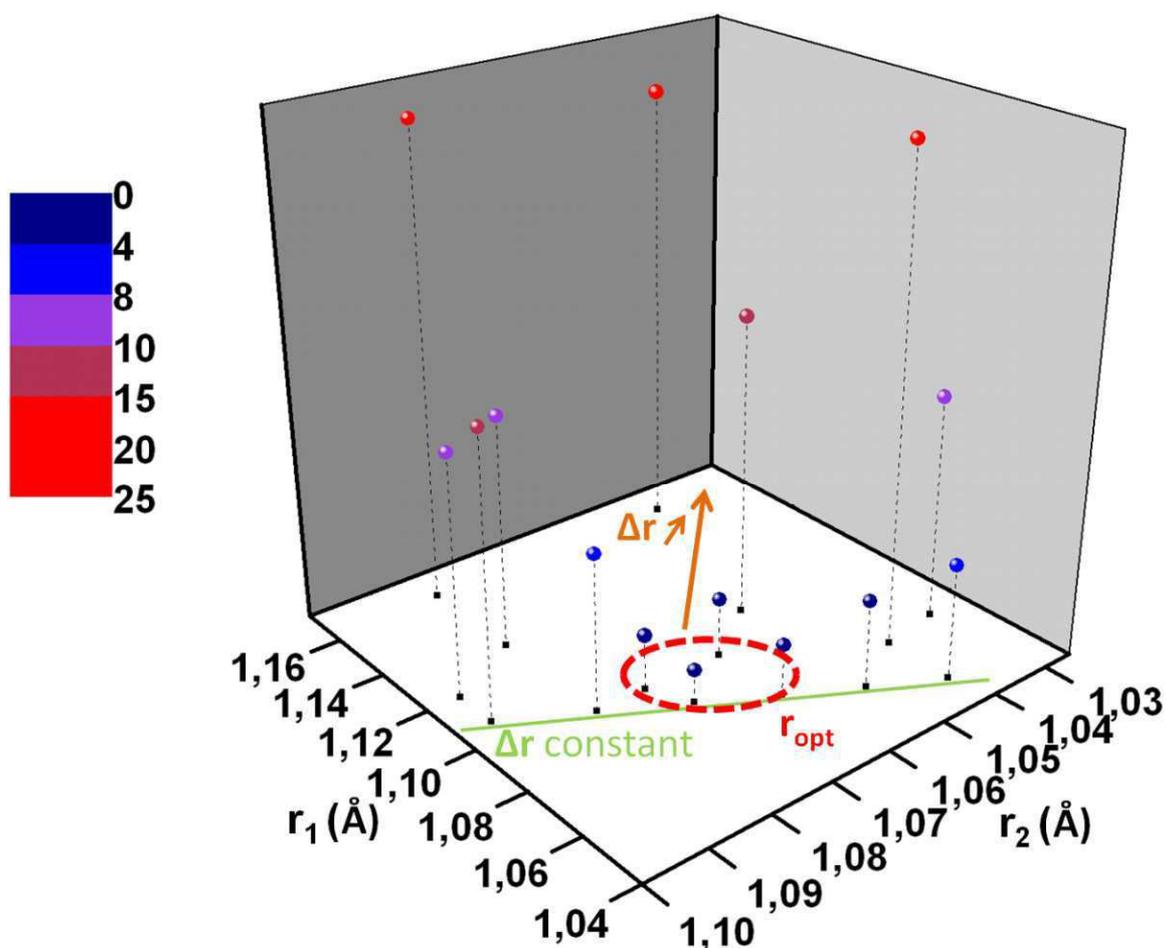


Figure 57 : Rationalisation des tendances observées lors des synthèses des complexes hétéro-hexanucléaires.

Dans le précédent chapitre, nous avons vu que les terres rares n'étaient pas équivalentes du point de vue de la synthèse des complexes homo-hexanucléaires. Les domaines de précipitation n'ont pas la même étendue, ils diminuent lorsque le rayon ionique augmente. Le rendement de la réaction évolue selon la même tendance. Certaines terres rares ont donc une affinité chimique plus importante à participer à la structure du complexe hexanucléaire. Cette affinité est-elle liée au rayon ionique de la terre rare. On peut vraisemblablement penser que la différence de rayon ionique se traduit par une différence de rendement de réaction entre les deux terres rares, ce qui peut expliquer les deux premières tendances.

Même si elle gouverne le processus, la différence de rayon ionique entre les terres rares n'est pas le seul facteur dont il faut tenir compte. La minimisation du défaut de réactivité semble converger autour des ions compris entre Dy^{3+} et Er^{3+} (en comptant Y^{3+}). La substitution entre les terres rares de ce groupe est particulièrement favorisée au sein du composé cristallisé (les écarts de réactivité entre les deux ions sont faibles). La zone en rouge sur la Figure 57 permet de définir une gamme de rayon optimal (r_{opt}) pour la taille du

cation accepté dans les sites cristallographiques de la structure cristalline du complexe. Ce rayon optimal se situe autour de 1.07 Å. Cette observation peut être corrélée avec l'analyse structurale que nous avons réalisée dans le chapitre précédent (Figure 46, chapitre 3, section 3.2. reproduit ci-dessous en Figure 58) dans laquelle nous avons montré que les polyèdres les plus réguliers sont ceux des éléments dont le rayon ionique est compris entre ceux des ions Dy^{3+} et Er^{3+} . La structure cristalline accuse en quelque sorte d'une affinité pour quelques terres rares spécifiques.

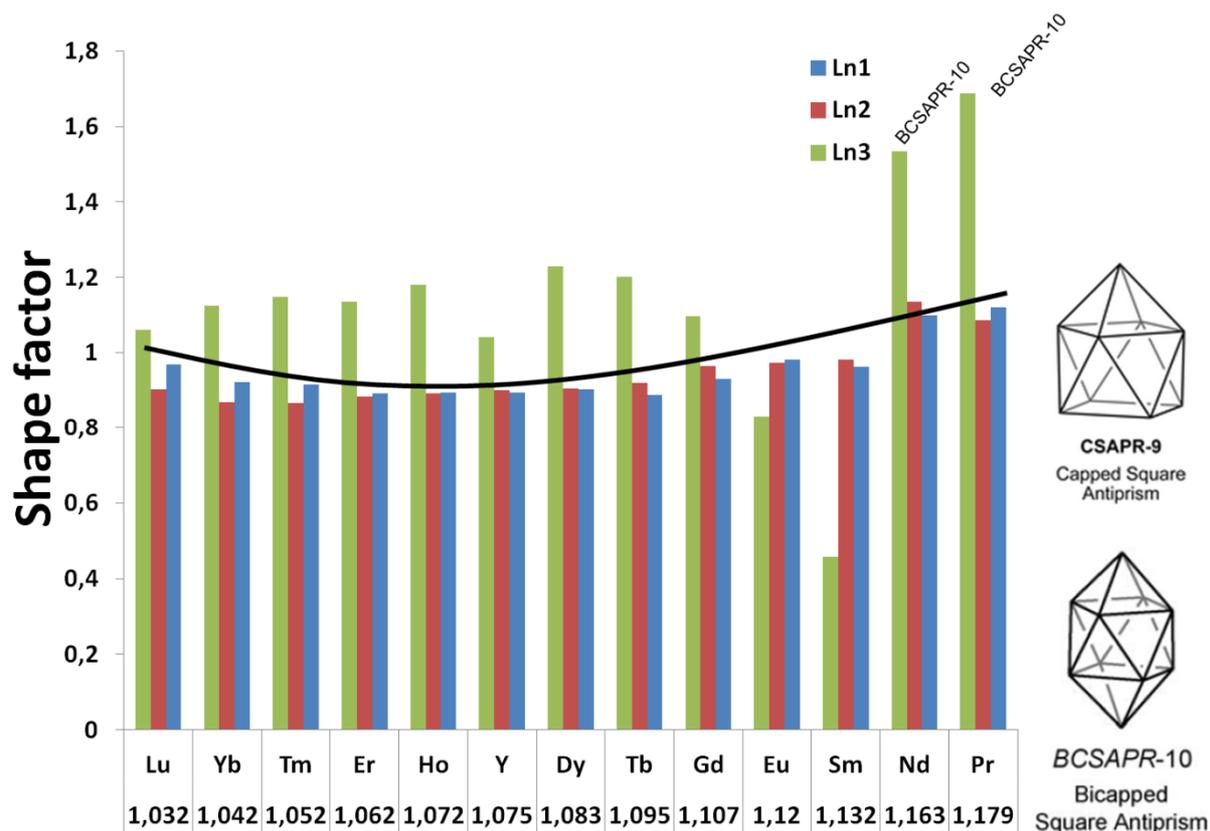


Figure 58 : Distorsion des polyèdres de coordination des lanthanides pour la structure 12 : 2 et 14 : 2. La courbe de tendance en noir représente l'allure de la valeur moyenne pour les sites Ln_1 et Ln_2 . Les polyèdres réguliers de référence sont dessinés à droite.

Malgré les tendances dégagées, la synthèse des 15 séries hétéro-hexanucléaires (soit un total de 87 composés en intégrant les complexes homo-hexanucléaires) ne permet pas une vue d'ensemble complète du phénomène. Ces travaux devront être poursuivis. La construction d'un modèle global pour modéliser l'ensemble des données est complexe. Notre étude ne permet pas de la réaliser mais elle apporte des éléments de réponse sur les phénomènes à l'origine de la réactivité préférentielle entre les terres rares.

4.2. Diffraction des rayons X

La description structurale de ce type de système hétéro-hexanucléaires n'est pas simple. Cette caractérisation est pourtant primordiale puisque l'ordre local entre les métaux va induire les propriétés physiques macroscopiques (notamment en luminescence et magnétisme).

Avant d'aller plus loin et étudier l'ordre local des ions lanthanides, nous avons décidé de mettre en évidence, par diffraction des rayons X, la différence entre un mélange biphasé à base de deux poudres de complexes homo-hexanucléaires et une poudre microcristalline issue de la synthèse de complexes hétéro-hexanucléaires.

Une série de complexes hétéro-hexanucléaires $[Y_{6-6x}Tb_{6x}]^{2+}$ avec $0 \leq x \leq 1$ a été synthétisée à l'aide de l'abaque correspondant (Tableau 12).

$[Y_{6-6x}Tb_{6x}]^{2+}$		
%Y ^a	%Tb ^a	x (%) ^b
79.12(3)	20.88(3)	16.67
62.25(3)	37.75(3)	33.33
43.49(3)	56.5(3)	50
30.07(3)	69.93(3)	66.67
12.27(3)	87.73(3)	83.33

Tableau 12 : Teneurs relatives entre ions Y^{3+} et Tb^{3+} pour la série de complexes hétéro-hexanucléaires $[Y_{6-6x}Tb_{6x}]^{2+}$. ^a valeurs expérimentales ; ^b teneurs de la solution de nitrate initiale.

L'analyse des poudres par diffraction des rayons X montre que les composés sont isostructuraux à la phase 12 : 2. A titre d'exemple, nous avons comparé le diagramme du complexe $[Y_3Tb_3]^{2+}$ ($x = 50\%$) avec celui d'un mélange biphasé 50:50 des deux complexes homo-hexanucléaires correspondants (Figure 59). Le diagramme de diffraction ne montre pas de pics de sur-structure ou de pics dédoublés. C'est par contre bien le cas pour le mélange biphasé où les pics présentent des épaulements à bas angles et se dissocient pour des angles plus élevés. Les pics du complexe hétéro-hexanucléaire adoptent une position moyenne entre les pics des deux complexes homo-hexanucléaires correspondants.

Il n'y a donc pas de ségrégation macroscopique, les terres ne forment pas d'homo-complexes qui cristallisent dans des cristallites différents. Chaque cristallite contient les mêmes teneurs relatives en ions Y^{3+} et Tb^{3+} que la poudre microcristalline dans son ensemble. La même observation a été faite pour tous les couples étudiés.

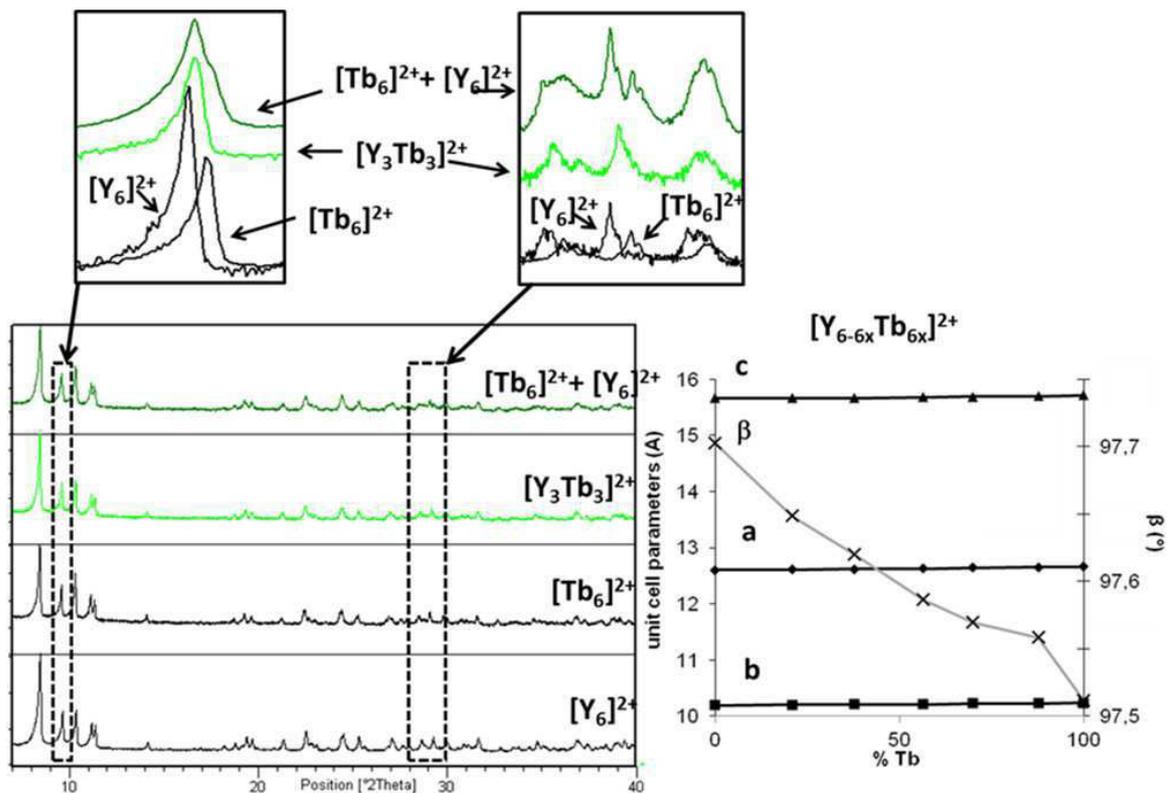


Figure 59 : *Gauche* : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les complexes homo-hexanucléaires de terbium $[Tb_6]^{2+}$, yttrium $[Y_6]^{2+}$, un mélange biphasé 50:50 $[Tb_6]^{2+} + [Y_6]^{2+}$ et pour le complexe homo-hexanucléaire correspondant $[Y_3Tb_3]^{2+}$. *Droite* : Paramètres de maille en fonction du contenu en Tb^{3+} pour la série hétéro-hexanucléaire $[Y_{6-6x}Tb_{6x}]^{2+}$.

Les deux terres rares sont intégrées au sein d'une même maille comme le montre la déformation de la maille en fonction du contenu en Tb^{3+} (Figure 59). L'affinement des paramètres de maille a été effectué avec le logiciel Checkcell (version modifié du programme Cellref de la suite CRYSFIRE¹) sur la base des 20 premiers pics de diffraction.

La diffraction des rayons X laisse penser que les complexes hétéro-hexanucléaires se comportent comme des solutions solides. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir d'informations sur l'ordre local des terres rares et laisse donc planer de sérieux doutes quant à la distribution des ions au sein des entités moléculaires. La composition des cristallites est encore incertaine : sont-ils composés d'un mélange d'entités moléculaires homo- ou hétéro-hexanucléaires ?

4.3. Résonance magnétique nucléaire

Nous nous sommes tournés vers la spectroscopie RMN qui est une technique de caractérisation structurale autorisant l'accès à l'ordre local des noyaux. Les complexes hexanucléaires $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ qui font l'objet de nos travaux permettent, d'un point de vue spectroscopique, d'étudier les noyaux 1H et ^{89}Y . En effet, l'isotope naturellement abondant de l'oxygène (^{16}O) ne résonne pas dans les conditions

d'expériences RMN, celui de l'azote ^{14}N est quadripolaire et présente donc un comportement complexe, enfin, la plupart des ions terres rares sont paramagnétiques, ce qui, nous le verrons, au premier abord complique la compréhension des spectres. D'autre part, la technique RMN du noyau ^1H en solution est actuellement utilisée en routine, cependant à l'état solide, les spectres expérimentaux sont marqués par un manque de résolution provenant du couplage dipolaire (voir plus loin). A partir de ce constat spectroscopique et par rapport à la problématique de notre étude (substitution des ions terres rares) nous avons focalisé notre attention sur la spectroscopie RMN du noyau ^{89}Y . Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Laurent Le Pollès, maître de conférences à l'ENSCR et le Dr. Claire Roiland ingénieure de recherche CNRS au sein de l'UMR 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes. En guise de préambule, nous ferons ici un rappel théorique sur la technique RMN.

4.3.1. Théorie

4.3.1.1. Description phénoménologique

Une expérience RMN consiste à étudier la réponse magnétique d'un ou plusieurs noyaux au sein d'un matériau plongé dans un champ magnétique intense \vec{B}_0 et perturbé par un champ radiofréquence $\vec{B}_{\text{RF}}(t)$ plus faible. Au sens de la physique, un noyau est considéré comme une particule chargée tournant sur elle-même (Figure 60). Cette particule présente un moment cinétique nucléaire ou spin nucléaire \vec{I} qui génère alors un moment magnétique noté $\vec{\mu}$ tel que : $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$ où γ est le rapport gyromagnétique intrinsèque au noyau considéré. Les noyaux sont alors assimilés à de petits dipôles magnétiques qui interagissent avec le champ magnétique extérieur.

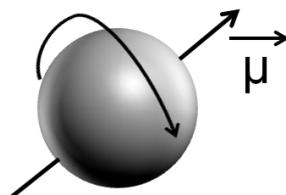


Figure 60 : Représentation d'un noyau possédant un moment magnétique non nul

Selon le noyau, le spin nucléaire peut prendre des valeurs différentes (Tableau 13). Un noyau de spin nul ne pourra pas être étudié en RMN.

Spin I	0	1/2	> 1/2
Noyau	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{89}\text{Y}$	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}, ^{27}\text{Al}$

Tableau 13 : Valeurs de spin nucléaire pour quelques noyaux couramment rencontrés en RMN.

Les $2I+1$ états de spin sont quantifiés. Les noyaux de spin demi-entier possèdent donc $2 \times 1/2 + 1 = 2$ états de spin de valeur $+1/2$ et $-1/2$.

En absence de champ magnétique extérieur, les états de spins nucléaires sont dégénérés (équivalents en termes d'énergie). Les spins nucléaires prennent des orientations aléatoires.

Lorsqu'on applique un champ magnétique externe \vec{B}_0 , les spins interagissent avec \vec{B}_0 : il s'agit de l'interaction Zeeman. Les spins s'orientent dans le même sens ou le sens opposé de \vec{B}_0 . Le principal effet de l'interaction Zeeman est la levée de dégénérescence du niveau fondamental, elle révèle les $(2I+1)$ niveaux. L'énergie Zeeman correspondant à ces niveaux s'écrit :

$$E_m = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -m \gamma B_0 \quad \text{où } m \text{ est le nombre quantique magnétique } (m = I, I-1, \dots, -I).$$

La rotation sur lui-même du noyau entraîne un mouvement de précession du moment magnétique par rapport à \vec{B}_0 . On définit alors pour $\vec{\mu}$ une vitesse angulaire ω_0 et une fréquence de rotation appelée aussi fréquence de Larmor ν_0 (de l'ordre de la centaine de MHz).

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{et} \quad \nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

La différence d'énergie entre les niveaux après levée de dégénérescence est constante entre chacun d'entre eux. Elle est très faible (de l'ordre de grandeur des ondes radios) et peut s'écrire :

$$\Delta E = h\nu_0 = h\gamma \frac{B_0}{2\pi} = \gamma \hbar B_0$$

La Figure 61 permet d'illustrer l'effet Zeeman. A l'échelle du matériau, on travaille sur l'aimantation qui est représentative de l'interaction entre les moments magnétiques nucléaires et le champ externe. Nous noterons ici qu'un noyau « bas γ » est difficilement observable à bas champ.

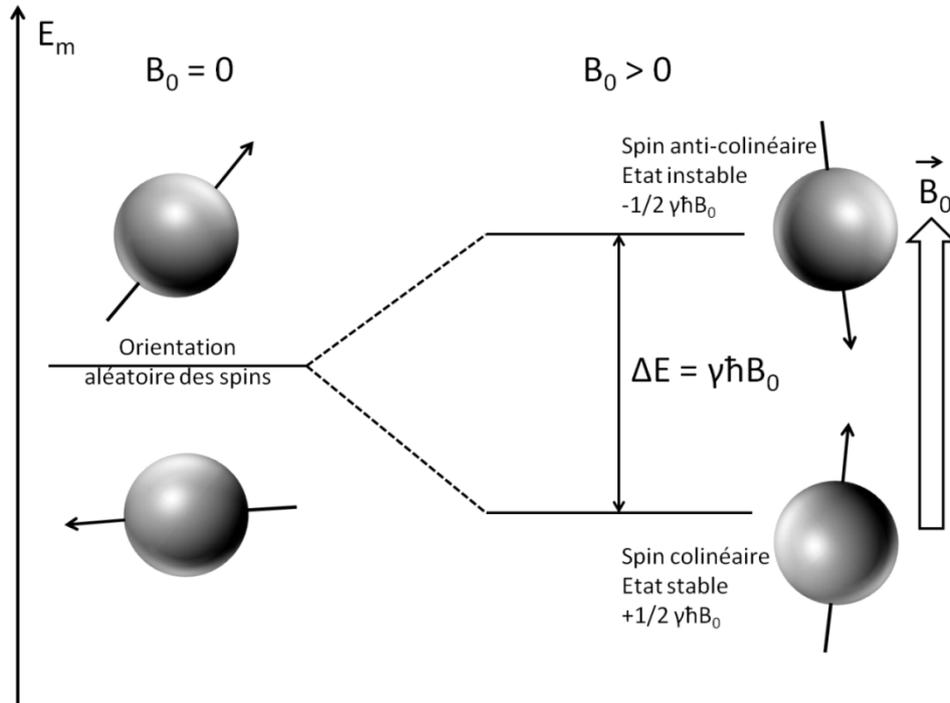


Figure 61 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour un spin nucléaire $\frac{1}{2}$ en fonction du champ magnétique statique externe B_0 .

La résonance du noyau est définie lorsqu'il y a transition entre les différents niveaux d'énergie Zeeman E_m . Pour induire ces transitions, le système de spins est perturbé/excité par un train d'ondes impulsionnelles magnétiques dans le domaine des radiofréquences B_1 . Les spins sont placés brutalement hors équilibre. Pour qu'il y ait résonance la fréquence de B_1 doit être égale à la fréquence de Larmor du noyau :

$$\nu_1 = \nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

Après excitation, les spins reviennent à leur état initial, ils relaxent. C'est cette relaxation qui est exploitée pour donner naissance au signal RMN. Après basculement des spins, on détecte la composante de l'aimantation macroscopique dans le plan transverse à \vec{B}_0 (Figure 62).

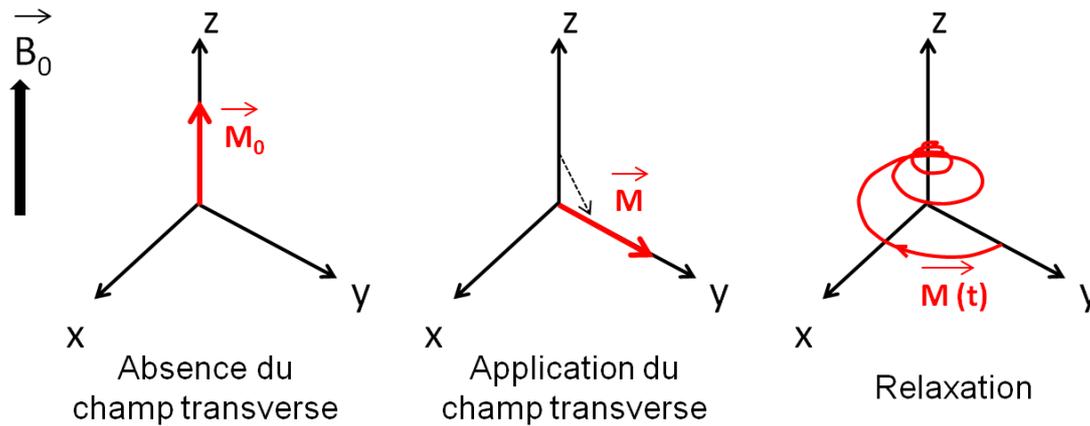


Figure 62 : Evolution de l'aimantation en fonction de l'application du champ radiofréquence B_1 . Aimantation macroscopique pour un champ B_0 (gauche). Application de l'impulsion radiofréquence B_1 pour une durée d'impulsion $\pi/2$ (centre). Relaxation après arrêt de B_1 (droite).

La relaxation de l'aimantation enregistrée dans le plan xy est aussi appelée en anglais Free Induction Decay ou FID. Chaque noyau présentant des environnements chimiques différents génère sa propre FID de fréquence propre. Le signal RMN obtenu doit donc être traité par une analyse de Fourier, pour avoir accès à l'identification de la fréquence de chaque site (Figure 63).

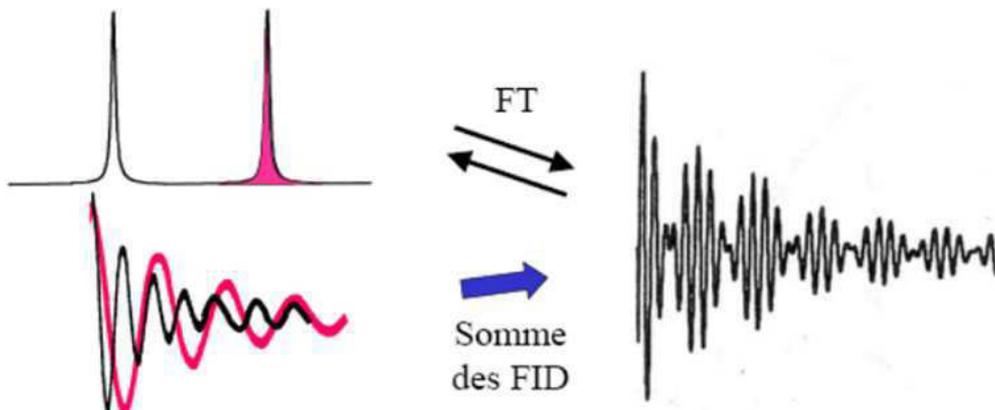


Figure 63 : Représentation schématiques des informations contenues dans un signal FID

On différencie deux paramètres temporels correspondant aux deux processus de relaxation :

- Le temps de relaxation transversale ou spin-spin T_2 . Il définit l'évolution du processus de relaxation dans le plan transversal. Il est bien évidemment directement corrélé à la FID.
- Le temps de relaxation longitudinale ou spin-réseau T_1 . Il caractérise le retour de l'aimantation à l'équilibre selon l'axe z. Cette constante caractérise l'échange d'énergie entre les noyaux et leur environnement. En liquide, elle est de quelques secondes mais peut atteindre plusieurs heures en solide. En pratique, il est primordial de prendre en compte ce temps de relaxation et d'introduire un temps d'attente entre deux expériences successives ($D_1 \sim 4 \text{ à } 5 T_1$) sous peine de ne pas avoir de spectre quantitatif.

4.3.1.2. Les interactions

Les spins ne sont pas isolés et interagissent avec leur environnement et entre eux. L'hamiltonien qui décrit l'énergie du système de spins peut alors s'écrire :

$$H = H_0 + H_1 + H_{CS} + H_D + H_Q + H_J$$

H_0 est l'hamiltonien Zeeman que nous avons évoqué précédemment,

H_1 l'hamiltonien qui décrit l'interaction avec le champ perturbateur B_1 ,

H_{CS} l'hamiltonien de déplacement chimique,

H_D l'hamiltonien de couplage dipolaire (couplage spin-spin) à travers l'espace,

H_Q l'hamiltonien quadripolaire *que nous ne détaillerons pas ici car il s'applique uniquement aux noyaux de spin $> 1/2$*

H_J l'hamiltonien de couplage J qui décrit les interactions spin-spin au travers des liaisons chimiques.

L'hamiltonien H_0 est prépondérant par rapport aux autres.

Au sens de la mécanique quantique, les autres interactions sont traitées comme des perturbations de l'hamiltonien Zeeman. Le « poids » de ces derniers se distingue selon leur nature mais aussi selon l'anisotropie du milieu (solide ou liquide). Toutes ces interactions ont un caractère anisotrope et sont décrites par des tenseurs. En solution, l'interaction dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique sont moyennées compte tenu de la dynamique moléculaire : les interactions prépondérantes sont le couplage J , le déplacement chimique isotrope et bien entendu l'effet Zeeman. Nous nous efforcerons de décrire chacune des interactions afin d'apporter une vision globale. Néanmoins la section qui suivra ne décrira que les expériences réalisées sur solide pulvérulent, des expériences de routine en solution seront décrites dans un autre chapitre.

- **Interaction de déplacement chimique**

Dans la matière, les noyaux sont entourés par leur nuage électronique. Le champ magnétique subit par les noyaux est alors modifié par écrantage tel que :

$\vec{B} = \vec{B}_0 (1 - \sigma) = \vec{B}_0 (1 - \sigma_d + \sigma_p)$ où σ est la constante d'écran. Elle est exprimée sous la forme diagonalisée d'un tenseur : $\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$. Les valeurs du tenseur sont en fait la somme de deux contributions :

- σ_d : contribution diamagnétique. Elle dépend de l'état fondamental du système électronique. Elle produit un champ opposé à \vec{B}_0 , c'est pourquoi on parle d'écrantage du noyau.

- σ_p : contribution paramagnétique, elle est présente quand le matériau contient des noyaux avec des spins non appariés. \vec{B}_0 a pour effet de déformer les couches électroniques, ces dernières se polarisent et produisent un champ de même sens. La contribution paramagnétique peut avoir un effet drastique sur le spectre RMN si les couches électroniques du noyau observé ne sont pas sphériques.

Finalement, pour chaque environnement électronique différent, le champ \vec{B}_0 perçu par le noyau est différent. Chaque noyau a donc sa propre fréquence de résonance. Quand on considère un échantillon solide pulvérulent plongé dans un champ statique B_0 , l'orientation aléatoire des cristallites engendre un tenseur de déplacement chimique non nul qui dépend de celui de la constante d'écran. L'orientation aléatoire du tenseur par rapport au champ magnétique statique est repérée par les angles α et β . L'expression de la fréquence de résonance modifiée par l'interaction de déplacement chimique peut être exprimée sous la forme :

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + \nu_{CS}(\alpha, \beta) = \gamma \frac{B_0}{2\pi} (1 - \sigma_d + \sigma_p) \\ &= \nu_0 \left[1 - \sigma_{iso} - \frac{\sigma_{CS}}{2} (3\cos^2\beta - 1 + \eta \sin^2\beta \cos 2\alpha) \right] \end{aligned}$$

où σ_{iso} est le déplacement chimique isotrope (la trace de la matrice du tenseur de déplacement chimique), σ_{CS} caractérise l'étendue de l'anisotropie de déplacement chimique et η le paramètre d'asymétrie.

La position de la raie est déplacée de quelques Hz à quelques kHz. Les constantes d'écran étant difficilement mesurables, on introduit alors la notion de déplacement chimique (*Chemical Shift*). La position de la raie est repérée par rapport à une raie d'une substance de référence :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{\sigma_{ref}} \cdot 10^6 \sim (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6$$

L'anisotropie de déplacement chimique aboutit à des spectres complexes et larges dont il est possible de tirer des informations. On parle de spectre statique (Figure 64). Cependant, en première approche on préfère considérer la valeur isotrope du déplacement chimique δ_{iso} . Pour obtenir cette valeur, la technique la plus utilisée est la rotation à l'angle magique ou MAS pour *Magic Angle Spinning*. Elle permet d'obtenir une meilleure résolution en moyennant l'anisotropie. Le principe du MAS est de recréer artificiellement le mouvement brownien qui s'opère en liquide. On fait tourner l'échantillon dans un rotor autour d'un axe incliné par rapport à B_0 d'un angle particulier appelé angle magique (Figure 64). La rotation du rotor a pour effet de moduler la fréquence de résonance dont l'expression peut être approximée telle que :

$$\nu = \nu_0 + \nu_{CS}(\alpha, \beta) \times \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2}$$

Pour $\theta_{\text{MAS}} = 54.74^\circ$, le terme $(3\cos^2\beta - 1)$ s'annule et $\delta = \delta_{\text{iso}}$. Si la vitesse de rotation du rotor qui contient le solide est assez élevée, l'approximation de l'expression de la fréquence de résonance est valable, l'anisotropie est réduite. Si elle est trop faible, on observe la présence de répliques de la transition isotrope qu'on appelle bandes de rotation dont la position est dépendante de la vitesse de rotation (Figure 64). Pour un spin $1/2$, δ_{iso} peut être mesurée directement par la présence de la raie isotrope, sa position est indépendante de la vitesse de rotation.

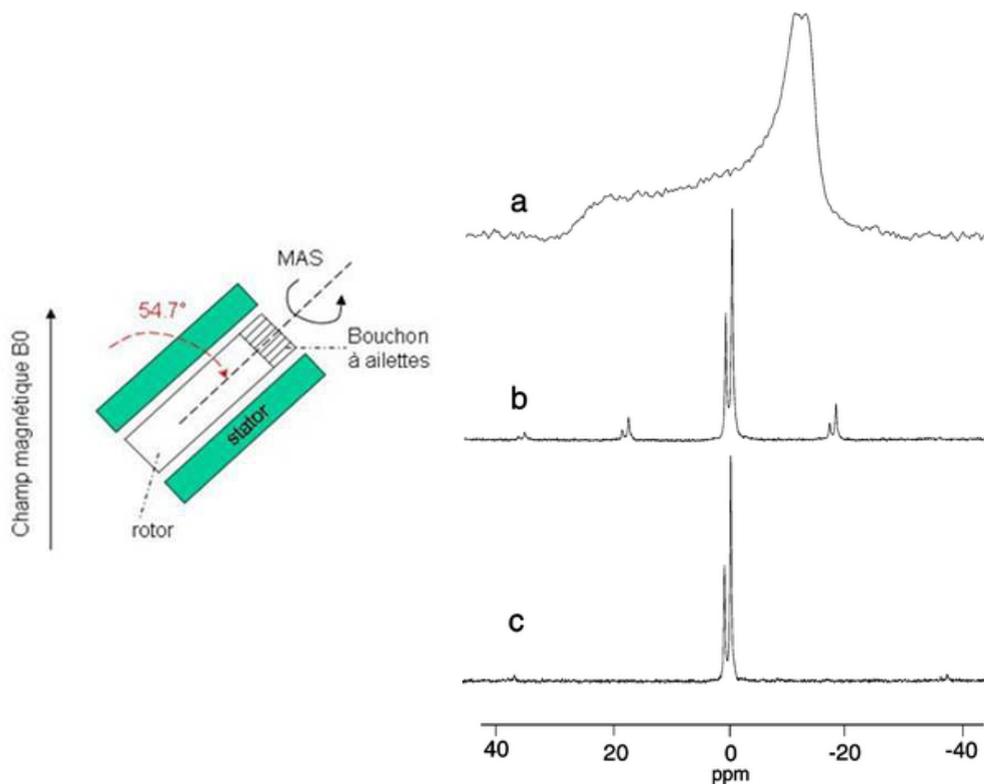


Figure 64 : *Gauche* : Schéma d'un rotor en rotation à l'angle magique. *Droite* : Spectres RMN ^{31}P en mode statique (a) en rotation à l'angle magique à 2.9kHz (b) et à 6.0kHz (c). Extraits de la référence ².

- **Interaction couplage direct dipolaire**

L'interaction dipolaire fait référence au couplage existant entre les moments magnétiques nucléaires d'un système de spins voisins (spins identiques ou différents). L'intensité de ce couplage est fonction de la distance r_{12} séparant les deux spins et de l'angle β qui décrit l'orientation par rapport au champ statique (Figure 65).

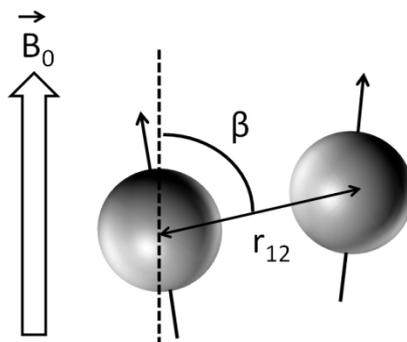


Figure 65 : Représentation du couplage dipolaire entre deux spins plongés dans un champ statique.

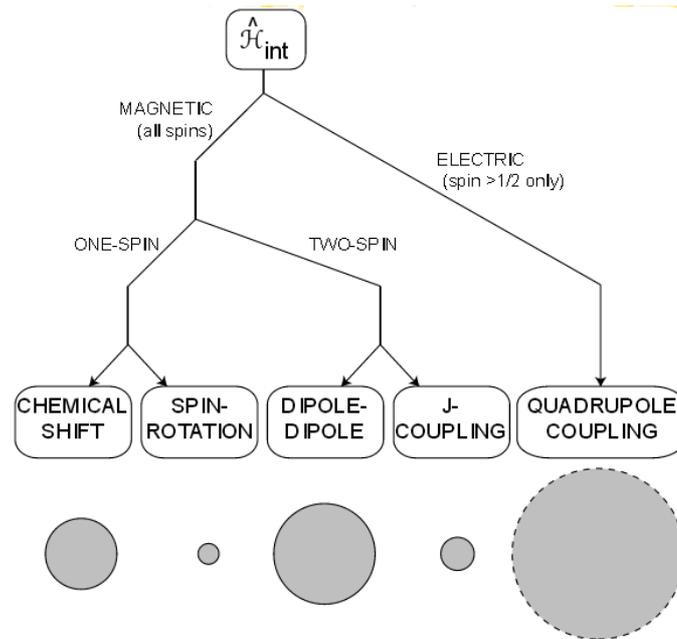
La fréquence de résonance s'exprime telle que : $\omega_D \propto \frac{\mu_0 \hbar \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r_{12}^3} (3\cos^2\beta - 1)$ où γ_1 et γ_2 sont les rapports gyromagnétiques des deux noyaux. On remarquera qu'elle est indépendante du champ B_0 . Elle est cependant dépendante du produit des rapports gyromagnétiques des noyaux étudiés et inversement proportionnelle au cube de la distance séparant les noyaux. Il y a donc un facteur spatial important à considérer. Cette interaction se traduit par une distribution plus large de déplacement chimique qui élargit les raies. Le terme $3\cos^2\beta - 1$ peut être modulé par la rotation à l'angle magique. Le couplage peut être induit et exploité en tant qu'avantage (voir 4.3.1.4, polarisation croisée) et/ou supprimé pour gagner en résolution (découplage). Le couplage dipolaire homonucléaire est à l'origine de la faible résolution des spectres ^1H ou ^{19}F observée en phase solide, ces noyaux sont en effet caractérisés par des rapports gyromagnétiques élevés ($\gamma_{\text{H}} = 42.58 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$, $\gamma_{\text{F}} = 40.05 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$) qui induisent des couplages de forte amplitude masquant les autres interactions.

- **Interaction de couplage indirect J**

L'interaction de couplage J ou interaction scalaire résulte du couplage des moments magnétiques de deux noyaux au travers des électrons d'une liaison. Elle provient d'interactions fines entre les noyaux et la densité électronique locale qui induisent un éclatement des niveaux d'énergie. L'hamiltonien de couplage scalaire est défini tel que : $H_J = 2\pi J_{IS} IS$.

Dans le cas de noyaux de spin $1/2$, le spectre d'un noyau S possédant dans sa périphérie n noyaux I est caractérisé par un multiplet de $2n+1$ composantes. Son amplitude est faible comparé aux autres interactions (de l'ordre de la centaine de Hz), elle est très peu exploitée en RMN solide. Elle permet toutefois d'obtenir des informations structurales et est d'avantage exploitée en phase liquide.

En guise de conclusion sur cette approche théorique de la spectroscopie RMN, nous proposons la Figure 66 qui regroupe les principales interactions rencontrées en RMN du solide.



Interaction	Ordre de grandeur (Hz)	Dépendance en champ	Nature	Information
Zeeman	10^8	Proportionnel à B_0	Interaction avec B_0	Sélection du noyau
Dipolaire	10^4	Non	Interaction entre spins à travers l'espace	Proximité spatiale, distance
Déplacement chimique	10^3	Proportionnel à B_0	Modification du champ magnétique dû à l'écrantage des électrons	Premiers voisins, coordinance
Couplage indirect J	10	Non	Interaction entre spins au travers des liaisons	Liaisons, distances
Quadripolaire	Non pertinent pour notre étude, s'applique pour $S > 1/2$			

Figure 66 : Interactions susceptibles d'être rencontrées en RMN du solide. La figure du haut est tiré de « Spins Dynamics », M. Levitt, Wiley³.

4.3.1.3. Noyau ^{89}Y

Le noyau ^{89}Y présente un spin $1/2$, une abondance naturelle de 100% et une gamme de déplacement chimique relativement étendue (~ 1300 ppm)⁴. Ces caractéristiques en font un bon candidat pour les expériences RMN. Il n'existe cependant qu'un nombre d'études limité. Le fait qu'il ne soit pas utilisé en routine est la conséquence de plusieurs facteurs : il résonne à une fréquence de Larmor basse (29.4 MHz pour 14.1T, $^1\text{H} = 600$ MHz) et est peu sensible ($\gamma = 2.08 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ ou 69.6% comparé à ^{13}C). La sensibilité intrinsèque d'un noyau est proportionnelle à γ^3 , d'autre part le rapport S/B d'un spectre RMN est proportionnel à $\gamma^{5/2}$.

De plus, le processus de relaxation selon T_1 est long⁵⁻⁷, de quelques heures à quelques jours, ce qui pose problème en pratique pour l'enregistrement de spectres avec

des rapports signal/bruit acceptables. Cette difficulté est contournée en phase liquide par l'ajout d'agents de relaxation paramagnétiques (typiquement TEMPO⁹, GdCl₃). Globalement, les différentes expériences RMN MAS ⁸⁹Y menées ont été réalisées sur des céramiques, des sels usuels mais rarement sur des composés issus de la chimie de coordination. Le Tableau 14 regroupe les conditions expérimentales des études menées sur des composés monométalliques.

Composé	δ_{iso} (ppm)	T ₁ /D ₁ (s)	Caractéristiques de pulse	Référence
Y ₂ O ₃ (monoclinique)	336	350	16 μ s – 90°	9
Y ₂ O ₃ (cubique)	314, 273	350	16 μ s – 90°	9
Y ₂ O ₃	327*, 284*	13700	11 μ s – 90°	10
Y ₂ O ₂ S	293*	23800		
Y ₂ O ₃	314, 273	2700	60°	11
Y ₂ O ₃	330*, 289*	-	-	12
Y(OH) ₃	66*	-	-	
Y ₂ O ₃	315, 270	-	-	13
Y(OAc) ₃	45	-	-	
Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	-55	-	-	
Y ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	-50	-	-	
Y(acac) ₃ .2H ₂ O	27, 22	-	-	
YBr ₃ (THF) ₃	441	100	20 ms	
YVO ₄	-66	35	10 μ s – 90°	15

Tableau 14 : Composés monométalliques étudiés par RMN MAS ⁸⁹Y. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution aqueuse YCl₃ 1M. *par rapport à une solution aqueuse Y(NO₃)₃ 1.5M.

Le déplacement chimique varie en fonction du nombre de coordination du métal. Plus la sphère de coordination est remplie, plus le déplacement chimique est important¹⁶. La RMN du noyau ⁸⁹Y se révèle donc être sensible à l'environnement local et permet d'étudier les effets de substitution par des métaux diamagnétiques (Tableau 15) dans le cas des phases pyrochlores notamment. Les travaux réalisés donnent des informations sur les hétéroatomes voisins du noyau dans la structure et permettent donc de remonter au contenu de la seconde sphère de coordination Y(-OY)_x(-OM)_y. La substitution des ions Y³⁺ par des ions trivalents comme Al³⁺ ou La³⁺ peut aussi être étudiée. Toutefois, le choix parmi la série des lanthanides est limité si on se contente des éléments diamagnétiques. Quelques études ont été réalisées avec des composés dopés par des ions lanthanides paramagnétiques (Tableau 16). L'élargissement des spectres obtenus et les shifts aléatoires des déplacements chimiques rencontrés complexifient considérablement la compréhension des données. Les spectres deviennent très déformés (plusieurs centaines de ppm) à partir de seulement 1 à 2 % de dopage^{17, 18}. Cependant, l'incorporation d'éléments paramagnétiques réduit les temps d'acquisition pour le noyau ⁸⁹Y ce qui peut être un avantage.

Composé	δ_{iso} (ppm)	T_1/D_1 (s)	Caractéristiques de pulse	Référence
$(Bi_2O_3)_{0.6}(Y_2O_3)_{0.4}$	313, 272	-	-	19
YAlO ₃	214.5			
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	222			
Y ₄ Al ₂ O ₉	-			
Y ₂ SiO ₅	237, 148			
α -Y ₂ Si ₂ O ₇	114	2700	60°	11
β -Y ₂ Si ₂ O ₇	208			
γ -Y ₂ Si ₂ O ₇	198			
δ -Y ₂ Si ₂ O ₇	122			
Y ₂ Sn ₂ O ₇	149			
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	237	3950	11 μ s – 90°	10
YAlO ₃	215			
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	237	350	16 μ s – 90°	9
Y ₄ Al ₂ O ₉	184, 216, 195, 231			
$(Ca_xY_{1-x})_2Ti_2O_7$ x = 0, 0.05, 0.1	65	60	4-5 μ s – 45°	20
Y ₂ Ti _{2-x} Sn _x O ₇ x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2	de 65 à 150	5000	10-12 μ s – 90°	21-24
$(Y_{1-x}La_x)Ti_2O_7$ 0 < x < 1	de 65 à 180	1000	10-12 μ s – 90°	25
BaSn _{1-x} Y _x O _{3-x/2} x = 0.1, 0.3, 0.5	300-343 400-455	250	4 μ s - 30°	16

Tableau 15 : Composés étudiés par RMN MAS ⁸⁹Y dans lesquels les ions Y³⁺ ont été substitués par des ions trivalents diamagnétiques. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution aqueuse YCl₃ 1M.

Composé	δ_{iso} (ppm)	T_1/D_1 (s)	Caractéristiques de pulse	Référence
Y _{1.7} Ln _{0.3} Sn ₂ O ₇ Ln = Nd, Eu, Pr, Sm, Ho, Tm, Yb	150 et 172, 232 dépendants du métal	2	30°	26
Y _{1.9} Ln _{0.1} Ti ₂ O ₇ Ln = Pr, Eu, Sm, Ce, Tm, Yb	de 100 à 200 dépendants du métal	2	30°	26
$(Y_2O_3)_x(CeO_2)_{1-x}$ x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.30 0.2% Gd ₂ O ₃	0, 120, 250	5	5 μ s – 90°	27-29
Nd _{0.01} Y _{2.99} Al ₅ O ₁₂	222			
Yb _{0.01} Y _{2.99} AlO ₃	216			
Yb _{0.01} Y _{2.99} Al ₃ (BO ₃) ₄	134.4	-	Séquence CPMG	30
Eu _{0.01} Y _{0.99} BO ₃	116			
Er _{0.004} Y _{1.996} O ₃	1.272, 2.314			
Er _{0.01} Y _{0.99} VO ₄	-66			
Ba ₂ YMO ₆ (M = Mo, Re, Ru)	-1390, -1335 -2450 -6402, -5610	0.3	45°	31

Tableau 16 : Composés étudiés par RMN MAS ⁸⁹Y dans lesquels les ions Y³⁺ ont été substitués par des ions trivalents paramagnétiques. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution aqueuse YCl₃ 1M.

Nous avons décidé de retirer délibérément de cette bibliographie, les travaux apportés par la thématique « YBaCuO ». Malgré l'essor subit par la technique RMN MAS ^{89}Y lors de ces travaux (plus d'une douzaine en 10 ans) ils sont tous orientés vers la compréhension des phénomènes de supraconductivité et ne sont pas pertinents par rapport à notre étude. D'une manière générale, les noyaux bas γ ont été davantage étudiés en phase liquide qu'en phase solide^{32, 33}. Des techniques de transfert de polarisation comme INEPT ou DEPT sont exploitées. Ces séquences d'excitation indirectes ne sont malheureusement pas disponibles à l'état solide, mais d'autres techniques peuvent être employées.

4.3.1.4. *Technique CP-MAS : découplage et polarisation croisée*

L'interaction dipolaire peut être manipulée pour gagner en résolution. Au premier abord, l'interaction dipolaire hétéronucléaire a pourtant un effet néfaste sur la résolution des spectres. On cherche en général à la supprimer par le biais d'une séquence de découplage afin de gagner en résolution. Deux types existent principalement, le découplage par onde continue ou CW³² et les découplages par train d'impulsions TPPM, SPINAL³⁴... Ces découplages haute puissance permettent d'éliminer les effets des interactions scalaire et dipolaire. Le principe est simple : irradier le canal du noyau I pendant l'acquisition du signal du noyau S. Dans le cas d'un découplage par la séquence SPINAL, un champ d'impulsions radiofréquences dont la phase est modulée successivement irradie le canal ^1H . A titre d'exemple, la Figure 67 montre l'effet d'un découplage SPINAL64 sur un spectre ^{13}C . Le gain de résolution est évident, la largeur des raies est alors principalement due à des effets relaxationnels. Dans ce type de séquence, le facteur important pour un découplage efficace est la puissance du champ radiofréquence, traditionnellement on utilise des champs de 50 à 200 kHz.

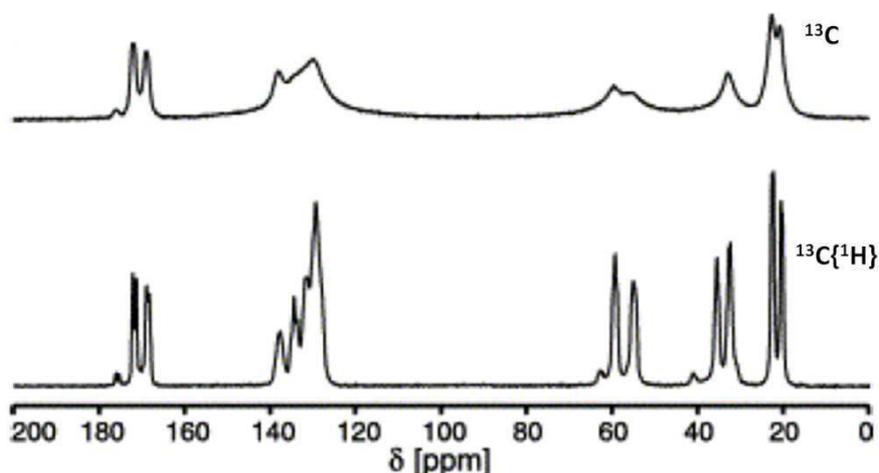


Figure 67 : Exemple de découplage SPINAL64 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Extrait de ³⁵

A l'inverse, dans le cas de noyaux peu sensibles et/ou peu abondants, l'interaction de couplage dipolaire dont l'amplitude est directement proportionnelle au produit des rapports gyromagnétiques (expression rappelée ci-dessous) peut être exploitée par le biais d'une séquence de polarisation croisée³⁶.

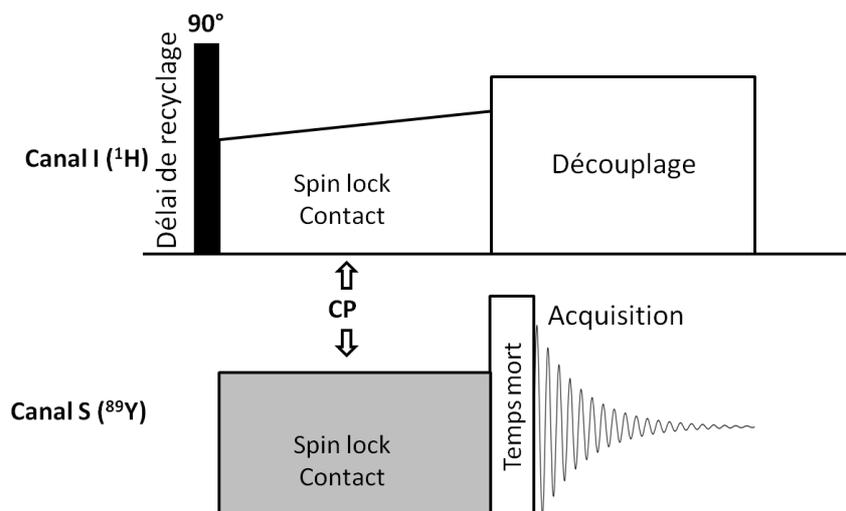
$$\omega_D \propto \frac{\mu_0 \hbar \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r_{12}^3} (3\cos^2\beta - 1)$$

Combinée à la rotation à l'angle magique, cette technique est appelée CP-MAS³⁷. Sous réserve que deux spins S et I soient couplés via l'interaction dipolaire, la technique permet de transférer l'aimantation d'un spin I à un spin S. Elle permet d'augmenter le signal des spins S (¹³C, ⁸⁹Y) en mettant à profit le réservoir de spins abondants I (¹H) présents dans l'échantillon. Cela revient à exciter I mais observer S. Le gain maximal de sensibilité est γ_I/γ_S (~20.5 pour I = ¹H et S = ⁸⁹Y). D'autre part, le temps de relaxation qui s'applique pour les noyaux S est le temps de relaxation intrinsèque des spins I. La technique CP-MAS permet donc de parer à la relaxation lente de certains noyaux tels que ⁸⁹Y.

Deux conditions doivent cependant être satisfaites :

- La proximité spatiale entre les noyaux I et S puisque la technique repose sur l'interaction dipolaire qui est inversement proportionnelle au cube de la distance entre I et S.
- En rotation à l'angle magique et pour un système de spins 1/2, la condition de Hartmann-Hahn ($\omega_I = \omega_S$) modulée par la rotation à l'angle magique $\omega_I = \omega_S + n\omega_{MAS}$ avec n entier et ω_{MAS} la vitesse de rotation.

La Figure 68 présente la séquence mise en œuvre pour la polarisation croisée entre ¹H et ⁸⁹Y. L'aimantation du proton est basculée par un pulse 90°. Elle est ensuite verrouillée par l'application du champ radiofréquence B_1 à la fréquence du proton. Toute relaxation ou précession autour de B_0 est interdite, on parle de spin-lock. Dans le même temps, sur le canal ⁸⁹Y un champ radiofréquence B_1 à la fréquence ⁸⁹Y est appliqué. Lorsque les deux champs B_1 vérifient la condition de Hartmann-Hahn, les aimantations des deux spins sont animées d'un mouvement de précession à la même vitesse. Dans ces conditions, il y a transfert de polarisation. Le spin-locking est une étape cruciale de la séquence, plus le temps de contact entre les deux noyaux sera long, plus le transfert d'aimantation sera efficace. Pendant l'acquisition sur le canal ⁸⁹Y, un découplage est appliqué sur le canal proton pour gagner en résolution spectrale. Il est important de noter que cette méthode n'aboutit pas forcément à des résultats quantitatifs.

Figure 68 : Séquence d'impulsions pour l'expérience CP-MAS ^1H - ^{89}Y .

En solution, plusieurs publications témoignent des couplages scalaires existants entre le noyau ^{89}Y et des hétéro-atomes (^1H ³², ^{13}C ³⁸, ^{31}P ³⁹, ^{77}Se ⁴⁰). En phase solide, peu de travaux de ce type sont reportés et la manipulation de l'interaction dipolaire au travers d'expériences CP-MAS est rare du fait de la complexité de l'étape transfert d'aimantation⁴¹. Le Tableau 17 regroupe les principales études répertoriées dont deux majeures, les autres étant plus anecdotiques. Les auteurs préconisent une distance $d_{\text{Y-H}}$ de 2.8 à 3.5 Å pour que la CP soit réussie¹⁴.

Composé	δ_{iso} (ppm)	D_1 (s)	Temps de contact (ms)	Référence
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-53.2		8	
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-46.2	10	-	42
$\text{Y}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	46.7		15	
$\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27.9, 21.5		30	
$\text{YI}_3(\text{THF})_3$	663, 547, 529, 356			
$\text{YBr}_3(\text{THF})_3$	441		20	
$\text{YCl}_3(\text{THF})_3$	370, 361, 253, 218			
$\text{Y}_3(\text{OCMe}_3)_7\text{Br}_2(\text{THF})_2$	227, 157		17-20	
$\text{Y}_3(\text{OCMe}_3)_7\text{Cl}_2(\text{THF})_2$	247, 200		20	
$\text{Y}_3(\text{OCMe}_3)_3(\text{AlMe}_3)_2(\text{THF})$	339, 174		17-20	
$\text{Y}_3(\text{OCMe}_3)_9(\text{HOCMe}_3)_2$	161	2-10		14
$\text{Y}_3(\text{OCMe}_3)_9(\text{THF})_2$	173, 152		20	
$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}(\text{OCMe}_3)_2]_2$	158, -11			
$\text{YBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80			
$\text{Cp}_5\text{Y}_5(\text{OMe})_3\text{O}$	6, -1		17-20	
$\text{Cp}_2\text{YBr}(\text{THF})$	-90			
$[\text{Cp}_2\text{YCl}]_2$	-122		20	
$\text{Cp}_2\text{YCl}(\text{THF})$	-405			
$\text{YH}_{1.99}$	946	5	5	43
$\text{YH}_{1.99+0.1}$	905		1	
Y-benzoate	215, 195	5	4-28	44
Y-biphenolate				
$\text{BT}-\text{Y}(\text{BH}_4)_3$	176.1	3		45
$\text{HT}-\text{Y}(\text{BH}_4)_3$	207.3		30	

Tableau 17 : Composés étudiés par séquence CP-MAS ^1H - ^{89}Y . Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution aqueuse YCl_3 3M.

Pourtant, l'acquisition de signaux RMN par le biais de séquences CP-MAS ^1H - ^{89}Y est primordiale lorsqu'il s'agit d'étudier la substitution des ions terres rares et où le contenu du matériau en noyaux ^{89}Y est susceptible de diminuer.

4.3.2. Etude de la substitution par RMN MAS ^{89}Y

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III 600 MHz opérant à 14.1T (fréquence de Larmor pour ^{89}Y : 29.4 MHz). Les poudres ont été conditionnées dans des rotors ZrO_2 de 7 mm. La vitesse de rotation a été fixée à 4 kHz. Le spectre en mesure directe du composé de référence a été obtenu par des pulses $\pi/2$ avec un délai de recyclage de 600s entre chaque expérience. Les autres spectres ont été obtenus par polarisation croisée (CP) avec ^1H en utilisant un temps de contact de 5ms. Le découplage est effectué par SPINAL64 avec un champ radiofréquence de $\sim 60\text{kHz}$ et un temps de recyclage de 3s. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à une solution aqueuse YCl_3 1M. Les figures sont réalisées à l'aide du logiciel dmfit⁴⁶.

Compte tenu des inconvénients intrinsèques au noyau ^{89}Y (T_1 long, faible sensibilité) mais aussi à nos composés (pour le complexe homo-hexanucléaire, nous estimons que la quantité de noyaux présents dans un rotor est 5 fois plus faible par rapport à Y_2O_3) ; nous nous sommes assurés de garantir les meilleures conditions d'acquisition : champ externe élevé de 14.1 T, rotor de 7 mm, séquence CP-MAS.

Dans notre étude, nous souhaitons étudier la substitution des terres rares au sein des complexes hexanucléaires. Du point de vue méthodologique, la littérature exposée au paragraphe 4.3.1.3 reflète notre démarche : caractériser d'abord le complexe le plus « simple », puis une série hétéro-hexanucléaire diamagnétique et enfin une série hétéro-hexanucléaire où les ions Y^{3+} ont été substitués par des ions paramagnétiques.

4.3.2.1. *Composé homo-hexanucléaire de référence*

Les spectres RMN MAS ^{89}Y et CP-MAS ^1H - ^{89}Y du complexe de référence contenant 100% d'ions Y^{3+} $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ sont présentés en Figure 69. Le temps de relaxation T_1 du noyau ^{89}Y relativement long, induit un temps d'expérimentation de 70h pour le spectre obtenu par des expériences en mesure directe. Le spectre présente un rapport S/B tout à fait acceptable. En CP-MAS, un spectre avec un rapport S/B honorable est obtenu en seulement 3h. Le succès de l'expérience CP-MAS provient sûrement de la proximité spatiale entre les métaux et les protons des groupements OH ou H_2O coordonnées ($2.93 < d_{\text{Y-H}} < 2.99 \text{ \AA}$) qui se traduit par un transfert de polarisation efficace.

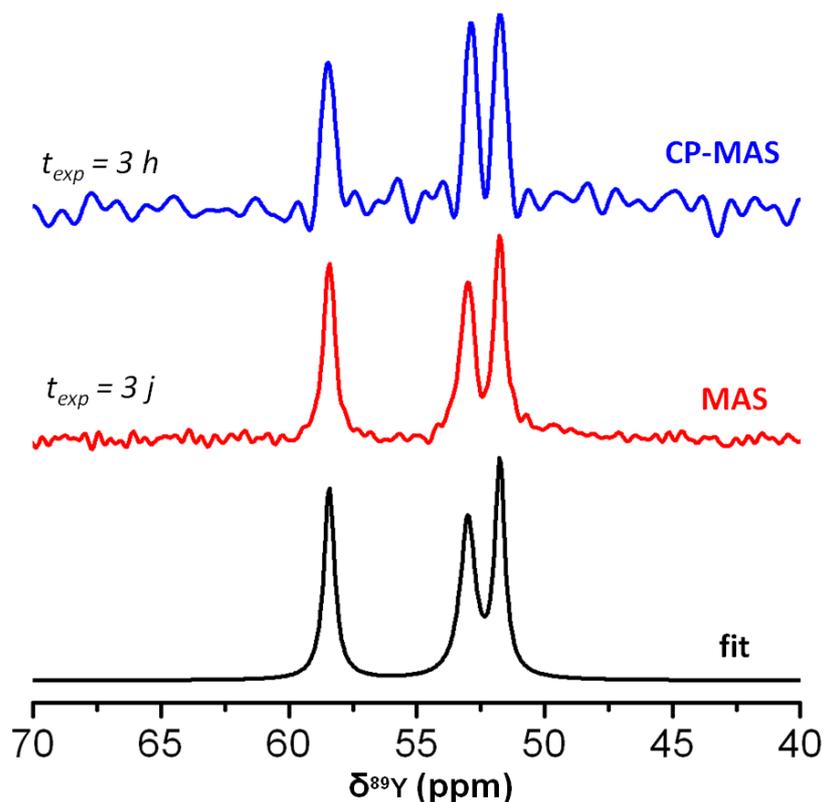


Figure 69 : Spectres RMN MAS ^{89}Y du complexe $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$

Les deux spectres montrent trois résonances dont les paramètres obtenus par modélisation sont regroupés dans le Tableau 18. La résolution des raies est inférieure à 18 Hz (0.5 ppm) pour le spectre en mesure directe et inférieure à 14 Hz pour le spectre en CP. De plus, aucune bande de rotation n'est observée malgré la vitesse de rotation de 4kHz traduisant une anisotropie de déplacement chimique faible.

δ	MAS / CP-MAS					
	δ	51.7	51.7	53	52.9	58.4
fwhm (Hz)	14.6	13.3	17.8	12.8	15	14
Aire relative (%)	34.5	36.5	33.2	33.4	32.2	30

Tableau 18 : Caractéristiques des résonances observées sur les spectres $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$.

Le fait d'observer 3 résonances sur le spectre ^{89}Y , est en accord avec la structure cristalline du complexe qui présente 3 sites cristallographiques indépendants pour Ln^{3+} . Les déplacements chimiques sont tout à fait cohérents avec la gamme expérimentale ($\delta \sim 50\text{ppm}$ pour des ions Y^{3+} en coordination 9) déterminée par Grey & al.¹⁶ Notre étude vient enrichir la base de données pour la coordination 9 qui était peu étoffée. En mesure directe, l'aire relative des pics est en accord avec la population des 3 sites cristallographiques (34.5 – 33.2 – 32.2). En CP, elle est tout aussi juste (36.5 – 33.4 – 30). La mesure en polarisation croisée est donc potentiellement quantitative pour un temps machine bien plus raisonnable et elle

indique un bon accord avec la mesure en directe. Nous avons donc choisi de privilégier cette séquence pour la suite de l'étude.

Pour assigner les déplacements chimiques observés aux sites cristallographiques Y, nous avons eu recours à des calculs DFT *ab-initio* de type GIPAW⁴⁷⁻⁴⁹ par optimisation géométrique. La simulation a été réalisée par le biais d'une collaboration avec le Pr. Régis Gautier et sa doctorante Thi Thuong Nguyen à l'ENSCR. L'équipe possède en effet une expertise dans ce type de problématique^{50, 51} (corrélation entre les propriétés structurales de matériaux et leur comportement en spectroscopie RMN à l'état solide).

Il est important de noter que le calcul a été effectué sur la base de 2 entités hexanucléaires que nous appellerons « Y_{6 homo} » et leurs nombres correspondants de contre anions nitrates et molécules d'eau de cristallisation (soient 4 NO₃⁻ et 4 H₂O). Les déplacements chimiques calculés δ_{calc} doivent être référencés par rapport au spectre tel que : $\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{calc}} - \delta_{\text{ref}}$. Le Tableau 19 renvoie aux valeurs de δ_{iso} correspondantes. Les résultats montrent un bon accord avec le spectre expérimental avec des erreurs relatives inférieures à 5%.

Une reconstruction du spectre a été effectuée à partir de caractéristiques arbitraires (fwhm et aire relative) des pics (Figure 70). La simulation nous permet d'assigner à Y₁, Y₂ et Y₃ les déplacements chimiques δ_1 , δ_3 et δ_2 respectivement.

	σ_{iso} (ppm)		
	Y ₁	Y ₂	Y ₃
Expérimental	51.7	58.4	53
GIPAW	51.7	56.2	52.3

Tableau 19 : Déplacements chimiques expérimentaux et calculés par méthode GIPAW pour le complexe [Y₆(μ₆-O)(μ₃-OH)₈(H₂O)₁₂(NO₃)₆].2NO₃.2H₂O.

Par l'intermédiaire de la simulation, nous avons pu établir que le déplacement chimique de chaque site yttrium est particulièrement dépendant de la sphère de coordination et notamment de l'orientation des molécules d'eau coordinées. Les aquo ligands sont soumis à un système d'interactions de type liaisons hydrogènes avec les autres molécules d'eau présentes dans la maille en tant que molécules de cristallisation. En ce sens, la RMN est hypersensible par rapport à des techniques de diffraction.

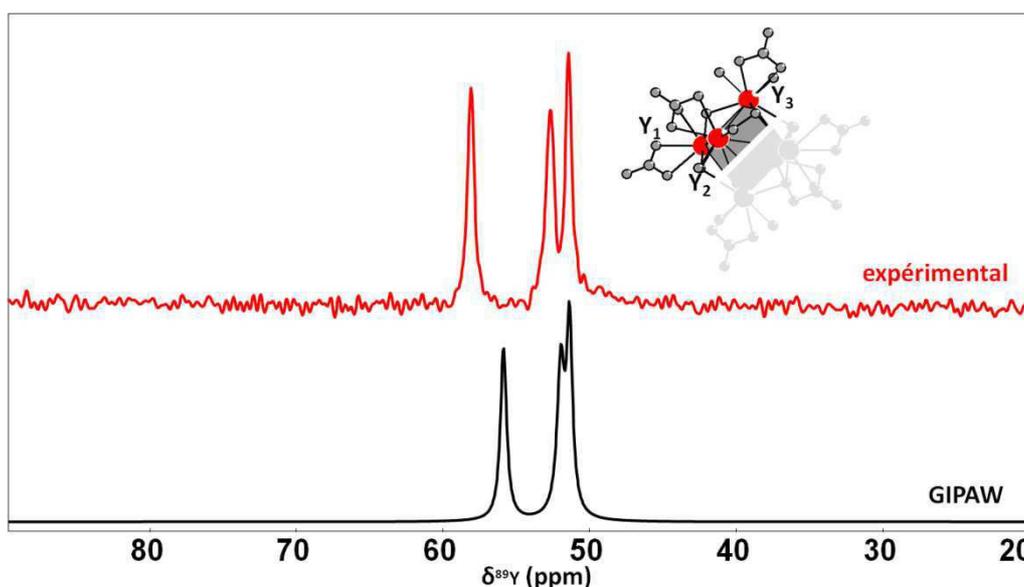


Figure 70 : Comparaison entre le spectre expérimental et simulé du complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$.

4.3.2.2. Substitution par des ions terres rares diamagnétiques

Afin d'étudier par RMN la substitution des terres rares dans nos composés, nous avons synthétisé à l'aide de l'abaque correspondant une série de complexes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques $[Ln_{6x}Ln'_{6-6x}]^{2+}$. Le complexe n'étant pas synthétisable à base de La^{3+} , nous nous sommes travaillés avec l'ion Lu^{3+} ($Ln = Y$, $Ln' = Lu$). Les contenus relatifs expérimentaux entre les deux terres rares ont été obtenus par microscopie EDS et sont regroupés dans le Tableau 20.

$[Y_{6x}Lu_{6-6x}]^{2+}$		
%Y ^a	%Lu ^a	x (%) ^b
99(3)	1.00(10)	99
91.3(3)	8.7(6)	95
89.15(3)	10.8(3)	83.3
89.78(3)	10.2(3)	83.3
68.3(3)	31.7(3)	66.7

Tableau 20 : Teneurs relatives en ions Y^{3+} et Lu^{3+} pour les complexes de la série de complexes diamagnétiques. ^a valeurs expérimentales ; ^b valeurs théoriques.

Les spectres CP-MAS ^{89}Y sont présentés en Figure 71. Nous tenons à mentionner que le complexe contenant 88.78% d'ions Y^{3+} a été enregistré en rotor de 4 mm afin d'effectuer la mesure à une fréquence de rotation plus élevée ($\nu_{rot} = 10$ kHz). Le dopage en ions Lu^{3+} a un effet drastique sur les spectres. Dès 1% de dopage, on obtient un spectre mal résolu avec une enveloppe plutôt large par rapport au composé de référence. Lorsqu'on augmente le dopage, les spectres affichent un massif (fwhm ~ 180 Hz / 5-7 ppm) composé de plusieurs résonances et centré sur $\delta = 55$ ppm. Nous n'avons pas pu enregistrer de

composés avec des taux de dopages inférieurs à 50% car cela impose des temps machines importants malgré la séquence CP.

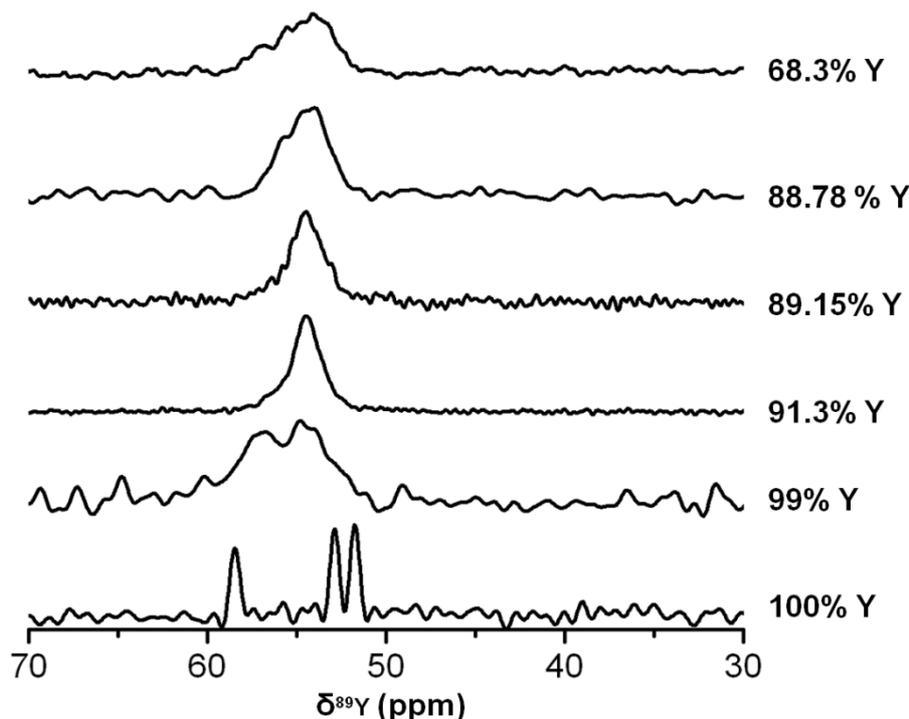


Figure 71 : Spectres CP-MAS ^1H - ^{89}Y de la série d'hétéro-hexanucléaires Y-Lu diamagnétiques. Nous tenons à mentionner que le complexe contenant 88.78% d'ions Y^{3+} a été enregistré en rotor de 4 mm.

Tout d'abord, le fait de ne pas retrouver les pics de l'entité « Y_6 homo » confirme l'observation qui a été faite par l'analyse en diffraction des rayons X : il n'existe pas de ségrégation macroscopique entre les terres rares. La question de la répartition des ions lanthanides en entités homo- ou hétéro-hexanucléaires au sein des cristallites reste en suspens. D'autre part, nous avons été surpris de l'effet drastique de la substitution des ions Y^{3+} par les ions Lu^{3+} sur le profil des spectres RMN ^{89}Y et ce, même pour de très faibles taux (1%). Cela indique clairement que les complexes hétéro-hexanucléaires sont des solutions solides et qu'à l'ordre moléculaire les terres rares sont distribuées de façon aléatoire et statistique sur les 6 sommets des entités octaédriques.

En diffraction des rayons X, un modèle d'occupation est introduit lorsqu'il y a substitution entre deux ions. Pour rappel, la méthode GIPAW décrit la structure cristalline du composé étudié comme un système périodique infini en utilisant les conditions aux limites périodiques. La simulation de la substitution par des méthodes DFT périodique nécessite de considérer un nouveau motif en abaissant donc la symétrie du réseau étendu.

L'abaissement de la symétrie du groupe ponctuel et/ou du groupe cristallographique génère de nombreux sites Y indépendants ce qui se traduit par une multitude de signaux sur

le spectre. La simulation se base sur une maille contenant 1 entité moléculaire avec 6 Y et 1 entité moléculaire avec 5 Y et 1 Lu (placé arbitrairement sur le site Y_3). Nous les appellerons « Y_6 hétéro » et « Y_5Lu_1 ». Ce modèle correspond à la composition chimique : 91.7% Y, 8.3% Lu (Figure 72).

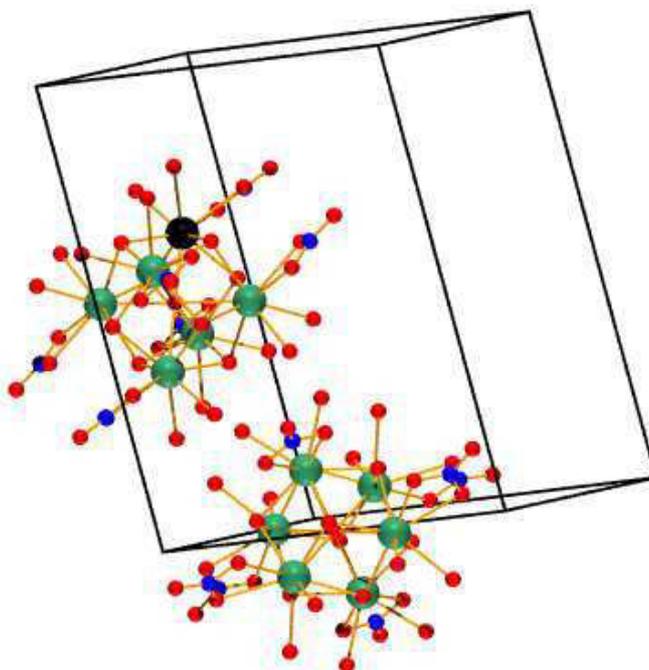


Figure 72 : Modèle considéré pour la simulation GIPAW des paramètres RMN des complexes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques. Y et Lu sont en vert et noir respectivement.

Les déplacements chimiques isotropes calculés et référencés sont regroupés dans le Tableau 21. Le calcul permet de visualiser deux effets. Le premier est un effet intra-entité, l'incorporation d'un atome de Lu dans le modèle modifie le déplacement chimique des Y dans l'entité « Y_5Lu_1 » par rapport à « Y_6 homo ». Le deuxième effet, plus surprenant, est inter-entité. La présence d'une entité « Y_5Lu_1 » dans la maille influence les déplacements chimiques des Y de la seconde entité présente dans la maille « Y_6 hétéro ». Pour simplifier, les Y des entités « Y_6 homo » et « Y_6 hétéro » ont des déplacements chimiques différents. Les résultats de la simulation ne permettent pas de reconstruire les spectres expérimentaux, les pics calculés ont tendance à s'éloigner plutôt qu'à converger vers un déplacement chimique (autour de 54 ppm) (Figure 73).

	δ_{iso} (ppm)				
	Y_1	Y_1'	Y_2	Y_2'	Y_3, Y_3'
« Y_6 hétéro »	45.9	46.2	60.4	61.3	44
« Y_5Lu_1 »	44.4	44.9	61.5	62.1	47.7

Tableau 21 : Déplacements chimiques référencés et calculés par méthode GIPAW pour le complexe hétéro-hexanucléaire de composition 91.7% Y, 8.3%.

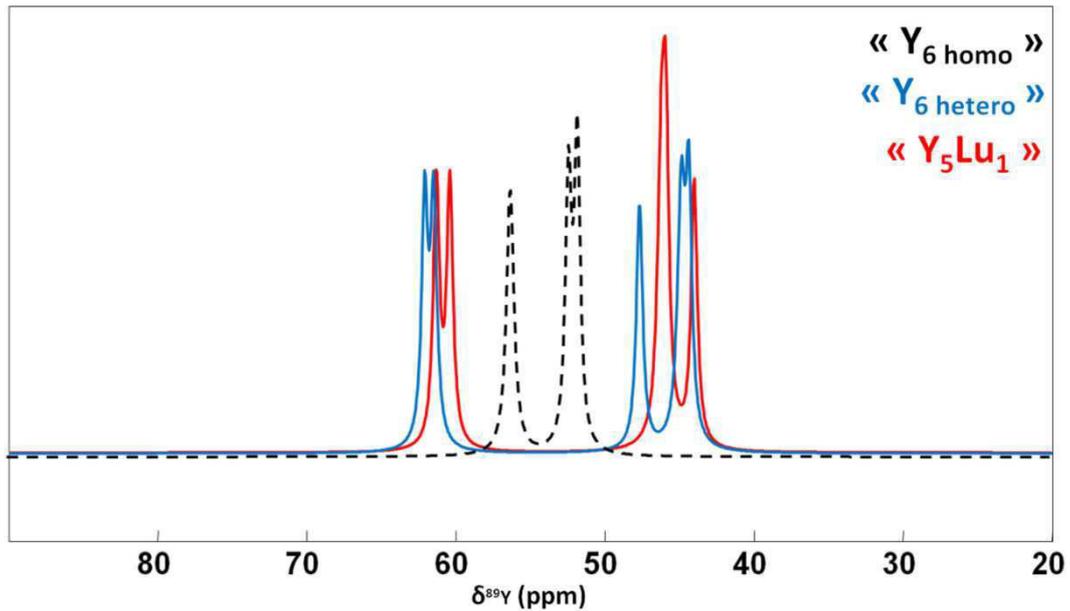


Figure 73 : Reconstruction des spectres calculés pour les entités « Y_6 homo », « Y_6 hétéro » et « Y_5Lu_1 ».

L'écart entre le profil du spectre théorique et expérimental vient de la simplicité du modèle que nous avons considéré, c'est-à-dire une maille fictive unique se répétant à l'infini avec seulement deux types d'entités présentes. Le composé cristallisé correspondant à la composition du modèle comprend certainement des mailles de symétrie plus basse contenant une distribution aléatoire d'entités différentes. Ces espèces peuvent être illustrées à l'aide de la Figure 74 par les 10 arrangements octaédriques possibles contenant deux hétéroatomes, en considérant un octaèdre parfait. La population de chacune de ces espèces varie selon le contenu global du solide cristallisé. Nous le verrons, la population peut être estimée à l'aide d'un calcul de probabilité (chapitre 6).

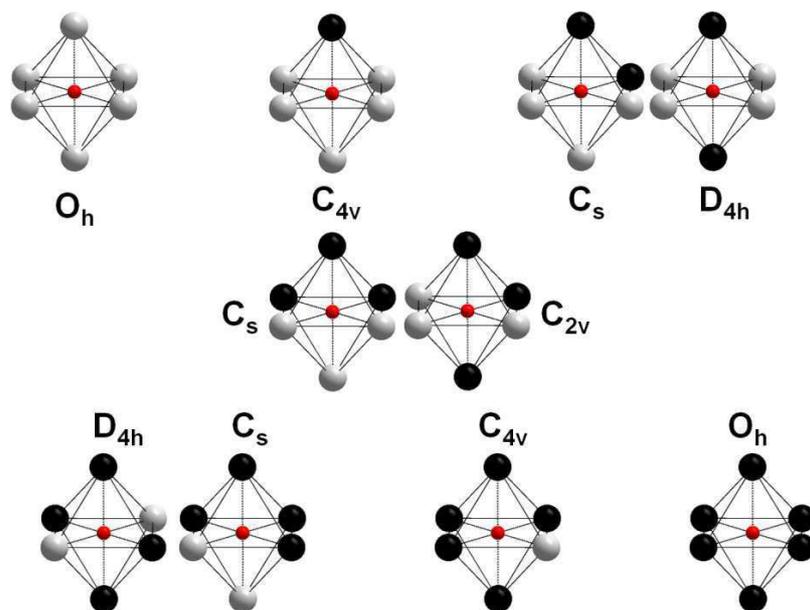


Figure 74 : Arrangements octaédriques possibles pour deux hétéroatomes et groupe de symétrie local associé.

Pour permettre une modélisation plus correcte, il faudrait calculer les paramètres RMN de chaque espèce à l'intérieur d'une maille de dimension et symétrie variable tout en faisant varier la nature et le nombre d'espèces voisines. Dans le cadre de nos travaux, entreprendre cette étude ne nous semblait pas envisageable. La simulation GIPAW permet de mettre clairement en évidence l'interaction inter-entités hexanucléaires qui était jusque là insoupçonnée même si la reproduction de la statistique expérimentale n'est pas fidèle. L'enveloppe du spectre calculé semble correspondre à la forme globale des spectres expérimentaux c'est-à-dire un massif large et asymétrique vers les fréquences les plus basses (Figure 75).

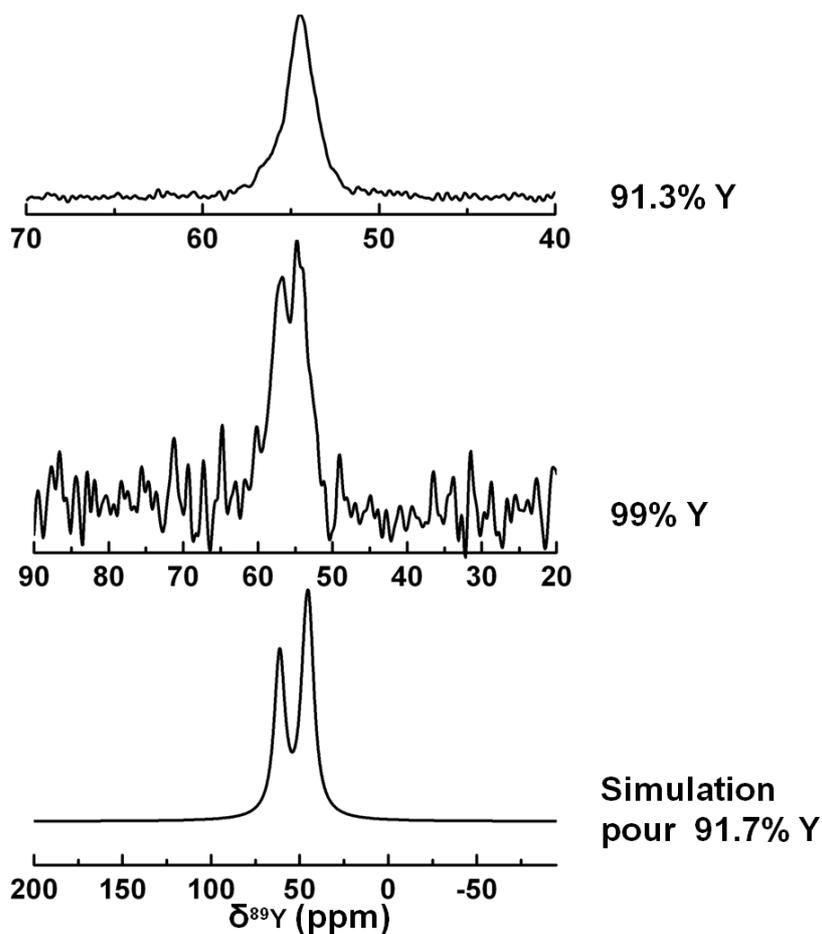


Figure 75 : Comparaison entre les spectres expérimentaux (91.3% Y, 99% Y) et enveloppe du spectre simulé reconstruit. Les abscisses ont des facteurs d'échelle différents afin de visualiser l'accord sur le profil des spectres.

Afin de simplifier le signal RMN, il faudrait limiter le nombre de résonances qui se superposent. Cela implique de limiter le nombre de sites Y^{3+} c'est-à-dire réduire le contenu en Y^{3+} . Mesurer des composés avec 1 ou 5% Y permettrait sans doute de discriminer chaque résonance mais cela pose un problème pour l'acquisition du signal RMN compte tenu du faible contenu en noyaux observables. La limite de sensibilité de la technique est atteinte.

4.3.2.3. *Substitution par des ions terres rares paramagnétiques*

Le dopage par des lanthanides paramagnétiques a deux effets potentiels sur le comportement RMN :

- Un élargissement du signal (allongement du temps de relaxation T_2) dû au couplage dipolaire entre le noyau et les électrons du noyau paramagnétique
- Un temps de relaxation T_1 plus faible pour le noyau observé
- Un shift des déplacements chimiques dû au « contact shift ou Fermi contact », les électrons non appariés d'un élément paramagnétique peuvent se délocaliser sur le noyau observé.

Ces deux effets sont dépendants de la distance entre les noyaux paramagnétiques et les noyaux observés. Dans notre cas, les signaux ^{89}Y peuvent donc être particulièrement affectés par les effets paramagnétiques puisque les ions métalliques sont particulièrement proches les uns des autres ($r < 5\text{\AA}$). Nous avons vu pour la série diamagnétique que les complexes dopés faiblement en Lu^{3+} donnaient lieu à la superposition de différents signaux difficilement exploitables. L'observation de shift de certaines résonances par le biais de l'introduction d'ions paramagnétiques pourrait aider à la compréhension du signal. L'élargissement du signal est quant à lui problématique puisqu'il correspond à une perte de résolution, mais cette stratégie peut s'avérer positive si l'élargissement n'est pas trop important.

Nous avons mesuré les complexes hétéro-hexanucléaires $[\text{Ln}_{6x}\text{Ln}'_{6-6x}]^{2+}$ pour $\text{Ln}' = \text{Y}$, $\text{Ln} = \text{Yb}$ avec $x = 1\%$, 5% et $\text{Ln} = \text{Gd}$ avec $x = 1\%$. Les spectres sont présentés sur la Figure 76. Le temps de relaxation du proton est particulièrement réduit en présence d'ions paramagnétiques, rendant l'étape de transfert d'aimantation de la séquence CP-MAS $^1\text{H}-^{89}\text{Y}$ inefficace. Les spectres RMN ^{89}Y de ces complexes ont donc été enregistrés en mesure directe. Fort heureusement, l'interaction dipolaire qui s'opère entre les ions paramagnétiques et le noyau ^{89}Y favorise sa relaxation ; la durée de recyclage est estimée en moyenne à 200 ms).

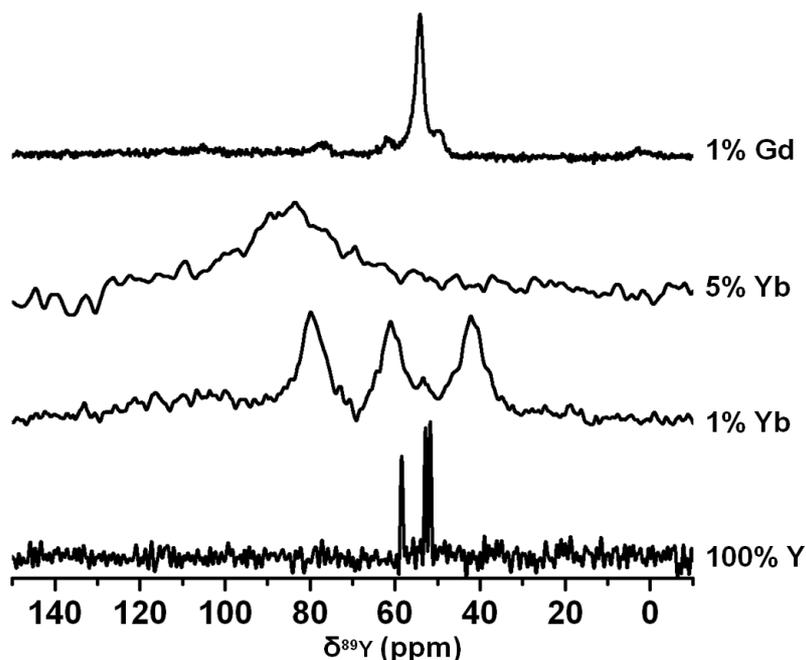


Figure 76 : Spectres MAS ^1H - ^{89}Y des complexes hétéro-hexanucléaires paramagnétiques.

Le spectre pour le complexe dopé à 1% Yb présente trois résonances larges dont le déplacement chimique de chacune d'entre elles ($\delta_1 = 41.34$, $\delta_2 = 60.26$ et $\delta_3 = 79.07$ ppm) est modifié par rapport à ceux du composé de référence ainsi que leur largeur (150 à 180 Hz). Nous pouvons raisonnablement penser que ces trois résonances correspondent aux sites cristallographiques. Toutefois leur identification est impossible sans la comparaison avec un spectre réalisé à un autre dopage. A 5% de dopage, le spectre est dominé par le mécanisme de *pseudocontact* et on observe le même effet que pour la série diamagnétique : les résonances se superposent en un seul massif large centré sur $\delta = 81$ ppm.

Le spectre pour le complexe dopé 1% Gd est plus étonnant. Il montre 3 résonances à $\delta_1 = 49.63$, $\delta_2 = 54.25$ et $\delta_3 = 61.68$ ppm avec des aires relatives dont le rapport est 1 : 5 : 1. Deux autres résonances de plus faibles amplitudes se confondant avec le bruit de fond sont présentes à $\delta = 2$ et 54.25 ppm. La largeur des résonances principales est faiblement affectée par l'effet paramagnétique (de l'ordre de 40 Hz) ce qui aboutit à un spectre bien résolu. L'identification des résonances est complexe et ne pourra être effectué que par comparaison avec d'autres composés de composition chimique différente.

L'étude par RMN de la substitution des ions Y^{3+} par des ions lanthanides paramagnétiques, prouve une nouvelle fois l'inexistence de ségrégation macroscopique entre les deux terres rares. Pour de très faibles taux de substitution (1%), le profil des spectres est clairement modifié et confirme ainsi les deux effets précédemment observés pour la série diamagnétique. A ce titre, il est intéressant de remarquer que l'effet inter-entités

est efficace notamment à longue distance, car les entités homo-hexanucléaires sont majoritairement présentes tandis que la population d'entités « Y_5Yb_1 » est faible.

4.3.2.4. *Etudes en cours et perspectives*

Notre étude constitue la toute première investigation pour ce type de composés à l'aide de la spectroscopie RMN du noyau ^{89}Y . L'étude par RMN-MAS ^{89}Y de la substitution des terres rares au sein du complexe hexanucléaire a été effectuée pour des compositions en Y^{3+} supérieures à 60%. A l'issue de ces travaux, il semble que la séquence CP-MAS soit appropriée pour l'étude de ce type de complexes. Elle se révèle très sensible lors de la substitution des ions Y^{3+} . De plus, les résultats préliminaires d'expériences RMN réalisées sur les phases isotopes (12 : 4, 12 : 5) montrent une sensibilité prononcée au taux d'hydratation du complexe car un spectre caractéristique peut être assignée à chaque phase.

Dans le cas des séries diamagnétique et paramagnétiques, les spectres affichent une vaste distribution d'environnements locaux, même à de très faibles taux de substitution. Même si ces résultats prouvent la distribution aléatoire et statistique des deux ions terres rares sur l'ensemble des sites décrivant l'entité octaédrique moléculaire, la corrélation avec les simulations par méthode GIPAW ne permettent pas de donner des résultats directs. Ces travaux doivent être poursuivis.

L'étude de la série en solution a été réalisée au cours de nos travaux et sera présentée dans le chapitre 6.

Une étude complémentaire à plus haut champ (800 MHz) est en cours sur le spectromètre de Lille par le biais d'un projet TGIR (voir annexes). Elle devrait permettre d'obtenir des spectres mieux résolus en moyennant d'autant plus l'interaction dipolaire et donc d'avoir potentiellement accès à des résonances discriminées.

Dans le même temps, nous souhaitons avoir accès à des compositions plus pauvres en Y^{3+} pour minimiser le nombre de résonance et simplifier les spectres. Le fait de réduire le contenu en Y^{3+} pose problème pour l'acquisition du signal RMN. Toutefois, des alternatives sont possibles par la technique de *Dynamic Nuclear Polarization* ou DNP. La DNP consiste à transférer (à basse température et haut champ magnétique statique) l'aimantation d'un réservoir d'électrons (typiquement des molécules paramagnétiques en solution comme des radicaux) au réservoir de spins à étudier (substance solide)⁵². Le transfert de polarisation est réalisé par irradiation micro-ondes. Le signal RMN peut être amélioré de trois à quatre ordre de grandeur pour le noyau ^{89}Y ⁵³⁻⁵⁷. Le réservoir d'électrons est typiquement une substance paramagnétique type radical en solution (TEMPO⁵⁸, TOPOPAL⁵⁹) mais peut également être directement présente dans la substance à étudier⁶⁰. Une étude de faisabilité est en cours au

travers d'une collaboration entre l'équipe RMN de Rennes 1 (Dr. Laurent Le Pollès et Dr. Claire Roiland), de Lille 1 (Pr. Olivier Lafon et Dr. Frédérique Pourpoint) et de la société Bruker (Dr. Fabien Aussenac) pour la série diamagnétique (sensibilisation par radical) et les complexes paramagnétiques (sensibilisation par Gd^{3+}).

4.4. Bilan

Dans ce chapitre, nous avons vu que la synthèse des complexes hétéro-hexanucléaires contenant simultanément deux terres rares, laissait place à une réactivité préférentielle entre les deux ions. Le cation le plus gros est toujours présent en déficit dans le composé cristallisé. 15 couples ont été étudiés et les abaques qui ont été déterminés permettent, à l'issue de nos travaux, d'aboutir aux compositions souhaitées. Nous avons pu rationaliser le phénomène et dégager trois tendances qui permettent de le comprendre.

Les techniques conventionnelles comme la diffraction des rayons X montre les poudres microcristallines synthétisées sont composées d'une seule phase, cela indique qu'il n'existe pas de ségrégation macroscopique entre les entités hétéro-hexanucléaires. Des terres rares de natures différentes sont donc intégrées ensemble au sein de la maille. Toutefois, la diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer si les ions d'une même terre rare sont rassemblés dans des entités homo-moléculaires ou bien statistiquement répartis au sein d'hétéro-complexes moléculaires.

Afin de répondre à cette question, nous nous sommes donc dirigés vers une technique spectroscopique adaptée à l'étude de l'ordre local : la RMN du noyau ^{89}Y . La réalisation de ce type d'expériences a été rendu possible par le biais de la séquence CP-MAS $^1H-^{89}Y$ qui diminue les temps machines. Après une inspection de la littérature, il apparait que notre étude est la toute première investigation à propos de ce type d'espèces par RMN du noyau ^{89}Y . L'étude d'une série de complexes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques Y-Lu a été effectuée. Les spectres RMN obtenus montrent une vaste distribution d'environnements locaux même pour de faibles pourcentages de substitution des ions Y^{3+} . Cependant, par le biais d'une simulation de type GIPAW, nous pouvons affirmer que les ions terres rares sont distribués de façon aléatoire et statistique sur chaque sommet des entités moléculaires octaédriques.

Nous avons émis des hypothèses quant à la distribution des cations : statistiquement, les arrangements possibles pour un octaèdre contenant deux terres rares différentes génèrent 10 espèces moléculaires hétéro-hexanucléaires. La complexité relative des spectres RMN en phase solide ne permet malheureusement pas de les dénombrer dans les conditions actuelles. Toutefois, les manipulations complémentaires en phase solide sont en

cours. De plus, nous verrons dans le chapitre 6 de ce manuscrit qu'une mesure alternative en phase liquide a donné des résultats intéressants.

Une investigation alternative en spectrométrie de masse « douce » type MALDI-TOF⁶¹ ou LDI-TOF^{62, 63} (en solide) ou ESI-MS⁶⁴ (en solution) pourrait être intéressante. En effet, ces techniques se sont révélées adaptées pour l'étude de complexes polynucléaires à base de métaux de transition^{61, 64} ou de lanthanides^{62, 63} et ne semblent pas fragmenter le cœur polynucléaire. Ces techniques permettent potentiellement la séparation et donc l'identification des entités moléculaires hétéronucléaires en passant par la discrimination de leurs masses molaires respectives. Ces techniques présentent l'avantage d'être quantitatives. Nous n'avons pas eu le temps d'envisager une telle étude, elle paraît vaste mais réalisable.

Références

1. R. Shirley, in *The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing*, 2000.
2. B. Bonev, A. Watts, M. Bokvist and G. Grobner, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**, 2904-2910.
3. M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, 2001.
4. P. S. Pregosin, *Transition metal nuclear magnetic resonance*, Elsevier, 1991.
5. J. Kronenbitter and A. Schwenk, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 1977, **25**, 147-165.
6. G. C. Levy, P. L. Rinaldi and J. T. Bailey, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 1980, **40**, 167-173.
7. R. M. Adam, G. V. Fazakerley and D. G. Reid, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 1979, **33**, 655-657.
8. N. J. Hill, W. Levason, M. C. Popham, G. Reid and M. Webster, *Polyhedron*, 2002, **21**, 445-455.
9. Florian, P, Massiot, D, Humbert, G, Coutures and P. J, *Etude par RMN de 17O et 89Y des formes C et B de l'oxyde d'yttrium Y2O3*, Elsevier, Paris, FRANCE, 1995.
10. O. Harazono and T. Watanabe, *BULLETIN-CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN*, 1997, **70**, 2383-2388.
11. R. Dupree and M. E. Smith, *Chemical Physics Letters*, 1988, **148**, 41-44.
12. A. Sebald, in *Solid-State NMR II*, Springer Berlin Heidelberg, 1994, pp. 91-131.
13. A. R. Thompson and E. Oldfield, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1987, 27-29.
14. J. Wu, T. J. Boyle, J. L. Shreeve, J. W. Ziller and W. J. Evans, *Inorganic Chemistry*, 1993, **32**, 1130-1134.
15. R. Amantea, P. Ghigna, P. Mustarelli and V. Tartara, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 1692-1696.
16. L. Buannic, F. Blanc, D. S. Middlemiss and C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 14483-14498.
17. T. Harazono, E. Yokota, H. Uchida and T. Watanabe, *BULLETIN-CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN*, 1998, **71**, 2797-2805.
18. T. Harazono, E. Yokota, H. Uchida and T. Watanabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998, **71**, 825-830.
19. P. D. Battle, B. Montez and E. Oldfield, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1988, 584-585.
20. N. Kim and C. P. Grey, *Dalton Transactions*, 2004, 3048-3052.
21. S. E. Ashbrook, K. R. Whittle, G. R. Lumpkin and I. Farnan, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 10358-10364.
22. S. W. Reader, M. R. Mitchell, K. E. Johnston, C. J. Pickard, K. R. Whittle and S. E. Ashbrook, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 18874-18883.
23. M. R. Mitchell, D. Carnevale, R. Orr, K. R. Whittle and S. E. Ashbrook, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 4273-4286.
24. S. E. Ashbrook and D. M. Dawson, *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**, 1964-1974.
25. E. J. Harvey, S. E. Ashbrook, G. R. Lumpkin and S. A. T. Redfern, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 4665-4674.
26. C. P. Grey, M. E. Smith, A. K. Cheetham, C. M. Dobson and R. Dupree, *Journal of the American Chemical Society*, 1990, **112**, 4670-4675.
27. N. Kim and J. F. Stebbins, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 5742-5747.
28. S. Sen, H. J. Avila-Paredes and S. Kim, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 3915-3917.
29. P. Jain, H. J. Avila-Paredes, C. Gapuz, S. Sen and S. Kim, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 6553-6560.

30. H. Deters, A. S. S. de Camargo, C. N. Santos, C. R. Ferrari, A. C. Hernandez, A. Ibanez, M. T. Rinke and H. Eckert, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 16216-16225.
31. V. K. Michaelis, B. J. Greer, T. Aharen, J. E. Greedan and S. Kroeker, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 23646-23652.
32. W. J. Evans, J. H. Meadows, A. G. Kostka and G. L. Closs, *Organometallics*, 1985, **4**, 324-326.
33. R. E. White and T. P. Hanusa, *Organometallics*, 2006, **25**, 5621-5630.
34. B. M. Fung, A. K. Khitrin and K. Ermolaev, *Journal of Magnetic Resonance*, 2000, **142**, 97-101.
35. C. Jaroniec, *Heteronuclear Decoupling and Recoupling*.
36. S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 2042-2053.
37. J. Schaefer and E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1031-1032.
38. D. Stern, M. Sabat and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society*, 1990, **112**, 9558-9575.
39. T. G. Wetzel, S. Dehnen and P. W. Roesky, *Angewandte Chemie*, 1999, **111**, 1155-1158.
40. C. G. Pernin and J. A. Ibers, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**, 1222-1226.
41. R. M. Gauvin, L. Delevoye, R. A. Hassan, J. Keldenich and A. Mortreux, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 1062-1070.
42. L. H. Merwin and A. Sebald, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 1990, **88**, 167-171.
43. X. Helluy, J. r. Kummerlen, A. Sebald and O. J. Zogal, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1999, **14**, 225-230.
44. M. Karmaoui, L. s. Maфра, R. A. Sa Ferreira, J. o. Rocha, L. s. D. Carlos and N. Pinna, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 2539-2544.
45. T. Jaron, W. Kozminski and W. Grochala, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **13**, 8847-8851.
46. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002, **40**, 70-76.
47. C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azais, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri and C. J. Pickard, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 5733-5779.
48. J. R. Yates, C. J. Pickard and F. Mauri, *Physical Review B*, 2007, **76**, 024401.
49. C. J. Pickard and F. Mauri, *Physical Review B*, 2001, **63**, 245101.
50. J. Cuny, K. Sykina, B. Fontaine, L. Le Polles, C. J. Pickard and R. Gautier, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 19471-19479.
51. J. Cuny, S. Cordier, C. Perrin, C. J. Pickard, L. Delevoye, J. Trebosc, Z. Gan, L. Le Polles and R. Gautier, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 617-627.
52. J. H. Ardenkjaer-Larsen, B. Fridlund, A. Gram, G. Hansson, L. Hansson, M. H. Lerche, R. Servin, M. Thaning and K. Golman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 2003, **100**, 10158-10163.
53. M. E. Merritt, C. Harrison, Z. Kovacs, P. Kshirsagar, C. R. Malloy and A. D. Sherry, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 12942-12943.
54. A. K. Jindal, M. E. Merritt, E. H. Suh, C. R. Malloy, A. D. Sherry and Z. Kovacs, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 1784-1785.
55. P. Mieville, S. Jannin, L. Helm and G. Bodenhausen, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 5006-5007.
56. L. Lumata, A. K. Jindal, M. E. Merritt, C. R. Malloy, A. D. Sherry and Z. Kovacs, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 8673-8680.
57. L. Lumata, M. Merritt, C. Malloy, A. D. Sherry and Z. Kovacs, *Applied Magnetic Resonance*, 2012, **43**, 69-79.
58. F. Pourpoint, A. S. L. Thankamony, C. Volkringer, T. Loiseau, J. Trebosc, F. Aussenac, D. Carnevale, G. Bodenhausen, H. Vezin, O. Lafon and J.-P. Amoureux, *Chemical Communications*, 2013, **50**, 933-935.

-
59. C. Song, K.-N. Hu, C.-G. Joo, T. M. Swager and R. G. Griffin, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 11385-11390.
 60. B. Corzilius, A. A. Smith, A. B. Barnes, C. Luchinat, I. Bertini and R. G. Griffin, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 5648-5651.
 61. P. Lubal, H. Kopnovova, O. Å edo, J. Havel, S. Lis and S. But, *Talanta*, 2006, **69**, 800-806.
 62. E. V. Baranov, G. K. Fukin, T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, I. D. Grishin and M. N. Bochkarev, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 15699-15705.
 63. S. V. Eliseeva, O. V. Kotova, F. Gumy, S. N. Semenov, V. G. Kessler, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bunzli and N. P. Kuzmina, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 3614-3626.
 64. Y.-Q. Hu, M.-H. Zeng, K. Zhang, S. Hu, F.-F. Zhou and M. Kurmoo, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 7901-7908.

Chapitre 5 : Assemblage modulaire et propriétés de luminescence.

Les travaux décrits dans ce chapitre ont donné lieu à deux publications^{1,2}. Certains résultats ont été obtenus un peu avant le début de cette thèse et lui ont servi de base.

5.1. Polymère de coordination à base de complexes hexanucléaires

Les polymères de coordination dans lesquels des complexes polynucléaires de lanthanides constituent les centres métalliques sont rares mais pas inexistantes (voir chapitre 2). Toutefois, les rares matériaux décrits ont été obtenus exclusivement à partir de sels de terres rares usuels et par synthèse *one-pot*. Les entités polynucléaires se forment *in situ* par processus d'auto-assemblage. Cette stratégie de synthèse ne permet de contrôler ni la topologie globale du composé, ni la nucléarité du cœur polynucléaire. La conception de matériaux présentant des propriétés physiques inédites doit donc beaucoup au hasard.

Le projet mis en place depuis quelques années par le laboratoire consiste à exploiter le complexe hexanucléaire comme un précurseur pour la synthèse raisonnée de ce type de matériaux. Cette stratégie est novatrice dans le domaine des terres rares. En effet, les complexes polynucléaires moléculaires sont, pour la plupart, instables lorsque les ligands organiques périphériques sont substitués en solution. Le cœur polynucléaire est alors dégradé.

Le système hexanucléaire possède plusieurs avantages en tant que précurseur : une stabilité thermique au-delà de 300°C, de nombreuses espèces isotypes liées au taux d'hydratation (donc un choix varié de précurseur), la possibilité de le synthétiser avec une ou plusieurs terres rares et donc des propriétés physiques potentielles inédites.

L'acide téréphtalique (acide 1,4-benzène-dicarboxylique) a été sélectionné pour être associé au complexe hexanucléaire et évaluer la validité de notre démarche. Les études antérieures sur les polymères de coordination synthétisés à partir de sels usuels de métaux de transition et de ce ligand ont révélées des propriétés de nano-porosité intéressantes³⁻⁶. Pour les métaux *4f*, il est maintenant établi que le ligand téréphtalate est un bon sensibilisateur pour la luminescence⁷⁻⁹.

En 2011, le laboratoire a décrit le premier polymère de coordination obtenu à partir de complexes hexanucléaires préalablement isolés et utilisés en tant que précurseurs¹.

5.1.1. Synthèse par voie solvothermale

Les phases hydratées hexanucléaires de terres rares s'hydrolysent facilement en conditions non ambiantes, même dans des solvants organiques préalablement séchés. L'assemblage est donc effectué à partir du précurseur anhydre. Le choix de solvants dans lesquels la stabilité du complexe à long terme est avérée, est faible. Dans l'acétonitrile anhydre, le complexe présente une solubilité de 3 g.L^{-1} , ce qui est relativement faible. L'acide téréphtalique est également peu soluble dans CH_3CN en conditions ambiantes. Afin de surmonter le problème de la solubilité, l'assemblage modulaire est effectué en autoclave en conditions solvothermales (Figure 77).

0.05 mmol de $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{O})(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_8]_\infty$ (avec $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}$) et 0.25 mmol d'acide téréphtalique (H_2bdc) sont suspendus dans 3 mL d'acétonitrile anhydre. Ce mélange hétérogène est placé dans une autoclave Parr (24 mL) et chauffé à 130°C pendant 50h. Le retour aux conditions ambiantes est effectué par refroidissement lent à la vitesse de 1°C.h^{-1} . Le solide est filtré et séché sous flux d'argon.

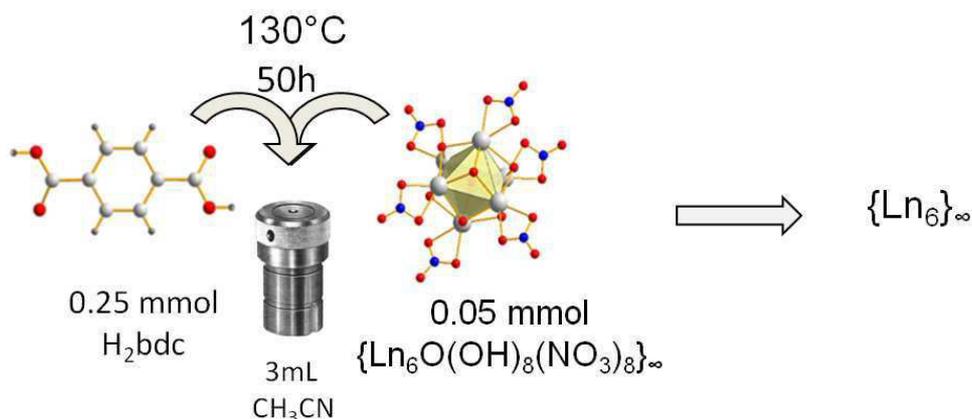


Figure 77 : Schéma de la synthèse du polymère de coordination ($\{\text{Ln}_6\}_\infty$) à base de précurseurs hexanucléaires par la méthode d'assemblage modulaire.

5.1.2. Structure cristalline

Comme souvent pour les composés synthétisés par assemblage modulaire, aucun cristal n'a pu être obtenu. Les composés de cette famille sont peu cristallins, mais la qualité du diffractogramme poudre pour $\text{Ln} = \text{Y}$ a tout de même permis une résolution structurale par la méthode de recuit simulé. Le polymère de coordination $[\text{Y}_6\text{O}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{bdc})(\text{Hbdc})_2.2\text{NO}_3.\text{H}_2\text{bdc}]_\infty$ (symbolisé ci-après par $\{\text{Ln}_6\}_\infty$) cristallise dans le groupe d'espace P-1 (No. 2) avec les paramètres de maille : $a = 10.4956(6) \text{ \AA}$, $b = 11.529(2) \text{ \AA}$, $c = 12.357(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.869(9)^\circ$; $\beta = 114.272(6)^\circ$; $\gamma = 71.624(7)^\circ$, $V = 1264.02 \text{ \AA}^3$. Le composé présente une structure cristalline monodimensionnelle pouvant être décrite par la juxtaposition de chaînes moléculaires qui se développent selon la direction

[101] (Figure 78). Une molécule d'acide téréphtalique et deux ions nitrates sont présents dans les espaces inter-chaines.

Les chaînes sont constituées par l'assemblage d'entités hexanucléaires reliées entre elles par l'intermédiaire de ligands téréphtalates. Seuls deux des six nitrates initialement coordonnés aux terres rares dans l'entité subsistent. Ils sont remplacés par deux ligands pontants les entités et deux autres monoprotonnés orientés vers les espaces inter-chaines. Les terres rares sont en coordination 7. La conservation du cœur hexanucléaire au sein du polymère de coordination engendre des distances courtes entre les terres rares dans l'entité, entre 2.9 et 4.2 Å. D'un autre côté, ces entités sont relativement espacées les unes des autres. Les plus courtes distances entre terres rares de deux entités adjacentes (intra- ou inter-chaîne) se situent entre 7.6 et 9.9 Å. Ces caractéristiques structurales sont essentielles et prometteuses en termes de propriétés optiques. Ces dernières, notamment les interactions entre terres rares, sont en effet régies par des phénomènes de nature dipolaire dont l'efficacité est donc très dépendante de la distance entre les espèces en interaction.

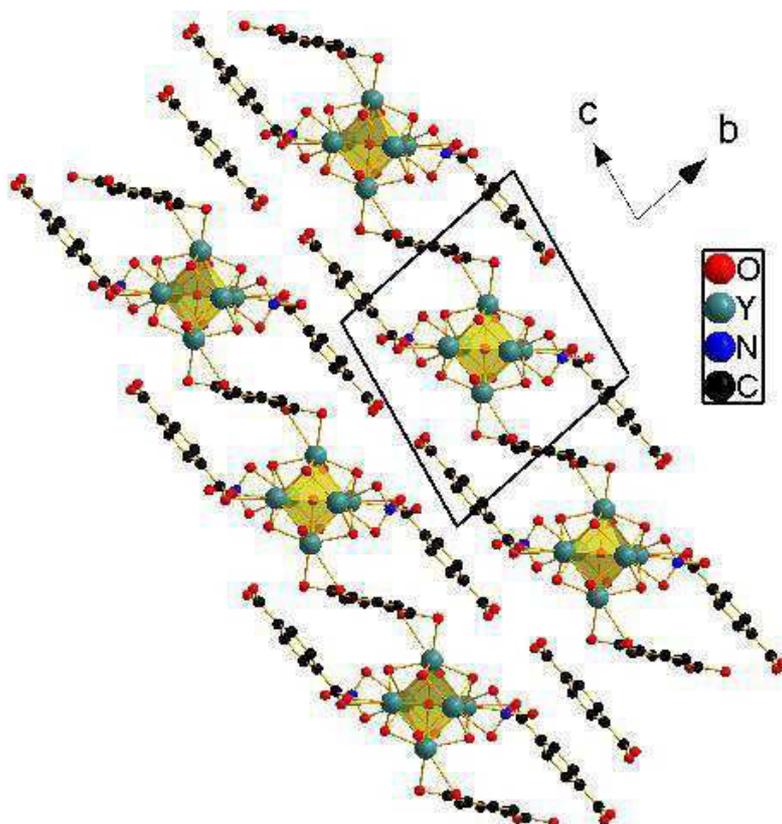


Figure 78 : Vue en projection des chaînes moléculaires dans le polymère de coordination $\{Y_6\}_\infty$. Les molécules H_2bdc de cristallisation et les ions nitrates ont été supprimés pour plus de clarté.

5.1.3. Stabilité thermique et structurale

Dans la 1^{ère} publication de 2011, le comportement thermique de cette famille de polymères de coordination a été étudié par ATG/TD (sous N_2) et diffraction des rayons X en

température. Selon l'ATG-TD le composé est stable thermiquement jusqu'à 200°C, la conservation de la structure en chaîne est confirmée par les thermodiffractogrammes. La dégradation du composé 200 et 600°C laisse place à une phase amorphe.

Malgré sa stabilité thermique honorable, ce polymère de coordination est malheureusement peu stable sous atmosphère ambiante. Il semble conserver les inconvénients liés au précurseur car à l'air libre il s'hydrate rapidement. La phase de décomposition a été identifiée comme étant la phase téréphtalate de terre rare homonucléaire¹⁰ (Figure 79).

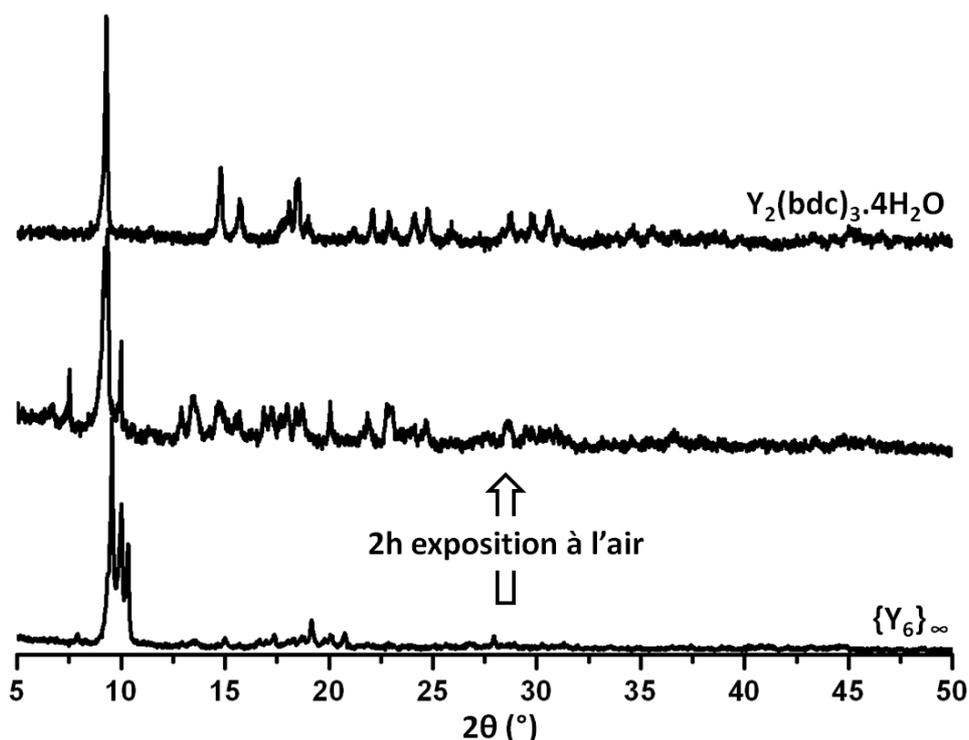


Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $Y_2(bdc)_3 \cdot 4H_2O$ (*haut*) et $\{Y_6\}_\infty$ laissé à l'air libre à $t = 0$ (*bas*) et 2h (*milieu*).

Le stockage de la poudre en pilulier *ependorf* ne suffit pas à stopper le réarrangement structural. Les poudres conservées dans les solvants de synthèse sont quant à elles stables pendant plusieurs semaines. Lors des caractérisations, nous avons travaillé principalement sous flux de gaz sec (diffraction et analyses thermiques). Cette solution ne pouvait pas être adoptée pour les caractérisations optiques (luminescence et couleur), car les gaz disponibles au laboratoire (N_2 , Ar) induisent des phénomènes collisionnels qui génèrent un quenching dynamique^{11, 12}. Nous avons choisi de réaliser les mesures en suspension dans un volume minimal de solvant de mouillage. Ce dernier assure l'interface entre l'air et la poudre. Le glycérol est un bon candidat, il s'agit d'un solvant satisfaisant les principes de la « *Green Chemistry* »¹³, sa viscosité impose une cinétique lente à son interface et il n'absorbe pas les UV (pas de doublet délocalisé).

La diffraction de rayons X montre que la stabilité structurale des composés $\{Ln_6\}_\infty$ qui ont été mouillés par quelques μL de glycérol est avérée (Figure 80). Malgré la bosse de diffusion autour de 20°C , le massif de 3 pics à bas angle permet d'identifier la phase qui nous intéresse. Cette mise en forme permet de garder la phase stable pendant un délai minimum de 15 jours. Après rinçage par une solution CH_3CN : glycérol (25 : 75), les pics de l'impureté initialement présente dans la poudre en sortie d'autoclave ont disparus. Ces étapes de mouillage puis de lavage par le glycérol constituent donc une procédure de stabilisation mais aussi de purification préalable à l'étude des propriétés optiques de cette famille de composé.

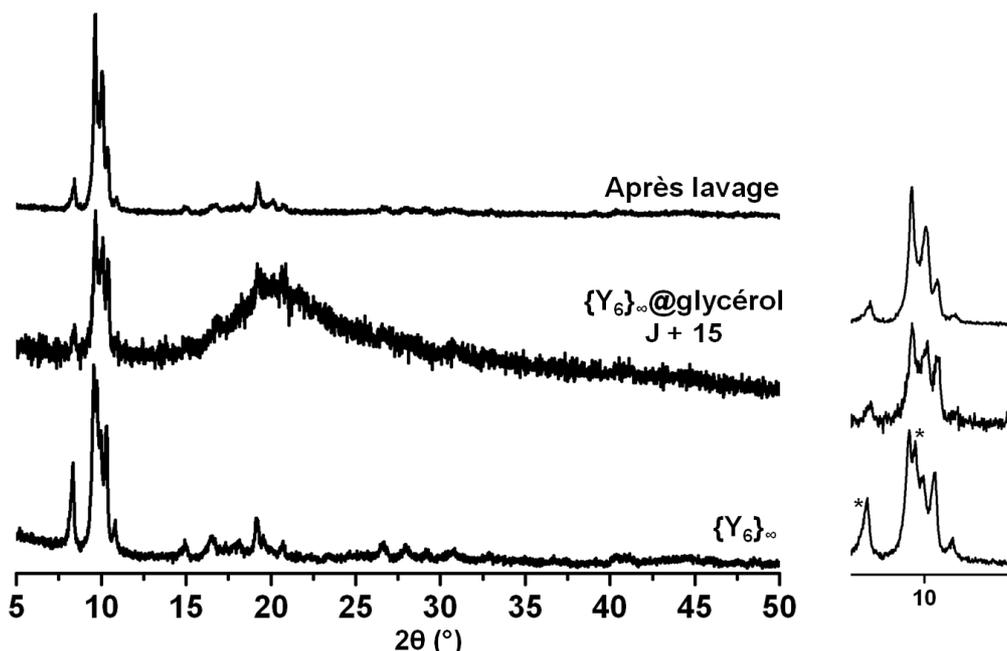


Figure 80 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\{Y_6\}_\infty$ (*bas*), mouillé par le glycérol (*milieu*) et après lavage (*haut*). L'encart à droite présente un agrandissement à bas angles. * indique les pics correspondant à une impureté.

5.2. Vers une modulation des propriétés de luminescence

5.2.1. Polymères de coordination à base de complexes homo-hexanucléaires

Pour estimer la potentialité des polymères de coordination à base de complexes hexanucléaires et la sensibilisation des terres rares par les ligands téréphtalates, nous avons décidé d'entreprendre l'étude des propriétés de luminescence des composés impliquant les ions Tb^{3+} et Eu^{3+} : $\{\text{Tb}_6\}_\infty$ et $\{\text{Eu}_6\}_\infty$. Les spectres d'excitation de ces composés présentent un maximum autour de 308 nm. Sous irradiation UV, ils présentent les luminescences verte et rouge typique de ces ions (Figure 81) avec des rendements quantiques Q_{Ln}^L de 59(5)% et

20(2)% respectivement (Tableau 22). Les mesures de temps de vie de luminescence montrent des allures de décroissances mono-exponentielles.

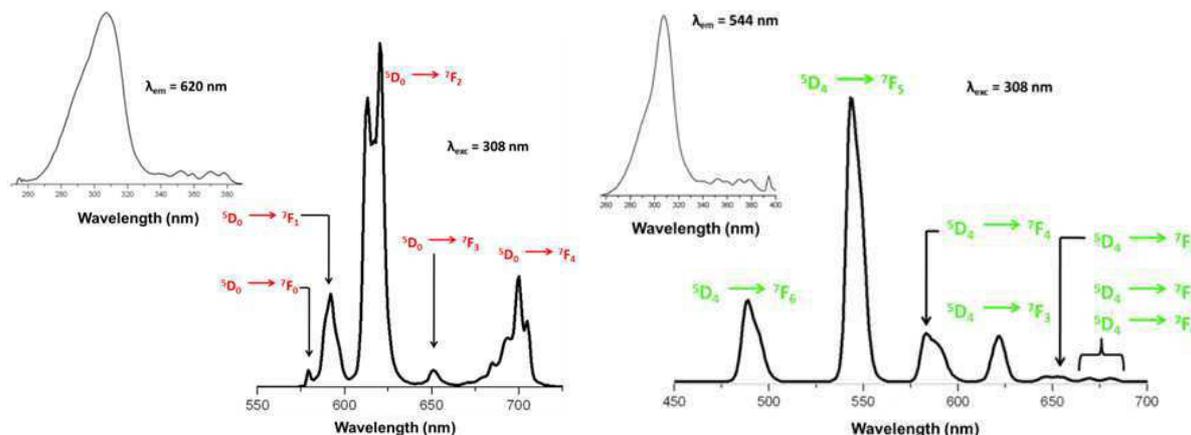


Figure 81 : Spectres d'excitation (en insert) et d'émission des composés $\{Tb_6\}_\infty$ et $\{Eu_6\}_\infty$.

Ln	Q_{Ln}^L	T_{obs} (ms)	x	y	L^a
Tb	59(5)	1.40(5)	0.33(1)	0.59(1)	74(7)
Eu	20(2)	0.41(4)	0.66(1)	0.34(1)	35(3)

Tableau 22 : Données spectroscopiques et colorimétriques pour les composés $\{Tb_6\}_\infty$ et $\{Eu_6\}_\infty$. ^aLes valeurs de luminance sont exprimés en $Cd.m^{-2}$ pour un flux d'irradiation $\Phi = 112 mW/m^2$.

Les rendements quantiques observés pour ces deux composés à base de complexes homo-hexanucléaires sont prometteurs. Toutefois, ces systèmes sont assez pauvres en l'état (couleur et propriétés spectroscopiques non ajustables). En considérant les courtes distances intermétalliques au sein des entités polynucléaires, on peut s'attendre à des transferts d'énergie efficaces entre les terres rares d'une même entité (**transfert interne**). Le quenching mutuel entre les métaux intra-octaèdre est de forte amplitude compte tenu de leur proximité spatiale. Pour améliorer leur rendement quantique, il faut agrandir la distance intermétallique en diluant les éléments optiquement actifs (Ln^{3+} paramagnétiques) par des éléments inertes (Ln^{3+} diamagnétiques et Gd^{3+}). A l'inverse, il est possible d'exploiter l'interaction entre un système « donneur-accepteur » de deux terres rares magnétiques pour augmenter le rendement quantique de l'une d'entre elles. Ces stratégies ont déjà été utilisées pour les polymères de coordination « classiques » présentant des centres métalliques mononucléaires^{9, 14-16}.

La famille de composés $\{Ln_6\}_\infty$ permet d'avoir accès à un second type de transfert énergétique de plus faible amplitude et plus rarement observé. Ce type de transfert implique des terres rares appartenant à différentes entités hexanucléaires (**transfert externe**). La Figure 82 permet de visualiser les deux mécanismes de transfert énergétique entre terres rares.

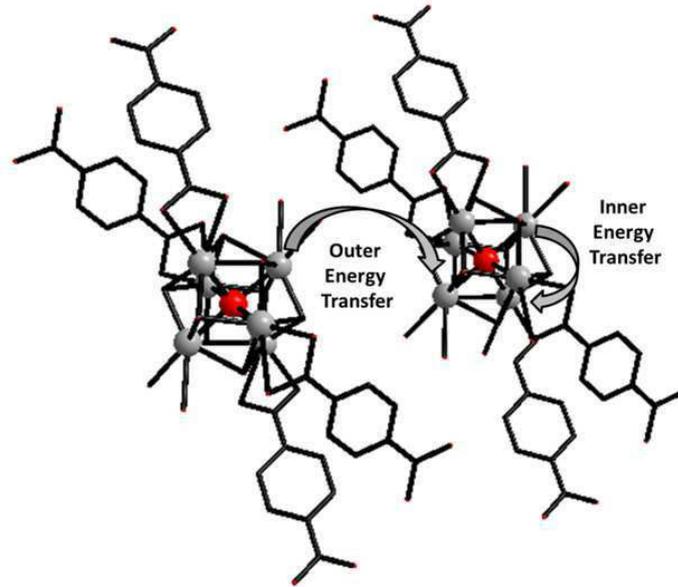


Figure 82 : Représentation schématique des deux mécanismes interne et externe de transfert énergétique entre les terres rares

5.2.2. Polymères de coordination à base de complexes hétéro-hexanucléaires

Pour d'optimiser les propriétés optiques des polymères de coordination à base de complexes homo-hexanucléaires ($\text{Ln} = \text{Tb}$ et Eu) il nous faut manipuler les interactions entre terres rares. Deux séries de complexes hétéro-hexanucléaires ont donc été utilisés en tant que précurseurs. Quelques diagrammes de diffraction des composés $\{\text{Ln}_{6x}\text{Ln}'_{6-6x}\}_{\infty}$ obtenus sont présentés en Figure 83. Quelle que soit la composition (Tableau 23), la structure d'origine est conservée.

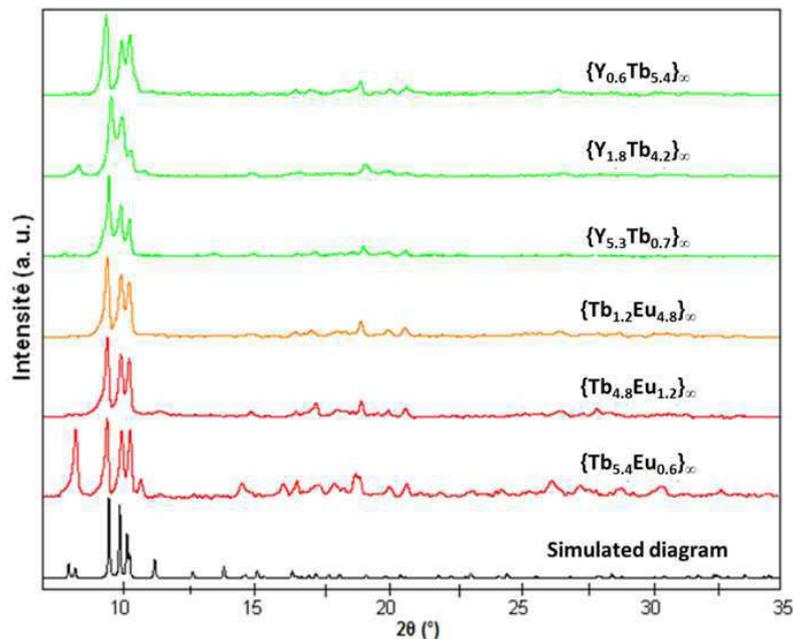


Figure 83 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux et théoriques de quelques polymères de coordination à base de complexes hétéro-hexanucléaires.

$\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$			$\{Tb_{6x}Eu_{6-6x}\}_\infty$		
%Y ^a	%Tb ^a	x (%) ^b	%Tb ^a	%Eu ^a	x (%) ^b
0	100	0	0	100	0
7(2)	93(2)	10	21(2)	79(2)	20
32(2)	68(2)	30	47(2)	53(2)	50
37(2)	63(2)	40	82(2)	18(2)	80
58(2)	42(2)	60	92(2)	8(2)	90
67(2)	33(2)	70	95(2)	5(2)	95
90(2)	10(2)	90	100(2)	0	100
100	0	100			

Tableau 23 : Ratios relatifs entre Ln et Ln' pour les composés $\{Ln_{6x}Ln'_{6-6x}\}_\infty$ avec Ln = Y, Ln' = Tb et Ln = Tb, Ln' = Eu ; $0 \leq x (\%) \leq 100$.

5.2.2.1. $\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$

Pour les composés à base de complexes homo-hexanucléaires, la proximité spatiale des terres rares au sein du complexe impose que le phénomène de désexcitation soit dominant. La substitution aléatoire des centres luminescents par l'ion Y³⁺ doit permettre d'étendre la distance moyenne entre les ions Tb³⁺. L'évolution du rendement quantique Q_{Tb}^L en fonction du contenu en Y³⁺ est présentée en Figure 84.

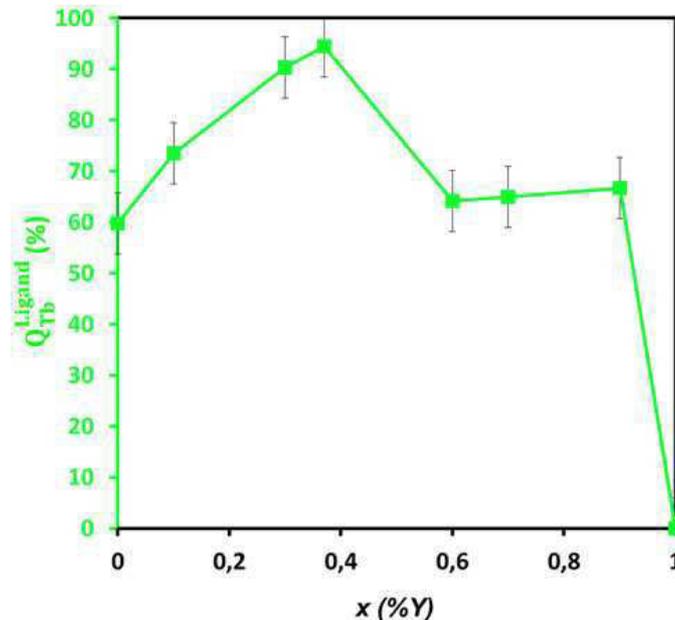


Figure 84 : Rendement quantique Q_{Tb}^L en fonction du contenu en Y³⁺ pour la série $\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$.

Comme attendu, le dopage par l'ion Y³⁺ réduit efficacement le quenching mutuel des ions Tb³⁺. Pour $32 \leq x (\%) \leq 37$, le rendement quantique atteint des valeurs proches de 100% ($90 \leq Q_{Tb}^L \leq 94\%$). Pour les composés plus pauvres en ions Tb³⁺, le rendement quantique diminue. Cependant, quel que soit le contenu en ions Y³⁺, le rendement quantique Q_{Tb}^L des composés $\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$ est supérieur à celui de leur homologue homo-nucléaire $\{Tb_6\}_\infty$.

($Q_{Tb}^L > 59\%$). Les données colorimétriques ont également été mesurées et sont présentées dans le Tableau 24.

$\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$	x (%)	Spectroscopie		Colorimétrie		Luminance
		Q_{Tb}^L	τ_{obs} (ms)	x	y	L^a
$\{Tb_6\}_\infty$	0	59(5)	1.40(5)	0.33(1)	0.59(1)	74(7)
$\{Y_{0.6}Tb_{5.4}\}_\infty$	10	73(7)	1.37(5)	0.33(1)	0.56(1)	71(7)
$\{Y_{1.8}Tb_{4.2}\}_\infty$	30	90(7)	1.41(5)	0.34(1)	0.58(1)	68(6)
$\{Y_{2.4}Tb_{3.6}\}_\infty$	40	94(7)	1.41(5)	0.34(1)	0.54(1)	74(7)
$\{Y_{3.6}Tb_{2.4}\}_\infty$	60	64(5)	1.40(5)	0.35(1)	0.57(1)	71(7)
$\{Y_{4.2}Tb_{1.8}\}_\infty$	70	65(5)	1.41(5)	0.35(1)	0.58(1)	72(7)
$\{Y_{5.4}Tb_{0.6}\}_\infty$	90	67(5)	1.39(5)	0.34(1)	0.51(1)	74(7)
$\{Y_6\}_\infty$	100			-		

Tableau 24 : Données spectroscopiques et colorimétriques pour les composés de la série $\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$.
^aLes valeurs de luminance sont exprimés en $Cd.m^{-2}$ pour un flux d'irradiation $\Phi = 112 mW/m^2$.

Il est intéressant de noter que l'effet de la dilution sur l'évolution du rendement quantique est plus prononcé que dans le cas de polymères de coordination « classiques »^{9, 17}. D'un autre côté, la dilution semble avoir peu d'effet sur la couleur et la luminosité (luminance) de ces composés. En termes de colorimétrie, ce phénomène est compréhensible puisque seul l'ion Tb^{3+} émet. Par contre pour la luminosité, le phénomène est plus intrigant et diffère de ce qui est observé pour les polymères de coordination « classiques ». Cette caractéristique est particulièrement intéressante dès lors que l'on envisage des applications technologiques. Ces données montrent qu'il est possible de concevoir des systèmes luminescents contenant un pourcentage variable de Tb^{3+} tout en conservant les propriétés de luminescence du composé homologue homo-nucléaire. Le fait de diluer l'élément optiquement actif par un autre inactif comme l'yttrium réduit les coûts de revient de ce type de matériaux.

5.2.2.2. Mise en évidence du transfert externe

La structure cristalline des composés $\{Ln_6\}_\infty$ montre que les entités hexanucléaires sont relativement espacées les unes des autres. En théorie, si les entités sont suffisamment isolées, au sens de la luminescence, il est possible de modifier la couleur d'émission par le biais de la synthèse additive de couleurs en choisissant soigneusement la nature des précurseurs. Nous avons synthétisés trois poudres microcristallines de même composition chimique et structurellement difficiles à discerner (Figure 85) :

- Un mélange biphasé $\{Eu_6\}_\infty + \{Tb_6\}_\infty$ (50 : 50) dont chaque phase a été synthétisée séparément
- Une poudre monophasée à base de complexes hétéro-hexanucléaires $\{Tb_3Eu_3\}_\infty$

- Une poudre monophasée à base d'un mélange 50 : 50 de complexes homo-hexanucléaires $\{[Eu_6]_{1/2}[Tb_6]_{1/2}\}_\infty$.

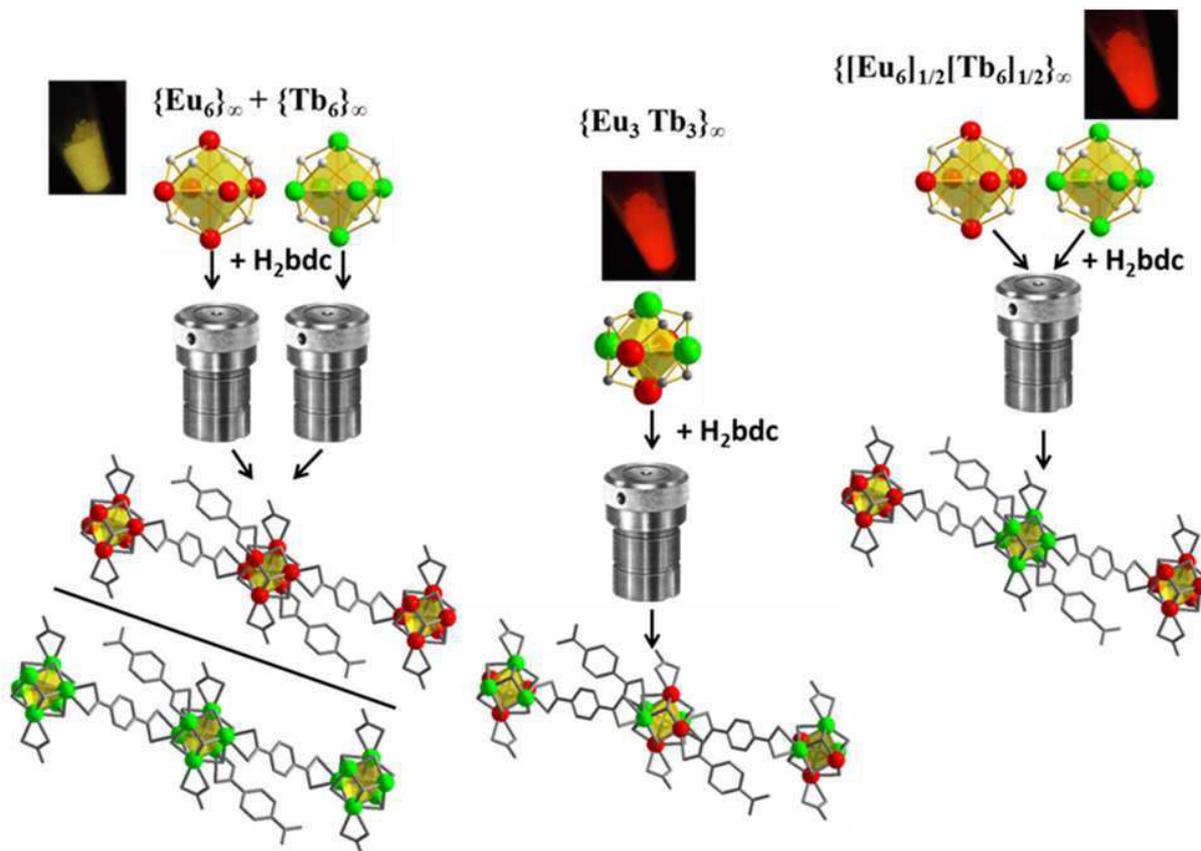


Figure 85 : Schématisation de la préparation des trois poudres microcristallines. En insert : photos des assemblages sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$).

Malgré la similitude de leur compositions chimiques et de leur diagrammes de diffraction des rayons X, ces assemblages présentent des propriétés de luminescence différentes. La Figure 86 montre les spectres de luminescence obtenus.

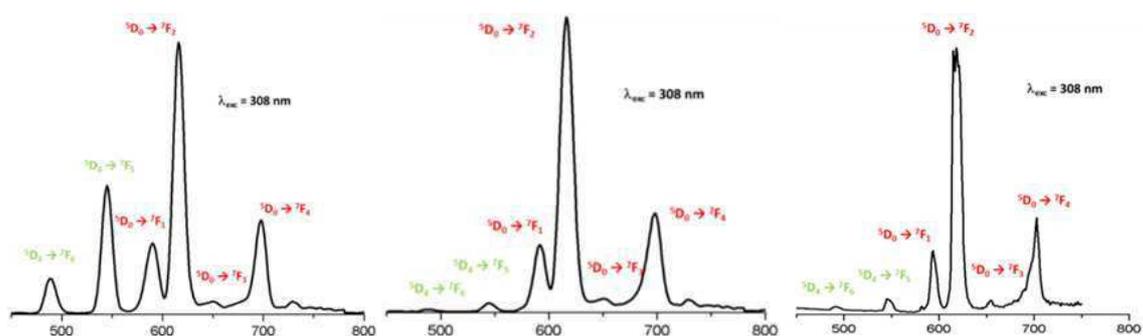


Figure 86 : Spectres d'émission des assemblages $\{Eu_6\}_\infty + \{Tb_6\}_\infty$ (gauche), $\{Tb_3Eu_3\}_\infty$ (milieu) et $\{[Eu_6]_{1/2}[Tb_6]_{1/2}\}_\infty$ (droite).

Le spectre d'émission du premier échantillon correspond à la superposition des spectres des composés $\{Eu_6\}_\infty$ et $\{Tb_6\}_\infty$. Le spectre d'émission du deuxième échantillon est dominé par la composante Eu^{3+} . Ce phénomène est classique pour un système où deux ions

sont en interaction. Il témoigne du transfert énergétique des ions Tb^{3+} vers les ions Eu^{3+} , l'efficacité de ce transfert est tellement importante que la composante Tb^{3+} est à peine visible (Figure 87).

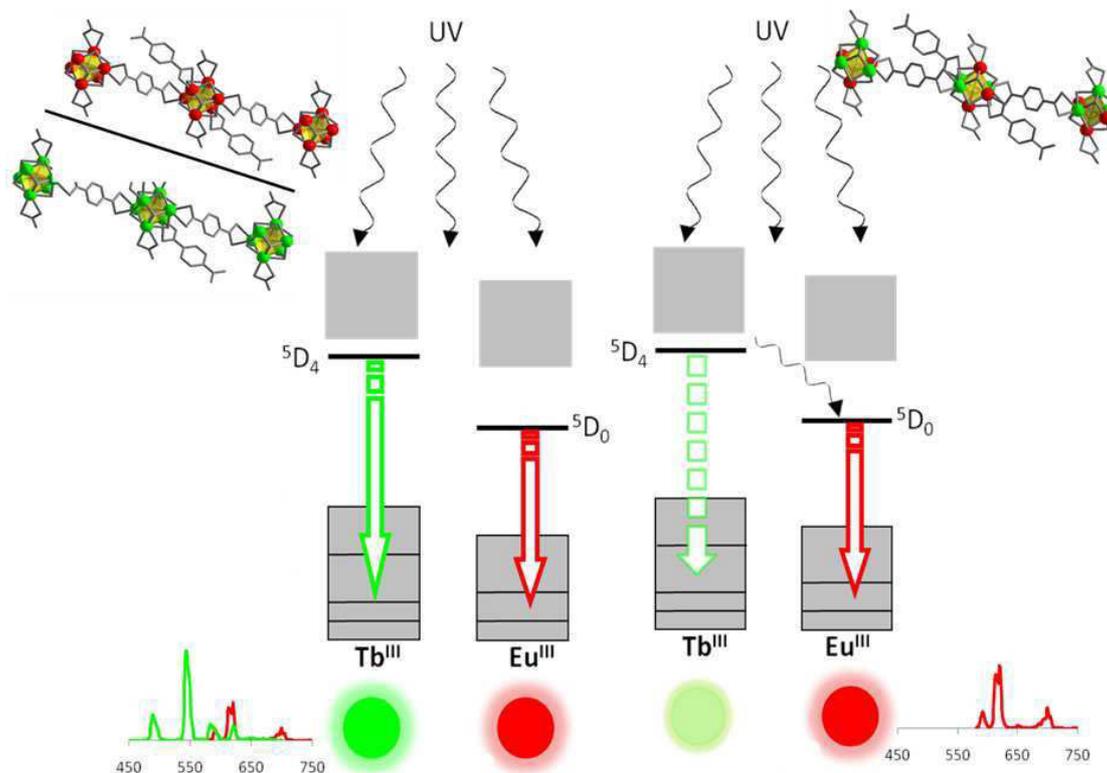


Figure 87 : Représentation des transferts énergétiques dans les assemblages $\{Eu_6\}_\infty + \{Tb_6\}_\infty$ (gauche) et $\{Tb_3Eu_3\}_\infty$ (droite).

Enfin, le spectre d'émission du dernier assemblage est dominé par la composante Eu^{3+} , il est proche du spectre du 2^{ème} échantillon. Cela indique que les entités hexanucléaires ne sont pas suffisamment espacées au sein du solide cristallisé pour éliminer l'interaction entre les deux terres rares. Bien que ces entités soient distribuées de manière aléatoire, on peut raisonnablement penser que des transferts énergétiques externes s'opèrent entre les entités adjacentes. Ce type de transfert externe est donc mis en évidence au travers de ces résultats. De plus, les gammes spatiales considérées sont en accord avec les valeurs empiriques limites de la littérature (voir chapitre 1, $\eta_{Tb-Eu}(50\%) \sim 7-10 \text{ \AA}$).

5.2.2.3. $\{Tb_{6x}Eu_{6-6x}\}_\infty$

Sur la base des derniers résultats, nous avons entrepris l'étude des propriétés optiques du système $\{Tb_{6x}Eu_{6-6x}\}_\infty$. Ce système est soumis aux interactions entre terres rares de nature différente et plus particulièrement aux transferts énergétiques Tb^{3+} vers Eu^{3+} . L'émission des terres rares a été considérée indépendamment. Selon la composition, les raies d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (Tb^{3+} , $J = 4, 3, 2, 1, 0$) et $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (Eu^{3+} , $J = 0, 1, 2, 3, 4$) se recouvrent (Figure 88). Les composés étant isostructuraux et les ions métalliques répartis de

manière aléatoire, nous avons considéré que les intensités relatives des différents pics était similaires à celles observées pour les composés homo-nucléaires. La contribution des spectres d'émission Tb^{3+} et Eu^{3+} a donc été estimée sur la base de l'intensité relative des transitions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ respectivement.

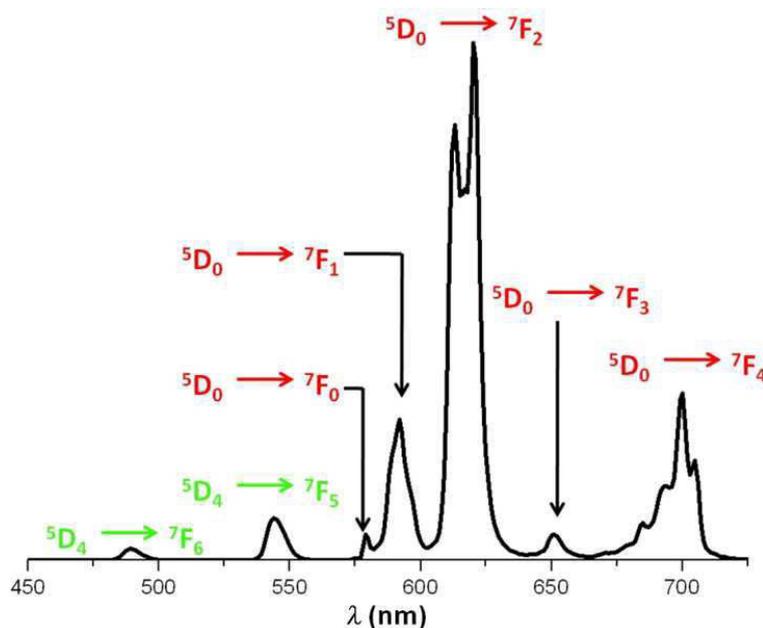


Figure 88 : Spectre d'émission du composé $\{Tb_{5.4}Eu_{0.6}\}_\infty$. Les raies d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (Tb^{3+} , $J = 4, 3, 2, 1, 0$) et ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (Eu^{3+} , $J = 0, 1, 2, 3, 4$) se recouvrent.

Lorsque la luminescence de l'ion Tb^{3+} le permet, des mesures de décroissance du temps de vie ont été effectuées pour la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Le fit des données par une fonction bi- plutôt que mono-exponentielle mène à un meilleur accord : $R^2_{\text{mono}} = 0.970$, $R^2_{\text{bi}} = 0.997$ (Figure 89). La modélisation par une double exponentielle donne accès à deux valeurs de temps de vie observés, dont l'une est particulièrement faible. Le fait d'observer deux temps de vie expérimentaux permet de dé-corréler la dualité des mécanismes de transfert énergétique (interne et externe), et vient appuyer les résultats discutés dans le paragraphe précédent (5.2.2.2). Ce type de courbe de décroissance multi-exponentielle est fréquemment rencontré dans les études de luminescence résolue en temps (de type FRET) : il met bien en évidence l'existence de deux transfert d'énergie ayant des résolutions spatiales différentes (à courte et longue distance)^{18, 19}. Ce type d'interaction n'est pas observable dans les polymères de coordination hétéro-nucléaires "classiques". En ce sens, notre système est donc particulièrement intéressant.

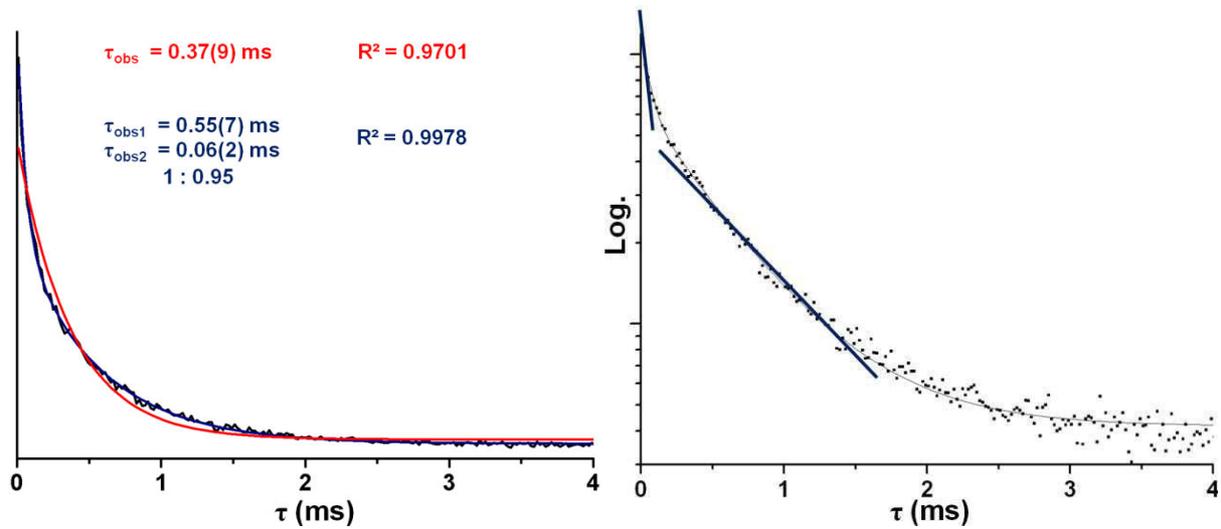


Figure 89 : *Gauche* : Décroissance du temps de vie observé pour Tb^{3+} dans le composé $\{\text{Tb}_3\text{Eu}_3\}_\infty$ et modélisations en mono- ou bi-exponentielles ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$). *Droite* : modélisation bi-exponentielle en échelle logarithmique.

Les données spectroscopiques de cette série sont regroupées dans le Tableau 25.

$\{\text{Tb}_{6x}\text{Eu}_{6-6x}\}_\infty$	x (%)	Eu^{3+}		Tb^{3+}		
		Q_{Eu}^L	$\tau_{\text{obs}} \text{ (ms)}$	Q_{Tb}^L	$\tau_{\text{obs1}} \text{ (ms)}$	$\tau_{\text{obs2}} \text{ (ms)}$
$\{\text{Eu}_6\}_\infty$	0	20(2)	0.41(5)	-	-	-
$\{\text{Tb}_{1.2}\text{Eu}_{4.8}\}_\infty$	20	22(2)	0.96(5)	-	-	-
$\{\text{Tb}_{3.0}\text{Eu}_{3.0}\}_\infty$	50	25(2)	0.61(5)	0.5(1)	0.55(7)	0.06(2)
$\{\text{Tb}_{4.8}\text{Eu}_{1.2}\}_\infty$	80	53(5)	1.12(5)	2.0(2)	*	*
$\{\text{Tb}_{5.4}\text{Eu}_{0.6}\}_\infty$	90	52(5)	1.13(5)	3.0(3)	*	*
$\{\text{Tb}_{5.7}\text{Eu}_{0.3}\}_\infty$	95	12(1)	0.69(5)	3.3(3)	0.79(6)	0.11(5)
$\{\text{Tb}_6\}_\infty$	100	-	-	59(5)	1.40(5)	

Tableau 25 : Données spectroscopiques pour les composés de la série $\{\text{Tb}_{6x}\text{Eu}_{6-6x}\}_\infty$. *non déterminé.

Comme on peut le voir sur la Figure 90, le transfert énergétique interne Tb^{3+} vers Eu^{3+} est particulièrement efficace. Le rendement quantique Q_{Eu}^L est amélioré par le dopage en Tb^{3+} , quand le contenu en ions donneurs atteint 80% (environ 5 Tb pour 1 Eu) le rendement quantique dépasse 50%.

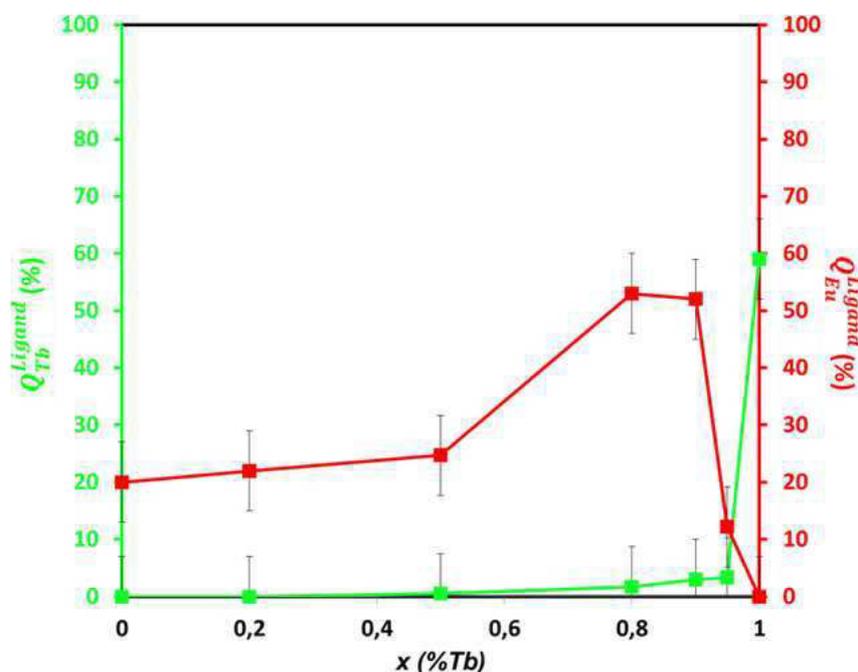


Figure 90 : Rendement quantiques Q_{Eu}^L (rouge) et Q_{Tb}^L (vert) en fonction du contenu en Tb^{3+} pour la série $\{Tb_{6x}Eu_{6-6x}\}_\infty$.

L'efficacité du transfert peut être estimée en utilisant la relation :

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{obs}}{\tau_0} \quad \text{où } \tau_{obs} \text{ et } \tau_0 \text{ sont les temps de vie du donneur (} Tb^{3+} \text{) en}$$

présence et en absence d'un accepteur (Eu^{3+}) respectivement. La valeur du temps de vie en absence d'accepteur est déduite de la série $\{Y_{6x}Tb_{6-6x}\}_\infty$, ce dernier ne varie pas significativement en fonction de la dilution ($\tau_0 \sim 1.41$ ms). Pour le composé $\{Tb_{3.0}Eu_{3.0}\}_\infty$ ($x = 50\%$), les efficacités de transfert sont estimées à 94% et 61%. Le temps de vie très court sur les niveaux excités (τ_{obs2}) mène à une efficacité de transfert importante. On peut raisonnablement penser que ce temps de vie correspond aux mécanismes de transfert interne. Le transfert interne est donc particulièrement efficace. Pour le composé $\{Tb_{5.7}Eu_{0.3}\}_\infty$ ($x = 95\%$), les efficacités de transfert interne et externe sont estimées à 92% et 43% respectivement. Le transfert interne est peu modifié par le changement de composition. Le transfert externe est quant à lui abaissé. Afin d'expliquer ce résultat il faut se reporter au concept de distribution des entités hétéro-hexanucléaires du chapitre 3. Pour un contenu en Eu^{3+} de 5%, on peut considérer qu'il existe encore des entités moléculaires « Eu_nTb_{6-n} » (avec $0 \leq n \leq 6$ et entier). Elles sont toutefois minoritaires, les espèces majoritaires étant les entités moléculaires « Tb_6 homo ». La distance Eu-Tb intra-octaèdre est donc conservée, l'efficacité du transfert interne ne varie pas selon la composition. Par contre statistiquement, dans le solide cristallisé, plus le contenu en Eu^{3+} diminue plus l'environnement local d'une entité « Eu_nTb_{6-n} » sera riche en entités « Tb_6 homo ». Pour rappel, ces entités homo-nucléaires sont particulièrement impactées par le quenching mutuel entre les ions Tb^{3+} . Cela revient à considérer que localement, peu d'ions Tb^{3+} sont disponibles pour entrer en

interaction avec les ions Eu^{3+} . La sensibilisation est donc moins importante et l'efficacité de transfert externe diminue.

Les données colorimétriques et de luminosité sont présentées dans le Tableau 26.

$\{\text{Tb}_{6x}\text{Eu}_{6-6x}\}_\infty$	x (%)	Colorimétrie		Luminance
		x	y	L^a
$\{\text{Eu}_6\}_\infty$	0	0.66(1)	0.33(1)	35(7)
$\{\text{Tb}_{1,2}\text{Eu}_{4,8}\}_\infty$	20	0.60(1)	0.33(1)	40(7)
$\{\text{Tb}_{3,0}\text{Eu}_{3,0}\}_\infty$	50	0.65(1)	0.34(1)	34(6)
$\{\text{Tb}_{4,8}\text{Eu}_{1,2}\}_\infty$	80	0.58(1)	0.38(1)	44(7)
$\{\text{Tb}_{5,4}\text{Eu}_{0,6}\}_\infty$	90	0.59(1)	0.36(1)	44(7)
$\{\text{Tb}_{5,7}\text{Eu}_{0,3}\}_\infty$	95	0.52(1)	0.44(1)	36(7)
$\{\text{Tb}_6\}_\infty$	100	0.33(1)	0.58(1)	74(7)

Tableau 26 : Données spectroscopiques et colorimétriques pour les composés de la série $\{\text{Tb}_{6x}\text{Eu}_{6-6x}\}_\infty$. ^aLes valeurs de luminosité sont exprimées en $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ pour un flux d'irradiation $\Phi = 112 \text{ mW}/\text{m}^2$.

Les transferts intermétalliques internes ont une forte amplitude dans ces composés et sont donc particulièrement importants. En les contrôlant, il est possible d'obtenir des matériaux fortement luminescents. Le transfert interne est tellement prépondérant qu'il limite l'ajustement de la couleur d'émission. Dès que le contenu en Eu^{3+} dépasse 5%, la luminescence de l'ion Tb^{3+} devient négligeable (3.3%, Figure 90). Pour ajuster la couleur d'émission, il faut donc travailler avec de faibles contenus en ions Eu^{3+} , ce qui du point de vue de la synthèse n'est pas simple à mettre en œuvre.

5.2.3. Manipulation des interactions : vers un ajustement de la couleur

Dans cette famille de composés, deux voies d'optimisation des propriétés de luminescence (couleur et intensité) coexistent. Il est possible de jouer sur la composition des précurseurs eux-mêmes (complexes hétéro-hexanucléaires) et/ou de jouer sur la nature des précurseurs (complexes homo-hexanucléaires) en contrôlant leur ratio dans le composé cristallisé. Ces deux voies sont indépendantes l'une de l'autre.

Afin d'illustrer cette caractéristique unique de notre système, nous avons synthétisé un assemblage à partir de deux unités homo-hexanucléaires isolées en termes de luminescence et optiquement actives. Une analyse de la structure cristalline montre que chaque unité hexanucléaire est entourée par 10 autres entités à moins de 10\AA (Figure 91). Cette dilution théorique correspond à un contenu expérimental de 90% en ions optiquement inertes.

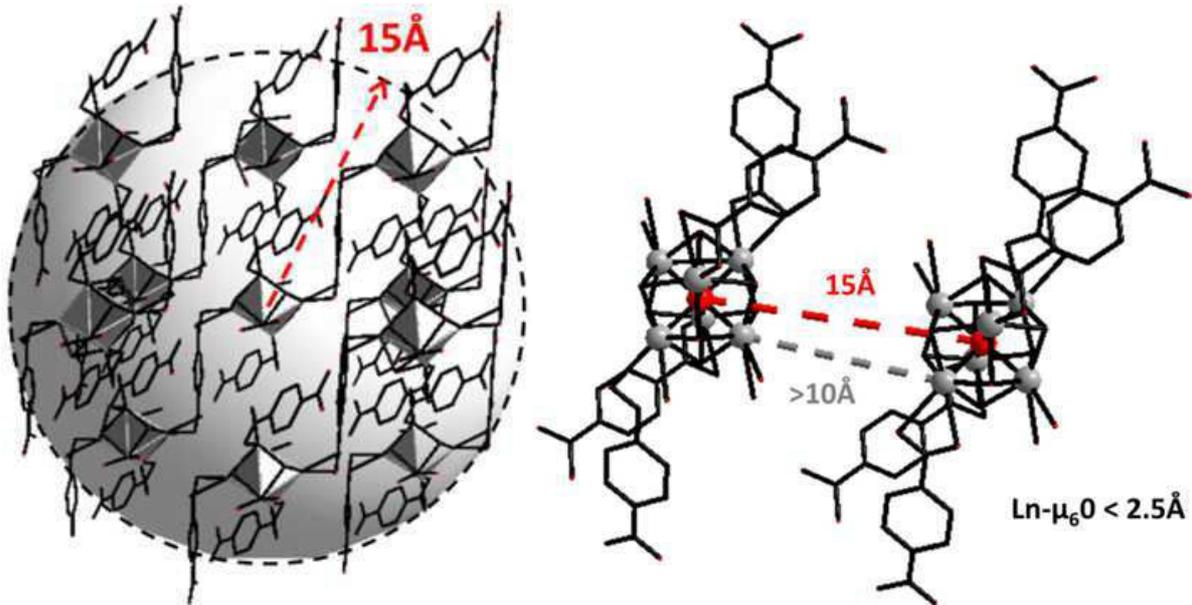


Figure 91 : Vue en perspective de l'environnement local d'une entité hexanucléaire au sein du composé $\{Ln_6\}_\infty$. Toutes les terres rares contenues dans la sphère à gauche ont une proximité spatiale inférieure à 10Å avec celles de l'hexanucléaire central.

Le composé synthétisé est symbolisé tel que : $\{[Y_6]_{0.90}[Tb_6]_{0.05}[Eu_6]_{0.05}\}_\infty$. Ce composé est obtenu à partir d'un mélange de complexes homo-hexanucléaires correspondants. Du point de vue de la luminescence, les unités homo-hexanucléaires de Tb^{3+} et Eu^{3+} sont statistiquement isolées. Le spectre de luminescence du composé est présenté en Figure 92.

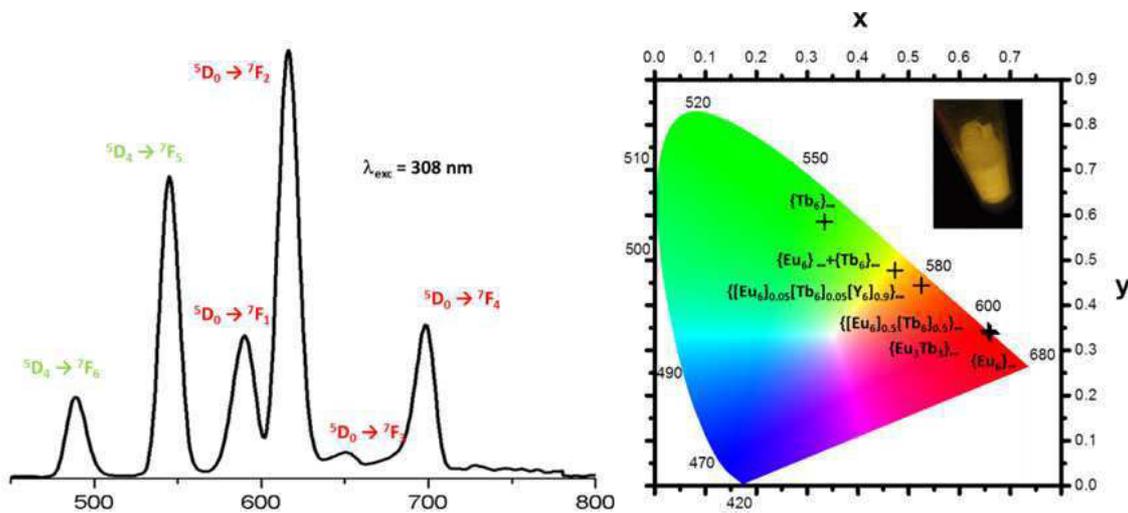


Figure 92 : *Gauche* : Spectre d'émission du composé $\{[Y_6]_{0.90}[Tb_6]_{0.05}[Eu_6]_{0.05}\}_\infty$. *Droite* : Coordonnées colorimétriques pour les assemblages $\{Tb_6\}_\infty$, $\{Eu_6\}_\infty + \{Tb_6\}_\infty$, $\{[Y_6]_{0.90}[Tb_6]_{0.05}[Eu_6]_{0.05}\}_\infty$, $\{Tb_3Eu_3\}_\infty$, $\{[Eu_6]_{1/2}[Tb_6]_{1/2}\}_\infty$ et $\{Eu_6\}_\infty$. En insert : photos des assemblages sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$).

Le spectre démontre la validité de notre démarche puisqu'il affiche la superposition des composantes spectrales Tb^{3+} et Eu^{3+} . Le spectre est assez proche de celui de l'assemblage $\{Eu_6\}_\infty + \{Tb_6\}_\infty$. Les coordonnées colorimétriques sont une combinaison de celles des composés à base de complexes homo-hexanucléaires. De plus, malgré le faible contenu en

éléments optiquement actifs (10%), le solide présente une luminosité relativement importante de 45 ± 4 cd/m².

En jouant sur le ratio de précurseurs à base de terres rares magnétiques, la palette de couleur entre le vert et le rouge est donc accessible.

Dans ce chapitre, nous avons reporté la synthèse d'une famille de polymères de coordination qui montrent des propriétés de luminescence uniques. Il s'agit à notre connaissance, du 1^{er} système constitué par assemblage modulaire d'entités oxo-hydroxo polynucléaires de terres rares. Cette famille est également unique du point de vue de la luminescence, elle implique deux types de transferts intermétalliques. Le premier (transfert interne) s'opère à l'intérieur des entités pré-construites et est similaire à ceux rencontrés pour les solides condensés. Le second (transfert externe) s'opère entre les terres rares d'entités différentes et est similaire aux mécanismes rencontrés dans les solides hybrides. Cette dualité permet la modulation de la couleur en affectant pas ou peu la luminosité de ces composés. Les rendements quantiques mesurés pour les polymères de coordination à base d'entités hétéro-hexanucléaire ($Q_{Tb}^L \text{ max} = 95\%$ et $Q_{Eu}^L \text{ max} = 53\%$) sont situés dans la partie haute de la base de données bibliographiques pour ce type de composés.

Ce système est intéressant d'un point de vue technologique. En jouant sur la composition des hétéro-complexes et sur la nature des différentes entités hexanucléaires, il est possible de concevoir un système fortement luminescent à faible coût. Cette famille de composé est d'un grand intérêt pour le domaine des marqueurs luminescents. Cette étude en amont de l'application industrielle a d'ailleurs donné lieu à la publication d'une famille de deux brevets (français et international)²⁰ et à un projet de maturation, HexaTag, auprès de la Société d'Accélération du Transfert de Technologies (SATT) Ouest Valorisation.

D'un point de vue plus académique, ce système modèle offre la possibilité de concevoir des matériaux uniques en jouant sur les transferts énergétiques à travers les entités hétéro-hexanucléaires et en combinant des complexes de nature différentes dans un matériau monophasé.

D'autres compositions sont à tester, notamment les couples de terres rares permettant des phénomènes de up-conversion. Ces compositions viendraient enrichir la palette de couleurs accessibles pour ce système.

1. G. Calvez, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 2851-2858.
2. F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Polles and C. Roiland, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 6720-6730.
3. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. r. Marsolier, D. Louer and G. Ferey, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 13519-13526.
4. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040-2042.
5. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 14176-14177.
6. J. H. Cavka, S. r. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 13850-13851.
7. N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 2837-2843.
8. V. Haquin, F. Gummy, C. Daiguebonne, J.-C. Bünzli and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **2009**, 4491-4497.
9. V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Pollès, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J.-C. Bünzli, S. V. Eliseeva and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 3464-3476.
10. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 1651-1657.
11. G. A. Capelle and H. P. Broida, *The Journal of Chemical Physics*, 1973, **58**, 4212-4222.
12. W. J. Marinelli, W. J. Kessler, B. D. Green and W. A. M. Blumberg, *The Journal of Chemical Physics*, 1989, **90**, 2167-2173.
13. Y. Gu and F. Jerome, *Green Chemistry*, 2010, **12**, 1127-1138.
14. D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias and C. L. Cahill, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 3960-3965.
15. P. R. Matthes, C. J. Holler, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick and K. Muller-Buschbaum, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 10179-10187.
16. M. O. Rodrigues, J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sa, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire and S. A. Junior, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 19951-19957.
17. S. Dang, J.-H. Zhang and Z.-M. Sun, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 8868-8873.
18. P. R. Selvin, T. M. Rana and J. E. Hearst, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 6029-6030.
19. J.-Q. Gu, J. Shen, L.-D. Sun and C.-H. Yan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 6589-6593.
20. G. Calvez, F. Le Natur and O. Guillou, *Procédé de marquage d'au moins un matériau comprenant une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, et matériau correspondant.*, 2012, published as FR2995316-A1 (2014-03-14) and WO2014040917-A1 (2014-03-20).

**Troisième partie : les complexes homo-
hexanucléaires comme précurseurs en
solution.**

Chapitre 6 : Complexes homo-hexanucléaires en solution : stabilisation de nano-agrégats par l'éthylène glycol

Dans la partie précédente, nous avons vu que le complexe hexanucléaire de terres rares pouvait être utilisé comme précurseur pour synthétiser des matériaux aux propriétés de luminescence inédites. Le développement de nouveaux systèmes de ce type doit être poursuivi, mais le manque de solubilité du complexe pose problème. La démarche de rechercher un nouveau milieu réactionnel où les précurseurs sont stables a donc été motivée.

Pour rappel, le complexe est insoluble dans les solvants organiques apolaires (hexane, heptane, dichlorométhane), très soluble mais rapidement dégradé dans les solvants polaires (DMF, DMSO, THF), modérément soluble et stable dans les alcools (MeOH, EtOH, butan-2-ol) et l'acétonitrile. Nous avons donc décidé d'entreprendre une nouvelle étude de solubilité avec les solvants comportant plusieurs fonctions alcool. Ces fonctions ne semblent pas agressives pour les entités polynucléaires de terres rares. En augmentant le nombre de fonctions disponibles sur la molécule, nous espérons une meilleure solubilité par rapport aux mono-alcools classiques. De plus, ces polyols sont utilisés dans l'industrie alimentaire en tant qu'inhibiteurs de l'activité aqueuse^{1, 2}, car ils interagissent avec l'eau par le biais de liaisons faibles³. Ces solvants donc bien adaptés au contexte puisque le complexe souffre d'une instabilité face à l'hydrolyse. Les polyols comportant les chaînes carbonées les plus courtes semblent être les plus efficaces pour limiter l'activité aqueuse².

L'investigation a été focalisée sur l'éthylène glycol (ou éthane-1,2-diol symbolisé ici par EG), il est caractérisé par un moment dipolaire et une constante diélectrique de 2.28 D et 38.7 esu respectivement⁴. L'éthylène glycol est plus polaire que l'eau (1.85 D) ou les alcools conventionnels (MeOH, EtOH : 1.70 D ; butan-1-ol : 1.63 D). Il est miscible avec une grande partie des solvants polaires usuels et comporte une gamme thermique d'utilisation large (point de fusion/point d'ébullition en °C sous 760 mm Hg : -13.4/197). La viscosité relativement élevée de l'éthylène glycol (17.4 cP à 25°C) peut s'avérer bénéfique en conditions statiques pour la cristallogénèse par diffusion ou comme néfaste dans le cas de la cristallogénèse par évaporation ou si la synthèse est effectuée sous agitation (nucléation favorisée).

En plus des interactions potentielles avec les molécules d'eau coordonnées au complexe, ce solvant est susceptible d'avoir une affinité particulière pour les terres rares. Dans la littérature, les polyols apparaissent parfois comme ligands et forment des complexes

avec les terres rares en général sous leur forme protonnée⁵⁻¹². Pour le cas particulier de l'éthylène glycol, les composés isolés à l'état solide sont rares. En général, le solvant vient compléter la sphère de coordination du métal en mode bidente^{13, 14} (voir également chapitre 7) déjà encombrée par des ligands de nature plus coordinante (carboxylate ou eau).

Si des solutions concentrées en complexes en tant que « précurseur liquide » sont développées, les applications potentielles de ce type de composés seront remarquablement étendues. En particulier, des techniques conventionnelles de spin- ou dip-coating pourraient permettre le dépôt en couche mince. L'intérêt de développer de nouveaux milieux où le complexe hexanucléaire est stable est donc important du point de vue de la synthèse mais aussi de celui de la mise en forme.

6.1. Mise en solution

6.1.1. Solutions saturées et diluées

Les solutions saturées d'hexanucléaires de terres rares sont préparées par dissolution directe dans EG des poudres microcristallines finement broyées. L'ajout du solvant est réalisé au goutte à goutte sur les poudres sous vive agitation magnétique. La dissolution est facilitée par un chauffage léger entre 40 et 50°C. Après refroidissement, les solutions sont troubles quels que soient les ratios masse-volume testés. Les solutions sont centrifugées (13 000 bpm, 5 minutes) afin d'éliminer le solide non dissous. Typiquement, pour $m_{\text{initiale}} = 150$ mg et $V_{\text{EG}} = 3$ mL, la masse de résidu est estimée de 2 à 3 mg. La concentration en ions Ln^{3+} des solutions limpides a été dosée par titrage complexométrique à l'EDTA en présence d'orangé de xylénol¹⁵. Les résultats sont donnés dans le Tableau 27 sous la forme d'une solubilité estimée des espèces $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.m\text{H}_2\text{O}$.

Phase \ Ln	Eu	Tb	Dy	Y
12 : 2	49.8±1	42.6±1	44.3±1	50.1±1
0 : 0	11.5±1	*	*	*

Tableau 27 : Solubilités (g.L^{-1}) des espèces $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ estimées par dosage complexométriques à l'EDTA. *non déterminée.

Le complexe hexanucléaire montre une solubilité importante dans l'éthylène glycol de l'ordre de 45 g.L^{-1} . La solubilité varie peu en fonction de la terre rare mais d'après le seul dosage réalisé sur la phase anhydre, il semble qu'elle soit particulièrement sensible au taux d'hydratation du complexe. Quoi qu'il advienne cette solubilité reste la plus élevée parmi celles rencontrées avant le début de nos travaux (voir chapitre 3 section 3.4). La viscosité de

la solution concentrée a été mesurée pour $\text{Ln} = \text{Y}$ à 16.9 cP avec un viscosimètre Brookfield RVDV-II+ (groupe CSM UMR 6226).

Ces résultats ne sont pas si surprenants. D'autres travaux publiés en 2008¹⁴, ont montré que le précurseur insoluble $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ admettait une solubilité de $640 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un milieu $\text{H}_2\text{O} : \text{EG}$ (30 : 70) (solubilité en milieu 100% aqueux : $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Afin de mieux comprendre le phénomène de dissolution, nous avons effectué un suivi pH-métrique lors de la mise en solution du complexe dans une solution diluée par un co-solvant (Figure 93). L'éthanol a été choisi comme co-solvant modèle. Environ 450mg du complexe à base d'ions Y^{3+} est suspendu (à $t = 0 \text{ s}$) dans 15 mL d'éthanol préalablement séché. La valeur du pH_{na} diminue de 8.0 à 6.7 unités lorsque la poudre est introduite dans la prise d'essai. Nous attribuons cette baisse de pH à une dissociation partielle des complexes hexanucléaires qui relarguent une certaine quantité d'ions Y^{3+} en solution. Ces ions étant des acides de Lewis, le pH diminue.

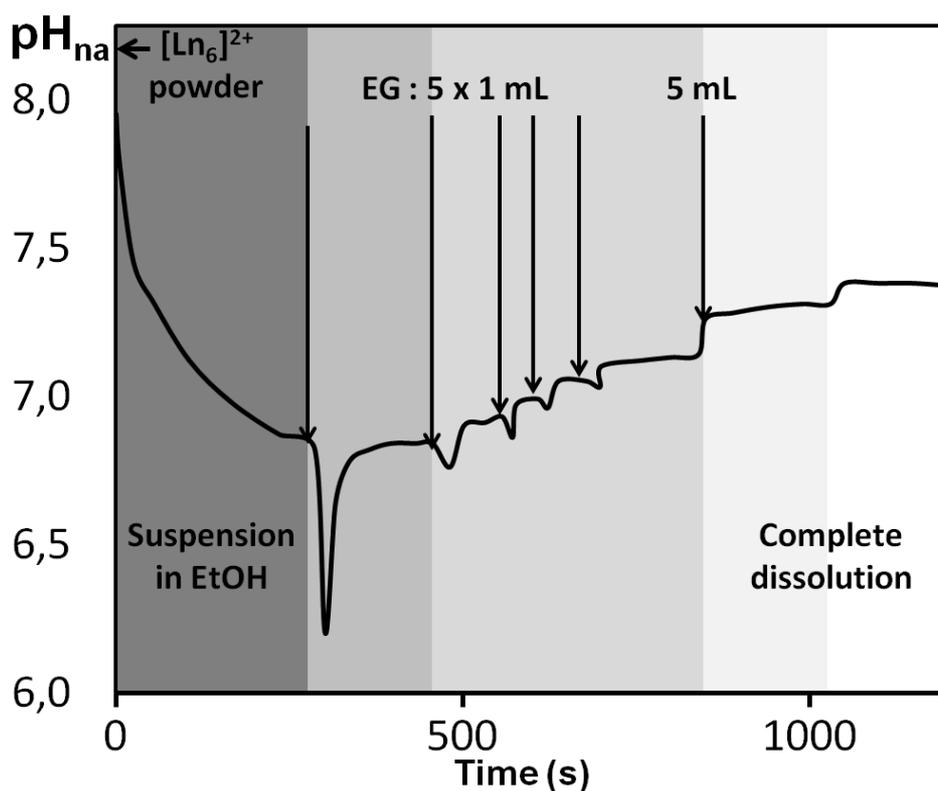


Figure 93 : Suivi pH-métrique de la dissolution du complexe $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par l'éthylène glycol en suspension dans l'éthanol. L'échelle de gris en arrière plan donne un ordre d'idée de la turbidité de la solution.

A $t \sim 300\text{s}$, cinq ajouts successifs de 1 mL d'éthylène glycol sont réalisés. Les ajouts stabilisent le pH mais ont également tendance à le remonter. Dans le même temps, la turbidité de la solution diminue. Un dernier ajout de 5 mL d'éthylène glycol à $t \sim 800\text{s}$ permet de finaliser la dissolution autour de 1050s. Le pH final s'établit à 7.25 unités.

Le premier point important à noter dans cette étude est que la solution finale est parfaitement limpide, aucun résidu en suspension n'est observé. Dans l'éthanol, le complexe est insoluble, les ajouts répétés d'éthylène glycol permettent de solubiliser complètement les 450 mg de complexes. Ce phénomène semble être gouverné par la cinétique, puisque la dissolution complète (repérée par un dernier saut de pH) s'établit 150s après le dernier ajout. Le deuxième aspect est la stabilisation du pH par le biais des ajouts d'éthylène glycol qui traduit une stabilisation du complexe par le solvant. Le phénomène de dissociation est stoppé dès le premier ajout.

Des solutions concentrées ou diluées par un co-solvant de complexes hexanucléaires peuvent donc être préparées. Toutefois, la nature des entités présentes en solution doit être établie.

6.1.2. Recristallisation

Afin d'évaluer la conservation du cœur polynucléaire lors de la mise en solution, nous avons réalisés des tests de recristallisation. Deux types de techniques ont été utilisés.

- La recristallisation par diffusion de solvant apolaire dans une solution concentrée ou diluée en complexe, est limitée par le choix restreint de solvants miscibles avec le glycol. Les solvants testés par diffusion sont, par ordre de miscibilité, l'éther, le dichlorométhane, le toluène, le dioxane, l'hexane et l'heptane. Dans tous les cas, aucun solide n'a pu être cristallisé.
- La recristallisation par évaporation isothermale ou du moins en conditions ambiantes est limitée par la faible pression de vapeur saturante à l'ambiante (0.012 mm Hg à 25°C^4). Toutefois, la recristallisation peut être réalisée sur un faible volume de solution concentrée ($\sim 1 \text{ mL}$) par évaporation à sec à l'aide d'un chauffage rapide et brutal à 100°C ($P_{\text{vap.sat}} = 11.0 \text{ mm Hg}$ à 93°C).

Sous loupe binoculaire, le solide formé montre de petits cristaux de morphologie variable. Le mode de recristallisation ne permet pas d'échantillonner correctement les cristaux sans les détériorer pour une mesure d'imagerie au MEB (Figure 94 d). Les micro-cristaux formés sont toutefois plus gros que les grains de poudre obtenus lors de la synthèse initiale.

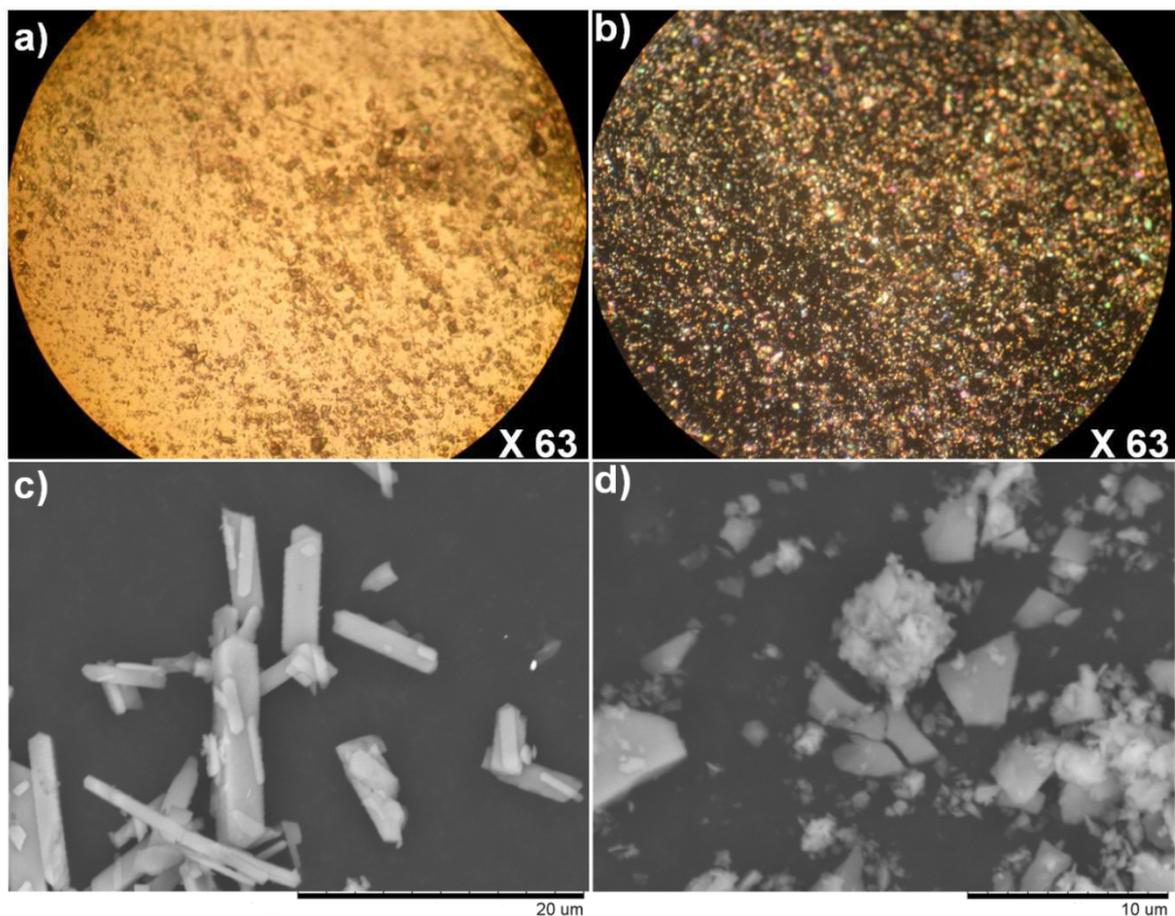


Figure 94 : photographie des cristaux du complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ après recristallisation à la loupe binoculaire a) sous lumière visible b) sous lumière polarisée. Clichés MEB du complexe c) avant et d) après recristallisation.

Le solide recristallisé a été analysé par diffraction des rayons X. Il est isostructural à la phase initiale, même si on peut noter une baisse de cristallinité.

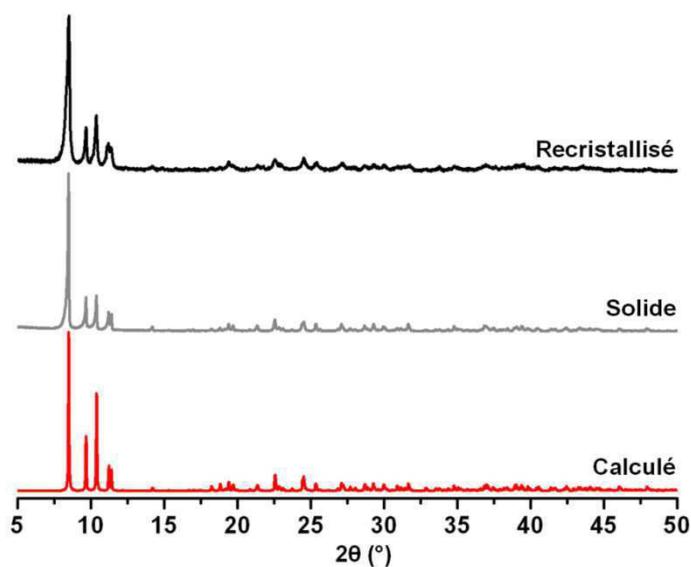


Figure 95 : Diagrammes de diffraction des rayons X du complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ calculé (*bas*), expérimental (*milieu*) et recristallisé à partir d'une solution concentré dans EG (*haut*).

Même si la conservation du cœur hexanucléaire est établie par le biais de la recristallisation, la structure du complexe en solution n'est pas définie et doit être caractérisée.

6.2. Complexes homo- et hétéro-hexanucléaires étudiés par RMN ^{89}Y en phase liquide

Pour confirmer la présence d'une entité particulière en solution, nous avons privilégié la technique RMN qui peut apporter des informations sur l'environnement local des terres rares. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Xavier Trivelli ingénieur de recherche CNRS à l'Université de Lille 1 (UMR 8576) à travers un projet TGIR (voir annexes).

Pour rappel, la faisabilité des expériences RMN ^{89}Y a été vérifiée en phase solide (voir Chapitre 4). Même si la bibliographie pour le noyau ^{89}Y est plus vaste en phase liquide, il est loin d'être utilisé en routine et encore moins pour caractériser des assemblages polynucléaires¹⁶. Compte tenu des caractéristiques néfastes au niveau de l'acquisition d'un signal RMN (faible sensibilité, temps de relaxation longs) des alternatives ont été développées^{16, 17} :

- Augmenter la quantité de matière de la substance à observer. En solution, cette alternative est bien sûr limitée par la solubilité du composé à étudier.
- Utiliser des tubes RMN de diamètres larges (5-10 mm). Cette procédure permet de contourner le problème de solubilité limitée.
- Ajouter des substances paramagnétiques, afin de raccourcir les temps de relaxation.
- Appliquer des séquences de transfert de polarisation de type NOE¹⁸, INEPT¹⁹ ou DEPT²⁰ ou encore d'hypermagnétique²¹.

Les échantillons homo- et hétéro-hexanucléaires ont été solubilisés dans EG à la concentration 0.03M (seuil de solubilité maximum). Les solutions ont été introduites dans un tube RMN standard 5 mm ($V \sim 0.5$ mL) avec un insert concentrique contenant D_2O pour verrouiller le champ (lock) et ajuster les paramètres de forme des résonances (shims). Les mesures ont été effectuées sur un des spectromètres liquide 400 MHz de Lille 1 (Bruker Avance II) équipé d'une sonde BBO (5 et 10 mm). La fréquence de résonance du noyau dans ces conditions est 19.6 MHz. La calibration de l'impulsion 90° a été réalisée sur une solution $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{GdCl}_3$ 15 mM dans D_2O (24 μs). La séquence d'impulsions utilisée est l'UDEFT²² avec découplage ^1H durant l'acquisition de type *inverse gated*. Les déplacements chimiques n'ont pas été référencés par rapport à un composé modèle.

Avant de poursuivre, nous tenons à mentionner que des essais d'expériences ^1H ont été réalisés avec des solutions concentrées de complexes diamagnétiques dans EG-d_6 (éthylène glycol 100% deutéré). Les spectres montrent seulement des résonances attribuables à l'eau résiduelle et le glycol protonné, nous n'observons aucune résonance attribuables aux fonctions OH et H_2O du complexe. Ce phénomène est classique en RMN et témoigne d'un échange dynamique entre les noyaux ^1H et ^2D ^{23, 24}. Afin d'observer le signal RMN proton du complexe hexanucléaire, nous pourrions envisager d'utiliser l'éthylène glycol diméthyl éther comme solvant. Cela permettrait de supprimer l'échange dynamique qui règne entre les protons de l'hexanucléaire et ceux du solvant, mais il est fortement probable que la force de l'interaction entre les deux composants du système soit drastiquement réduite.

6.2.1. Complexe homo-hexanucléaire

Le spectre du complexe de référence (ns = 1000, 0.5 jour) contenant 100% de noyaux ^{89}Y est présenté en Figure 96. Il affiche une unique résonance à 85.7 ppm (non référencé) caractéristique d'un seul type d'environnement pour les ions Y^{3+} . Le dynamisme moléculaire en solution moyenne les interactions et les 3 déplacements chimiques des sites cristallographiques Y^{3+} observés en phase solide. Cette résonance est shiftée de 96.5 ppm par rapport au nitrate d'yttrium solubilisé dans l'éthylène glycol. Le déplacement chimique référencé du nitrate est bien connu en solution aqueuse²⁵, sur le spectromètre utilisé lors de cette étude il a été mesuré à 23 ppm.

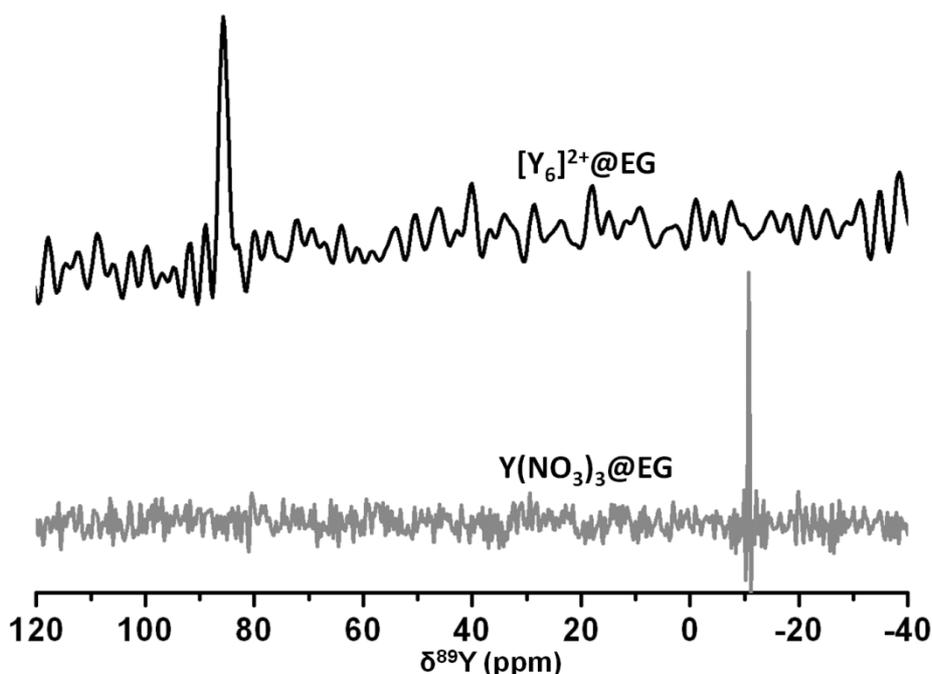


Figure 96 : Spectres RMN ^{89}Y pour le complexe $[\text{Y}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ dans EG, C = 0.03M (*haut*) et $\text{Y}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ dans EG 0.5M (*bas*).

	$[Y_6]^{2+}@EG$	$Y(NO_3)_3@EG$
δ (ppm)	85.7	-10.8
fwhm (Hz)	26.9	5.3

Tableau 28 : Caractéristiques des résonances observées sur les spectres ^{89}Y du complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ et $Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans EG. Les déplacements chimiques ne sont pas référencés par rapport à un composé de référence.

Ces résultats révèlent de précieuses informations quant au nombre d'entités présentes en solution. On peut raisonnablement penser qu'une seule entité est majoritairement présente dans la solution de glycol. De plus, cette entité est particulière par rapport à un simple nitrate en solution. Quand cette entité est volontairement dégradée par l'ajout de quelques μL d'acide nitrique dans la solution, le spectre obtenu est identique à celui du nitrate dans EG.

Le rapport S/B du spectre du complexe est respectable compte tenu de la nature du noyau, toutefois il n'est pas très bon. Dans l'optique d'étudier la substitution des terres rares au sein des complexes hétéro-hexanucléaires solubilisés, la proportion d'ions Y^{3+} est abaissée par rapport au composé de référence. Nous avons évalué le bénéfice d'utiliser des tubes RMN plus large (10 mm, $V \sim 4$ mL). Le rapport S/B est amélioré d'un facteur 3.7 (Figure 97) pour un nombre de scans légèrement inférieur.

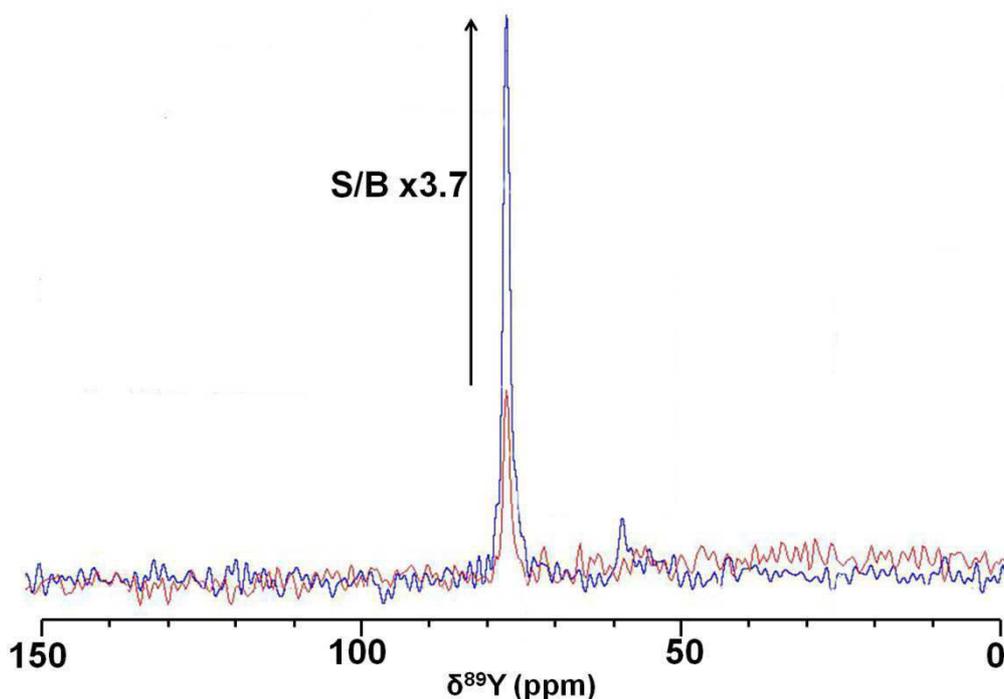


Figure 97 : Spectres RMN ^{89}Y pour le complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ dans EG, $C = 0.03M$ réalisés avec un tube 5 mm ($V \sim 0.5$ mL) et 10 mm ($V \sim 4$ mL).

Cette expérience est prometteuse et ouvre la voie pour l'étude des complexes hétéro-hexanucléaires. Toutefois, elle a été réalisée tardivement, nous nous sommes donc limités à l'utilisation de tubes standards 5 mm pour l'étude qui va suivre.

6.2.2. Complexes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques

Nous avons poursuivi l'étude sur les systèmes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques Y-Lu entreprise en phase solide (voir Chapitre 4). Les simulations de type GIPAW ont permis de mettre en lumière les effets intra- et inter-entités qui influencent les déplacements chimiques. Travailler en solution doit permettre en théorie de supprimer l'effet inter-entités puisque les entités sont plus distantes les unes des autres qu'en phase solide. L'expérience RMN devrait livrer des résonances discriminées selon la nature de chaque entité.

Pour rappel, les expériences RMN en phase solide ont montré la distribution aléatoire des ions terres rares sur les différents sites métalliques de la structure solide. Cela implique la coexistence de plusieurs espèces hexanucléaires contenant un nombre variable des deux terres rares (Figure 99).

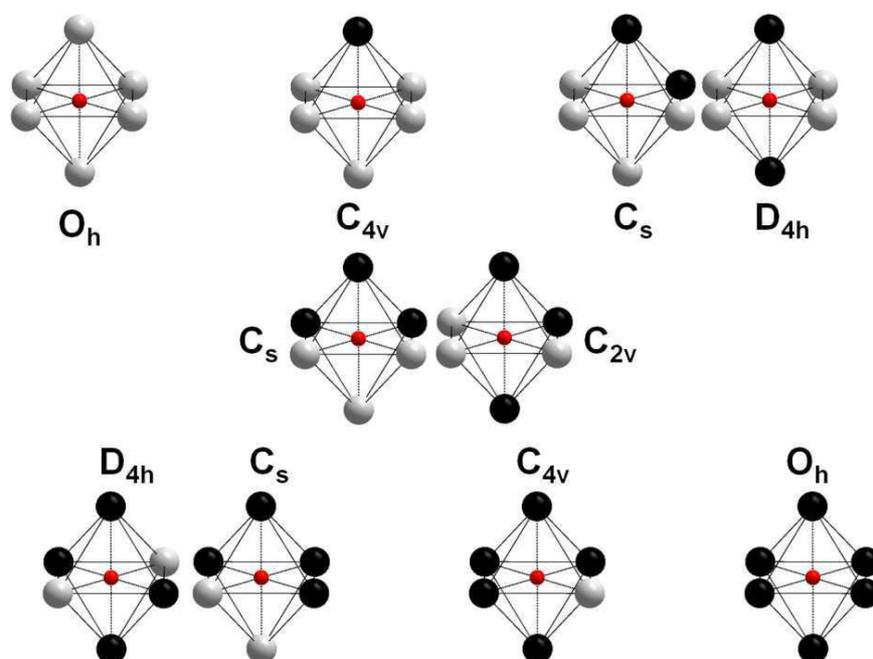


Figure 98 : Arrangements octaédriques possibles pour deux hétéroatomes et groupe de symétrie local associé.

Un calcul de la population de chacune des espèces hexanucléaires en fonction de la composition globale du complexe hétéro-hexanucléaire a été effectué par le Pr. James Ledoux, professeur à l'INSA de Rennes (équipe Probabilités et Statistiques).

Deux hypothèses doivent être considérées : (i) l'octaèdre est parfaitement régulier et n'est pas déformé selon les ions présents (ii) ces ions présentent la même affinité pour les sites métalliques cristallographiques. Ces hypothèses sont un peu abruptes et ne sont pas forcément vérifiées. Dans cette configuration, la probabilité $P\{C(i)\}$ d'obtenir l'entité moléculaire $C(i)$ avec la formule $[Ln_iLn'_{6-i}]^{2+}$ est donnée par :

$P\{C(i)\} = \frac{C_{nLn}^i C_{nLn'}^{6-i}}{C_n^6}$ avec $C_n^k = (n!)/((n-k)!k!)$ et où n_{Ln} et $n_{Ln'}$ sont les nombres d'ions Ln et Ln' présents en solution lors de la synthèse du complexe et $n = n_{Ln} + n_{Ln'}$ ²⁶.

Cette estimation statistique de la population de chaque entité n'est pas fiable puisqu'elle ne tient pas compte de la nature de la terre rare, mais elle permet tout de même de montrer quelles entités sont statistiquement majoritaires. Les échantillons correspondants aux mesures RMN ⁸⁹Y en solution sont les mêmes qu'en phase solide (Tableau 20).

$[Y_{6x}Lu_{6-6x}]^{2+}@EG$		
%Y ^a	%Lu ^a	x (%) ^b
89.8(3)	10.2(3)	83.3
68.3(3)	31.7(3)	66.7

Tableau 29 : Teneurs relatives en ions Y³⁺ et Lu³⁺ pour les complexes de la série diamagnétiques. ^a valeurs expérimentales ; ^b valeurs théoriques.

Les spectres pour les complexes $[Y_{6x}Lu_{6-6x}]^{2+}@EG$ sont présentés en Figure 99, les nombres de scans pour x = 83.3% et 66.7% sont 6664 (4,5 jours) et 15886 (11 jours) respectivement. Le temps machine est considérablement augmenté par rapport à la solution contenant 100% de noyaux ⁸⁹Y.

Ces spectres sont caractérisés par la présence de plusieurs résonances, si l'hypothèse émise sur la suppression de l'effet inter-entités est valide, chacune d'entre elles est attribuable à une entité moléculaire définie. Nous avons fait appel à la simulation moléculaire *via* le logiciel CASTEP²⁷ (collaboration avec le Pr. Régis Gautier et sa doctorante Thi Thuong Nguyen à l'ENSCR) qui a permis de calculer les déplacements chimiques $\bar{\delta}_{calc}(i)$ (non référencés) de chaque noyau ⁸⁹Y dans une entité moléculaire. Pour une entité, le déplacement chimique global $\bar{\delta}_{global}$ observé sous l'effet de la dynamique moléculaire en solution est donc donné par $\bar{\delta}_{global} = \sum_i \bar{\delta}_{calc}(i) - \bar{\delta}_{ref}$.

La déconvolution des spectres expérimentaux est effectuée en considérant les déplacements chimiques des entités moléculaires comme constants. Seule, l'aire de la résonance associée à chaque entité a été ajustée de manière à reproduire le spectre expérimental (Figure 99). Les résultats de l'estimation statistique (à droite des spectres) est donnée par souci de comparaison.

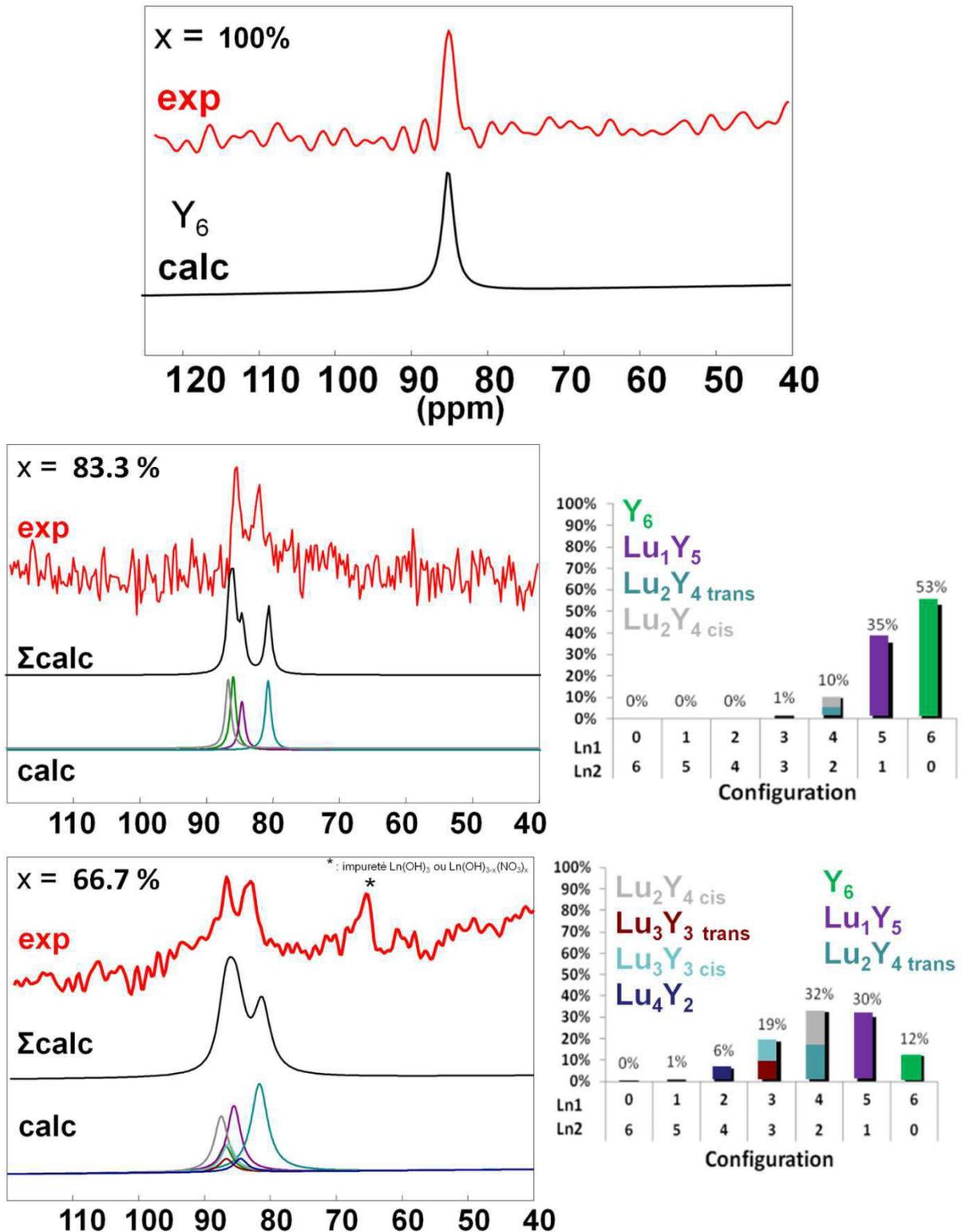


Figure 99 : *Gauche* : Spectres RMN ⁸⁹Y des complexes hétéro-hexanucléaires diamagnétiques. La reconstruction des spectres (en noir) est effectuée sur la base de la simulation moléculaire. L'aire des pics est arbitraire. *Droite* : Estimation statistique de la population théorique de chaque espèce hexanucléaire.

Le calcul par approche moléculaire permet de reproduire la forme globale des spectres. Cependant, la pondération des résonances théoriques qui permettent de

reconstruire les spectres expérimentaux est tout à fait arbitraire. Si la déconvolution était effectuée sur la base des populations obtenues par le biais du calcul moléculaire, ce dernier ne permettrait pas de reproduire correctement l'allure des spectres. Deux problèmes se posent : (i) la séquence UDEFT utilisée n'est pas quantitative (comme pour la plupart des séquences basé sur le transfert de polarisation) (ii) le modèle simpliste du modèle statistique ne tient pas compte de la nature de la terre rare ni de la déformation de l'octaèdre. Malgré tout, l'objectif que nous nous étions fixé est atteint : identifier les entités hétéro-hexanucléaires moléculaires présentes dans la poudre microcristalline pour un pourcentage de substitution donné.

En conclusion, cette étude apporte la preuve de la présence de divers entités hétéro-hexanucléaires moléculaires en solution en fonction de la composition globale. Elle permet même d'identifier quelles espèces hétéro-hexanucléaires sont présentes (forme globale du spectre) mais malheureusement pas de les doser les unes par rapport aux autres (manipulation non quantitative). L'approche statistique ne donne pas une vision réaliste du système (modèle simpliste) mais un modèle plus global implique de lourds calculs théoriques sur la stabilité de chacune des espèces hétéro-hexanucléaires moléculaires. La poursuite de ces travaux devra donc être orientée principalement vers l'amélioration des expériences RMN et le fait qu'elles soient quantitatives. Une perspective (actuellement en cours d'étude par le Dr. Xavier Trivelli) consisterait à déterminer le temps de relaxation T_1 des entités hexanucléaires en solution expérimentalement.

6.3. Nature des entités

Nous l'avons vu, la caractérisation par RMN ^{89}Y d'une solution de complexes homo-hexanucléaires met en évidence un seul type d'entité majoritairement présent. Dans l'optique de sonder la nature de l'entité en présence, une solution diluée (1/100^e) dans l'acétone (en tant que co-solvant) a été analysé par spectrométrie de masse-ionisation électrospray (ESI-MS) en mode positif. L'expérience a été réalisée par Philippe Jehan sur le spectromètre Bruker MicrO-TOF Q II du CRMPO de l'Université de Rennes 1. L'avantage de cette technique d'ionisation est l'obtention d'ions multichargés ; elle permet de générer des conditions « douces » d'ionisation, mais ces dernières suffisent en général à fragmenter les molécules observées. Les études menées sur les complexes polyoxo de métaux transitions (homo- comme hétéro- nucléaires) sont abondantes dans la littérature²⁸. Elles permettent de mettre en évidence les entités moléculaires parents mais aussi les intermédiaires de réaction^{29, 30}.

D'un point de vue expérimental, notre système est loin d'être un système simple. D'abord de par la nature du solvant, fortement visqueux, il doit être dilué sous peine d'obstruer les capillaires d'admission du spectromètre. De plus, pour ce type de polyols l'ionisation est un phénomène particulièrement prépondérant qui vient saturer le spectre et masquer les informations disponibles pour le complexe. Pour s'affranchir de la déformation du spectre, il faut considérer des métaux de haute masse molaire, pour que les résonances attribuables aux complexes associés soient localisées dans une région suffisamment éloignée des perturbations. Parmi les lanthanides, le choix est restreint car plusieurs de ces métaux présentent de multiples isotopes qui viennent compliquer l'allure et la compréhension du spectre. Notre choix s'est donc porté sur l'ion Eu^{3+} (deux isotopes ^{151}Eu et ^{153}Eu) qui représente un compromis raisonnable. Malgré les inconvénients liés aux deux constituants du système polyol-terre rare, des résultats intéressants sont envisageables^{31, 32}.

Le spectre ESI-MS du complexe à base d'ions Eu^{3+} solubilisé dans EG est présenté en Figure 100. Le pic correspondant à l'entité moléculaire $[\text{Eu}_6]^{2+}$ n'est pas observable directement. L'enveloppe du pic de base est centrée sur la valeur $m/z = 949$ (305 ppm), 100% soit : $\{[\text{Eu}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O} + 4\text{EG} - 2\text{NO}_3 - 2\text{H}_2\text{O}\}^{2+}$. La simulation du pic sur la base de cette composition par le logiciel ChemCalc³³ donne un assez bon accord avec le spectre expérimental (Figure 100).

D'autres pics correspondant à des charges plus importantes sont observables pour des valeurs de m/z inférieures. Malheureusement, ces espèces proviennent de la dégradation ou la fragmentation de l'entité hexanucléaire même dans les conditions « douces » d'ionisation.

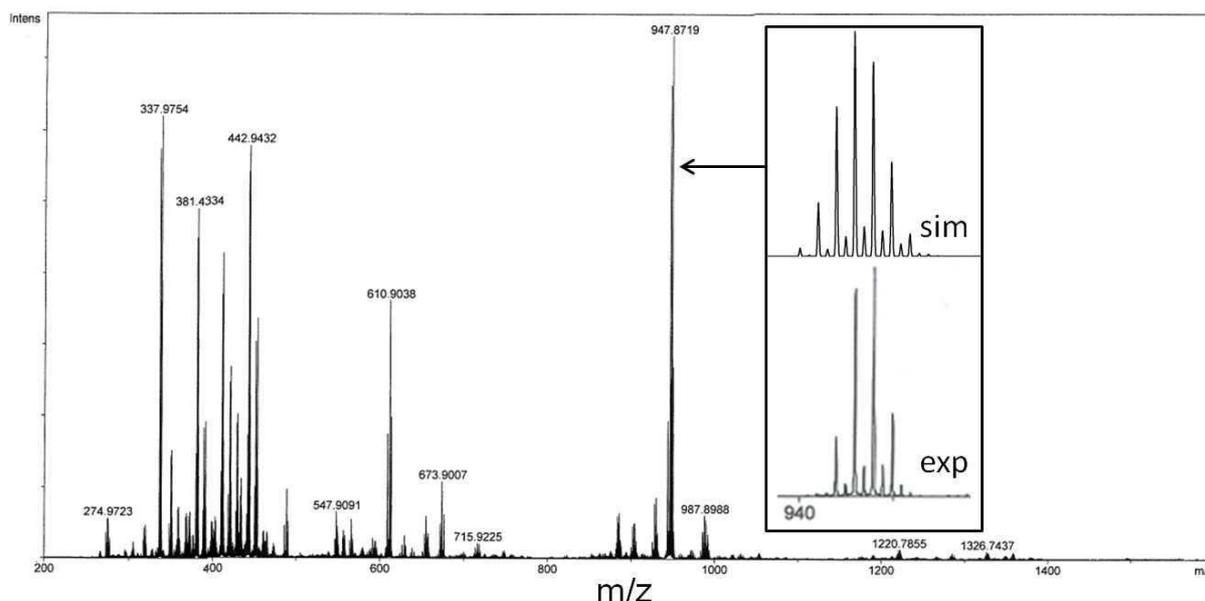


Figure 100 : Spectre ESI-MS du complexe $[\text{Eu}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{NO}_3)_6].2\text{NO}_3.2\text{H}_2\text{O}$ dans une solution éthylène glycol-acétone (1 :100, $C([\text{Eu}_6]^{2+}) = 3.10^{-4}$ M). En insert : Spectre expérimental et théorique³³ du pic de base (enveloppe centrée sur 948 amu).

Ces résultats montrent qu'en moyenne sous l'effet de la dynamique moléculaire, le complexe est associé à 4 molécules de solvant. Cependant, la recristallisation du complexe hexanucléaire dissous en solution de glycol mène à la même structure cristalline qu'avant dissolution. A l'état solide, les molécules de solvant ne sont pas conservées, aucune solvation n'est observée. L'interaction entre les entités hexanucléaires moléculaires et les molécules de solvant doit donc s'opérer par des liaisons faibles.

6.4. Nano-agrégats en solution

6.4.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Afin d'obtenir de plus amples informations sur le système complexe hexanucléaire-éthylène glycol, les solutions saturée et diluées ont été étudiées par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Cette étude a été réalisée avec un analyseur VASCO de chez CORDOUAN Technologies, le laser opère à 657 nm. Les mesures ont été réalisées conjointement avec Chrystelle Neaime, doctorante au laboratoire. Pour les solutions diluées à l'éthanol (voir plus bas), le calcul de la taille des entités nécessite la connaissance de la viscosité de la solution. Selon les facteurs de dilution, la viscosité a donc été mesurée (voir annexes) par un viscosimètre Brookfield RVDV-II+ (groupe CSM UMR 6226).

La mesure de la taille des entités ($L_n = Y$) présentes en solution saturée livre une valeur moyenne du diamètre hydrodynamique de 200nm, la distribution est relativement large (Figure 101). La mesure est reproductible dans le temps et pour des échantillons différents.

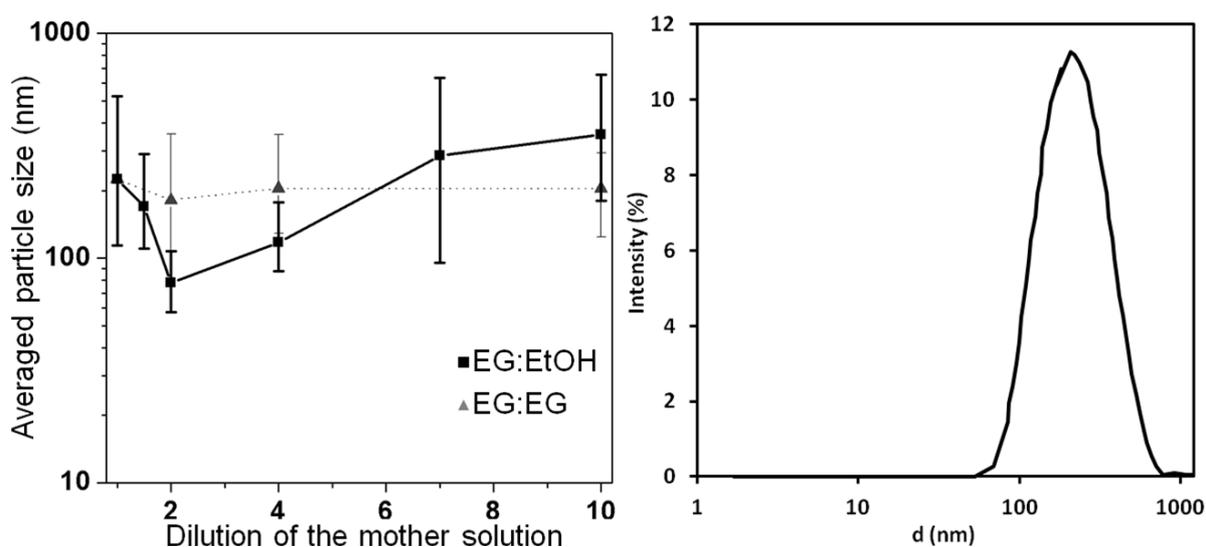


Figure 101 : *Gauche* : Taille moyenne des nano-agrégats ($L_n = Y$) en fonction de la dilution par un co-solvant, les bornes d'erreur proviennent de la distribution de taille expérimentale. *Droite* : Distribution de taille mesurée par DLS pour la solution concentrée.

Un tel résultat est surprenant. En effet, la taille du complexe sous sa forme moléculaire ne devrait pas dépasser 12.4 Å de diamètre (selon les données cristallographiques) si on le considère comme sphérique.

L'étude par ^{89}Y RMN en solution, a permis d'observer des signaux caractéristiques des entités présentes en solution. L'acquisition d'un signal pour cette technique spectroscopique est limitée par la taille des molécules étudiées³⁴. A l'heure actuelle, la limite haute envisagée par le biais des études dans le domaine des protéines est estimée autour de 50 kDa (~ 5 nm). Le fait d'observer un signal en RMN témoigne donc de la présence d'entités moléculaires en solution. Dans le même temps, par spectrométrie de masse, nous avons vu qu'une même entité hexanucléaire était susceptible d'être en interaction avec plusieurs molécules de solvants. Pour expliquer le résultat étonnant en DLS, nous avançons l'hypothèse que les entités hexanucléaires en solution sont soumises à un échange permanent entre leur forme moléculaire et leur agrégation par le biais de ponts éthylène glycol. Les entités hexanucléaires forment donc en solution des assemblages « supra-hexanucléaires » qui sont partiellement stabilisés par les molécules de solvants. Partiellement seulement, car compte tenu du faible pouvoir stabilisant de l'éthylène glycol, le milieu est caractérisé par un équilibre entre les supra-assemblages et les entités hexanucléaires molécules. Ce phénomène d'agrégation n'est pas nouveau, il a déjà été observé pour des polyoxométallates en solution où l'agrégation est cette fois-ci permanente³⁵ ; mais aussi pour la stabilisation réversible de nano-particules d'or en milieu glycol³⁶.

Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons étudié l'influence de la dilution d'une solution concentrée en complexes sur la taille des agrégats (Figure 101). Le diamètre moyen des agrégats varie peu lorsque la solution est diluée sur une décade par EG. Par contre, lorsqu'on utilise l'éthanol comme co-solvant, la taille moyenne des espèces agrégées fluctue. Une dilution d'un facteur 1.5 à 4 réduit la taille moyenne qui admet un minimum de 75 nm pour EG : EtOH = 1 : 2. Ce phénomène peut être modélisé par la substitution des molécules d'éthylène glycol en périphérie des entités, le co-solvant vient rompre les ponts glycol entre les entités moléculaires ce qui a pour effet de diminuer la taille des supra-assemblages. Au-delà du facteur 4 de dilution, les entités ont tendance à se ré-agrégier (Figure 101). A ce niveau, il faut garder en tête que le complexe hexanucléaire n'est pas soluble en milieu 100% éthanol. Dans cette gamme de dilution, le milieu est majoritairement composé par l'alcool, on observe donc un regroupement des entités au travers des ponts glycol qui résulte de la faible solubilité des entités dans l'alcool. Nous pouvons assimiler ce comportement au phénomène de coalescence qui s'opère lors des émulsions.

6.4.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

Afin de caractériser pleinement le système au niveau de la taille des agrégats, nous avons cherché à les observer par des techniques de microscopie. Etant donné la taille moyenne des espèces en solution (de l'ordre de la centaine de nm), elles doivent pouvoir être observées par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

Une étude préliminaire a été réalisée par imagerie MEB à basse température (-25°C, Hitachi TM-1000, Tabletop Microscope version 02.11) afin de solidifier le solvant. Nous n'avons pas pu obtenir d'images suffisamment résolues des agrégats, seulement des halos ont pu être observés. Nous pensons que ces halos témoignent d'une densité électronique faible qui indiquerait que les agrégats sont peu denses. Cela est en accord avec la formation de ponts glycol entre les entités moléculaires, qui seraient relativement espacées les unes des autres.

La microscopie en transmission a été privilégiée. Un premier cliché de microscopie électronique a été réalisé par Jérôme Laisney, doctorant dans l'équipe ICMMO à l'Université de Paris-Sud (Orsay) grâce à un MET Philips EM208 dédié généralement à la biologie.

L'échantillon a été préparé par dilution à l'éthanol de la solution concentrée en complexe. Une goutte de la solution a été déposée sur une grille pour observation MET et laissé en évaporation en conditions isothermales pendant quelques heures. Le cliché correspondant est présenté en Figure 102.

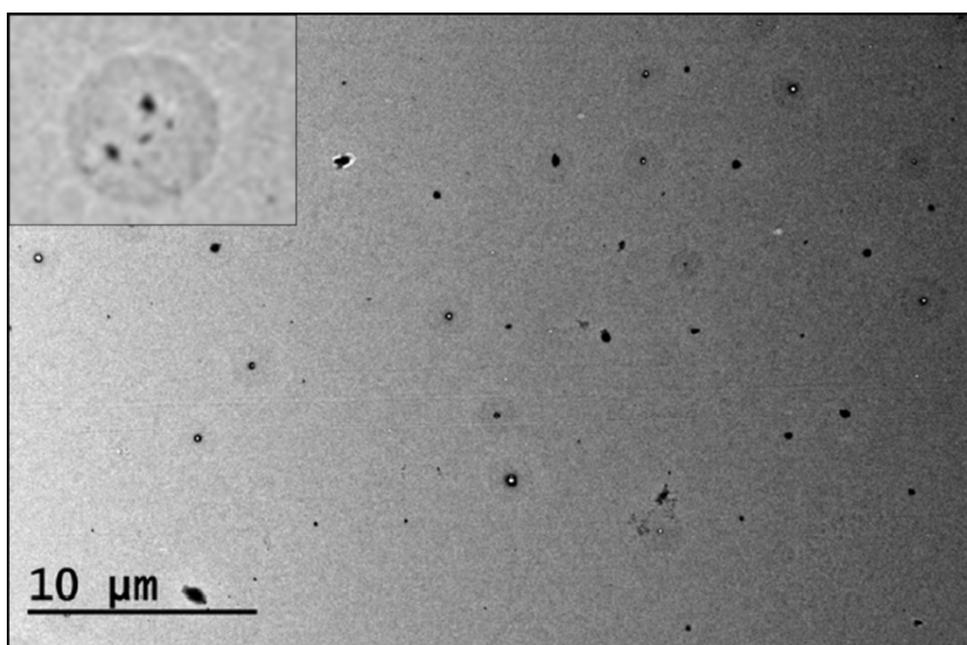


Figure 102 : Cliché de microscopie électronique en transmission d'une solution diluée EG : EtOH = 1 : 1.5 de complexes hexanucléaires pour Ln = Y. En insert, agrandissement d'un nano-agrégat (d~220 nm).

Des agrégats de taille variable plus ou moins sphériques sont discernables. Les plus gros font 450 nm et les plus fins une centaine de nm. Il semble que ces assemblages soient encore partiellement mouillés par le glycol comme en témoigne l'auréole présente autour de la plupart des particules (insert de la Figure 102). L'évaporation en conditions isothermales ne permet pas d'éliminer tout le solvant, les agrégats sont donc encore partiellement en solution. Le cliché, malgré une résolution relativement pauvre, permet donc de vérifier l'hypothèse émise suite aux mesures de DLS.

Une seconde investigation a été réalisée avec un MET haute résolution JEOL 2100 LaB₆ (200 kV), l'expérience a été menée par le Dr. Vincent Dorcet, ingénieur de recherche au sein du groupe CSM (UMR 6226, Université de Rennes 1). Les clichés ont été réalisés en mode Bright Field. L'échantillon (solution très diluée à l'éthanol) a été déposé de la même manière que précédemment sur une grille, mais a été séché par chauffage brutal à 100°C à l'aide d'un micro-four sous vide primaire pendant 1h, afin de s'assurer de l'évaporation complète de l'éthylène glycol.

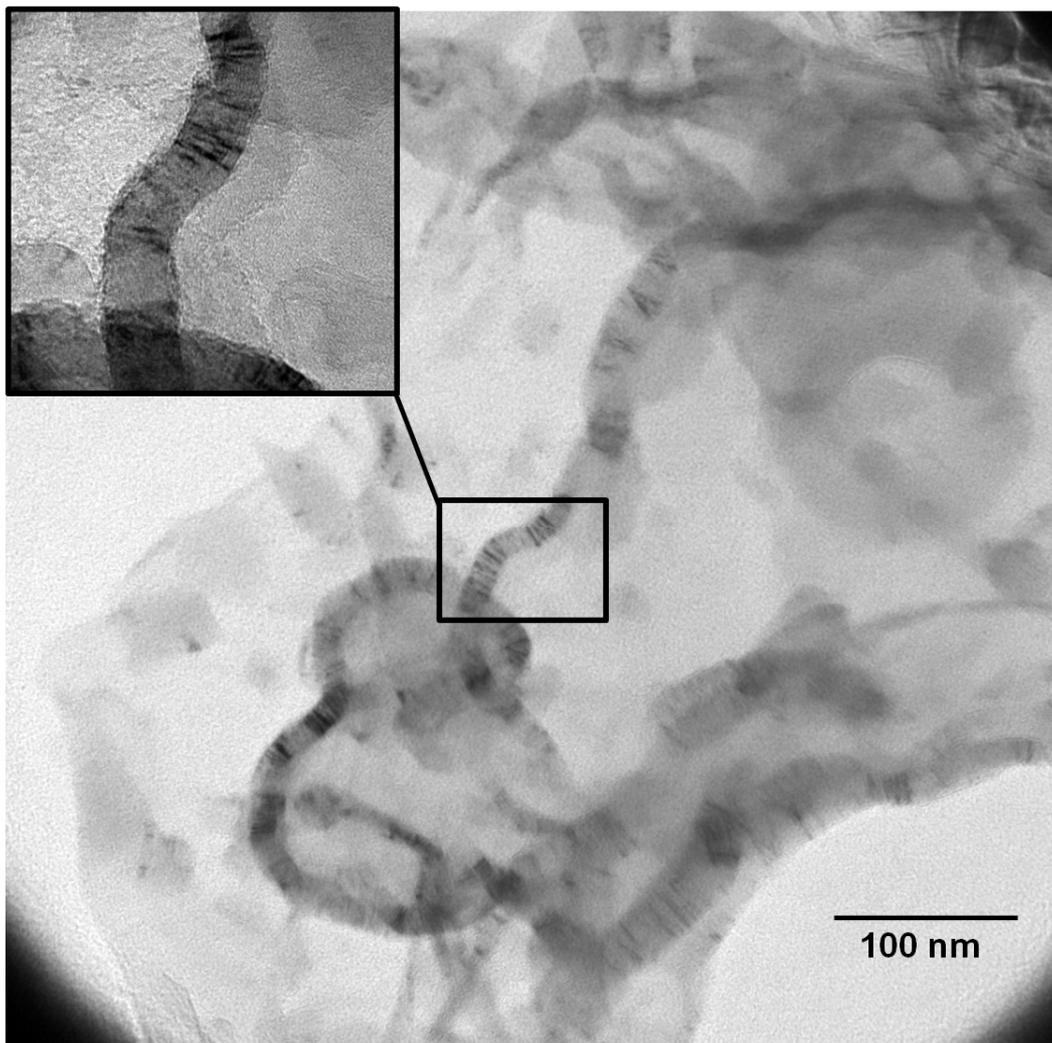


Figure 103 : Clichés MET haute résolution (200 kV) d'une solution concentrée en complexe ($Ln = Y$).

L'évaporation rapide et brutale du solvant ne permet pas d'observer d'agrégats, mais une organisation étonnante de nano-cristaux (lamelles noires sur la Figure 103) agencés à l'intérieur de serpentins. L'expérience de diffraction des électrons^{37, 38} sur ces nano-cristaux confirme qu'il s'agit bien du complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ que nous connaissons, sous sa forme polycristalline (Figure 104).

Le mode de préparation permet d'isoler le complexe sous deux formes : nano-agrégats partiellement solubilisés et nano-cristaux polycristallins recristallisés. La première forme vient valider notre hypothèse faite sur l'agrégation des espèces entre elles et la seconde vient confirmer une nouvelle fois la stabilité du complexe en solution.

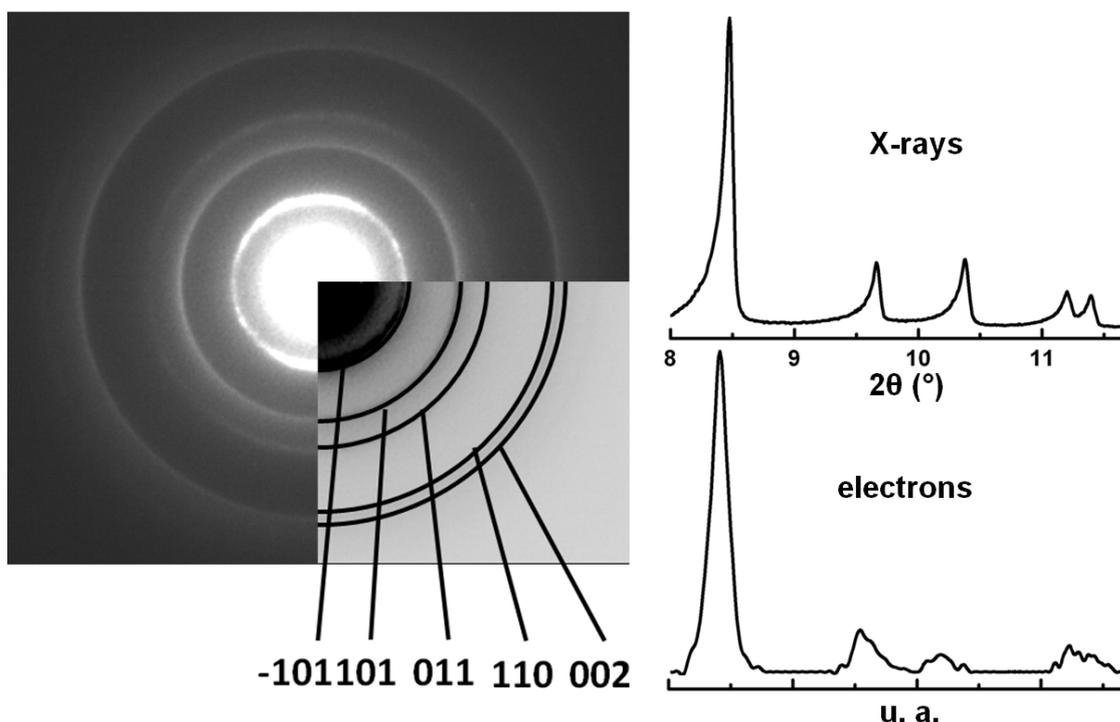


Figure 104 : *Gauche* : Diagramme de diffraction électronique en faisceau parallèle du complexe recristallisé $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ les anneaux de diffraction ont été indexés par rapport à la structure de la phase 12 : 2. *Droite* : Comparaison des profils de diffraction expérimentaux des rayons X (*haut*) et des électrons (*bas*) à bas angles.

Sous l'effet de l'interaction des molécules d'éthylène glycol, les entités hexanucléaires s'organisent en supra-assemblages condensés. Toutefois, il est clair que le solvant n'entre pas dans la structure cristalline du complexe recristallisé. A ce stade, la question de la nature de l'interaction entre les molécules d'éthylène glycol et les entités moléculaires est cruciale. Il s'agit a priori d'interactions faibles mais pour comprendre plus largement ce phénomène, il faut avoir recours à une technique de caractérisation à l'ordre local.

6.5. Propriétés optiques

6.5.1. Absorption UV-Visible

Les mesures préalables d'absorption des complexes en solution ont été conduites en mode double faisceau (référence-échantillon). Les solutions sont placées dans des cuves standards en quartz. Les spectres d'absorption des solutions selon la terre rare sont équivalents à ceux observés en phase solide.

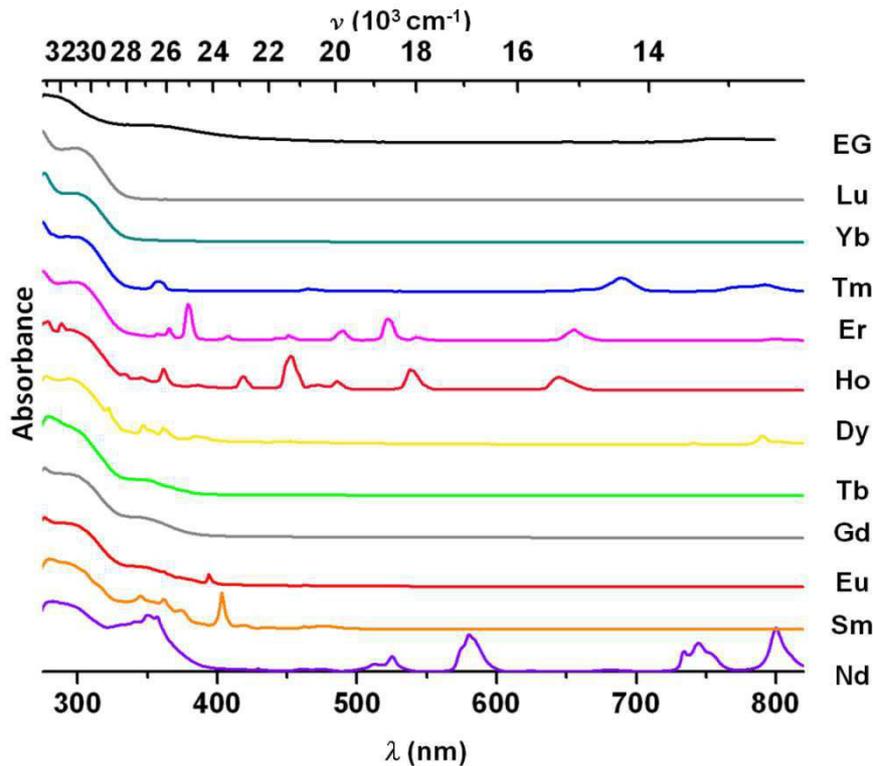


Figure 105 : Spectres d'absorbance normalisés de l'éthylène glycol et des complexes homo-hexanucléaires ($L_n = Nd - Lu$) dans EG.

La présence des nano-agrégats en solution ne semble pas créer de turbidité³⁹⁻⁴¹ (qui est l'effet de diffusion de la lumière dû aux particules en suspensions) des solutions. En effet, le bruit de fond moyen des spectres est très faible en dehors des régions spectrales spécifiques à l'absorption des lanthanides. Les solutions sont limpides (Figure 106).



Figure 106 : Photographies sous lumière visible des complexes homo-hexanucléaires en solution saturée dans EG pour $L_n = Eu$ et Tb .

6.5.2. Luminescence

Les spectres de luminescence des complexes en solution ont été mesurés pour les terres rares paramagnétiques émettant dans le visible (Figure 107). Globalement, les spectres sont peu affectés par la mise en solution, excepté pour l'ion Eu^{3+} , comme nous le verrons par la suite (section 6.6).

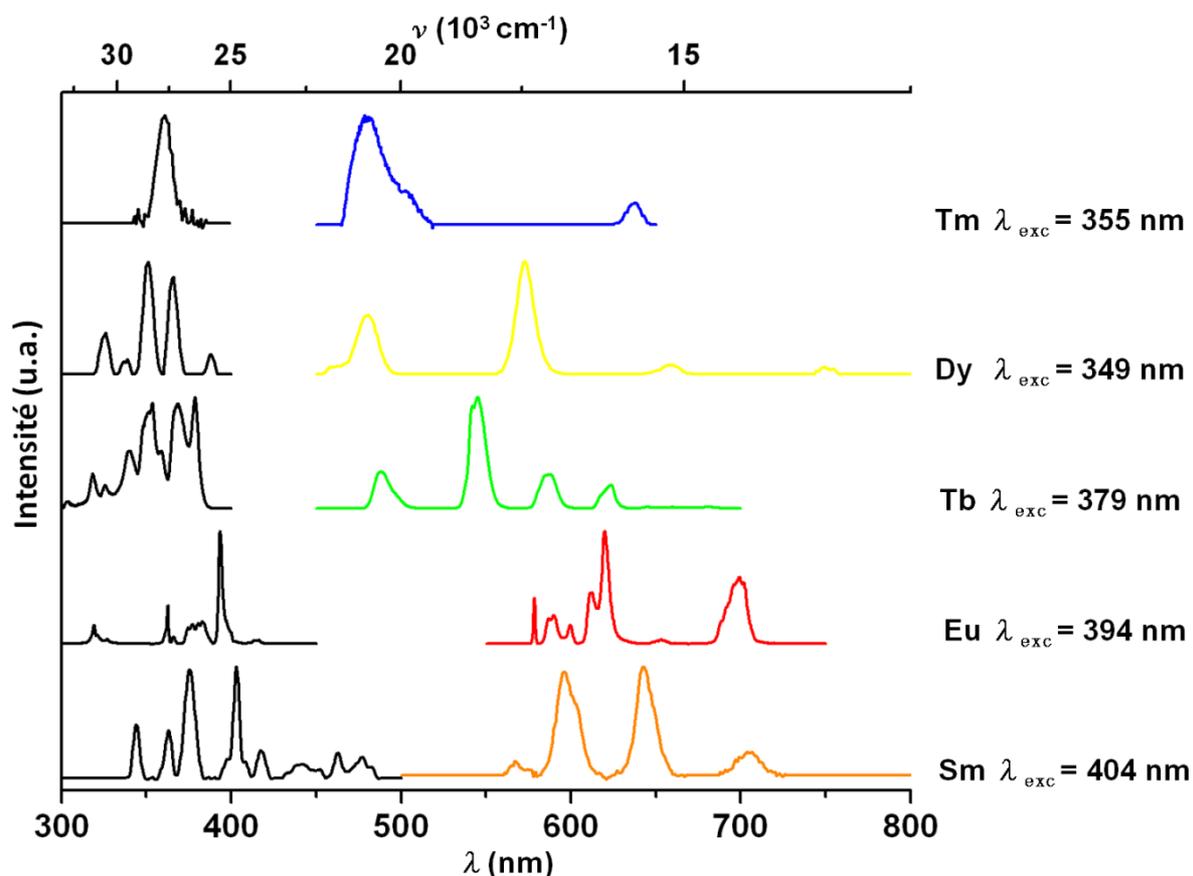


Figure 107 : Spectres normalisés d'excitation (noir) et d'émission des complexes homo-hexanucléaires en solution dans EG ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$).

Les rendements quantiques $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ont été mesurés et comparés à leur équivalent en phase solide (Tableau 30). Il semble que l'émission pour $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ soit favorisée en solution. Pour $\text{Ln} = \text{Tb}$ et Dy , le rendement est plus faible qu'en phase solide. Comme en phase solide, les complexes en solution pour $\text{Ln} = \text{Sm}$ et Dy ne sont pas suffisamment luminescents pour être observés l'émission à l'œil nu (luminance non mesurable). Nous avons donc concentré les caractérisations colorimétriques sur les complexes à base d'ions Tb^{3+} et Eu^{3+} (Figure 108).

Ln	Phase	Φ_{Ln}^{Ln} (%)	τ_{obs} (ms)	x	y	L
Tb	Solide	28.9(3)	0.74(3)		n.d.	n.d.
	EG	15.5(1)	1.00(4)	0.352(1)	0.569(1)	0.182(2)
Eu	Solide	7.6(1)	0.19(1) – 0.22(1)*		n.d.	n.d.
	EG	11.8(1)	0.41(1) – 0.40(1)*	0.650(1)	0.355(1)	0.037(1)
	EG-d ₆	82.6(8)	2.01(7)		n.d.	n.d.
Dy	Solide	0.31(1)	$9.2 \cdot 10^{-3}$ (1)	-	-	-
	EG	0.02(1)	$1.4 \cdot 10^{-3}$ (1)	-	-	-
Sm	Solide	0.14(1)	$6.8 \cdot 10^{-3}$ (1)	-	-	-
	EG	0.19(1)	$5.4 \cdot 10^{-3}$ (1)	-	-	-

Tableau 30 : Données spectroscopiques et colorimétriques à l'ambiante des complexes homo-hexanucléaires en solution dans EG (C = 0.03M). Les valeurs de luminance sont exprimées Cd.m² sous un flux d'irradiation $\Phi = 11$ mW/m² pour $\lambda_{exc} = 365$ nm. *77K, n.d. : non déterminé.

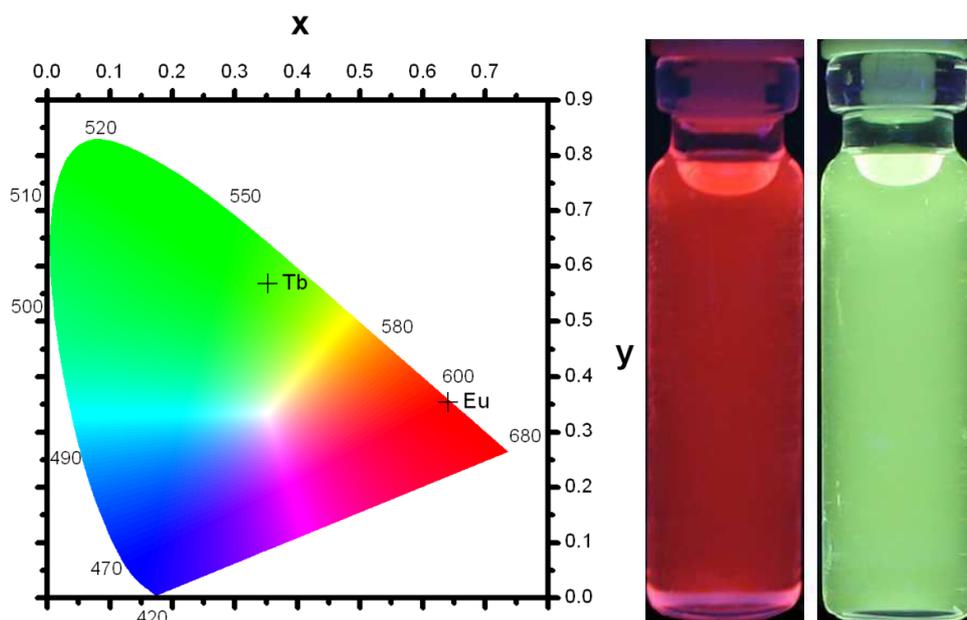


Figure 108 : Coordonnées colorimétriques (gauche) et photographies des complexes homo-hexanucléaires en solution pour Ln = Eu, Tb sous UV (droite, $\lambda_{exc} = 312$ nm).

Pour les complexes à base d'ions Eu^{3+} , nous avons mesuré le rendement quantique dans l'éthylène glycol 100% protoné et 100% deutéré qui est estimé à 11.8% et 82.6% respectivement. L'utilisation de l'éthylène glycol-d₆ n'a bien sûr pas une perspective applicative (compte tenu du coût de fabrication) mais plutôt un intérêt analytique. Par ce biais, nous espérons déterminer le quenching intrinsèque au complexe moléculaire engendré par les vibrateurs OH₂ et OH coordinés. Les expériences préliminaires en RMN ¹H ont montré qu'il existait un échange rapide entre les isotopes ²D et ¹H des molécules de glycol et des entités hexanucléaires. Le quenching intrinsèque à chaque molécule ne peut donc être décorrélé. L'augmentation du rendement quantique en milieu 100% deutéré peut être attribué à une densité locale de vibrateurs inférieure, ce qui se traduit par des probabilités de désexcitation vibrationnelle plus faible.

6.6. Luminescence de l'ion Eu^{3+}

La luminescence de l'ion Eu^{3+} se révèle particulièrement intéressante pour la caractérisation de notre système. En effet, le spectre d'émission du complexe en solution est non conventionnel. Il montre un éclatement particulier des transitions par rapport au spectre correspondant à un nitrate solubilisé dans EG (Figure 109). Les spectres d'excitation sont quant à eux relativement similaires.

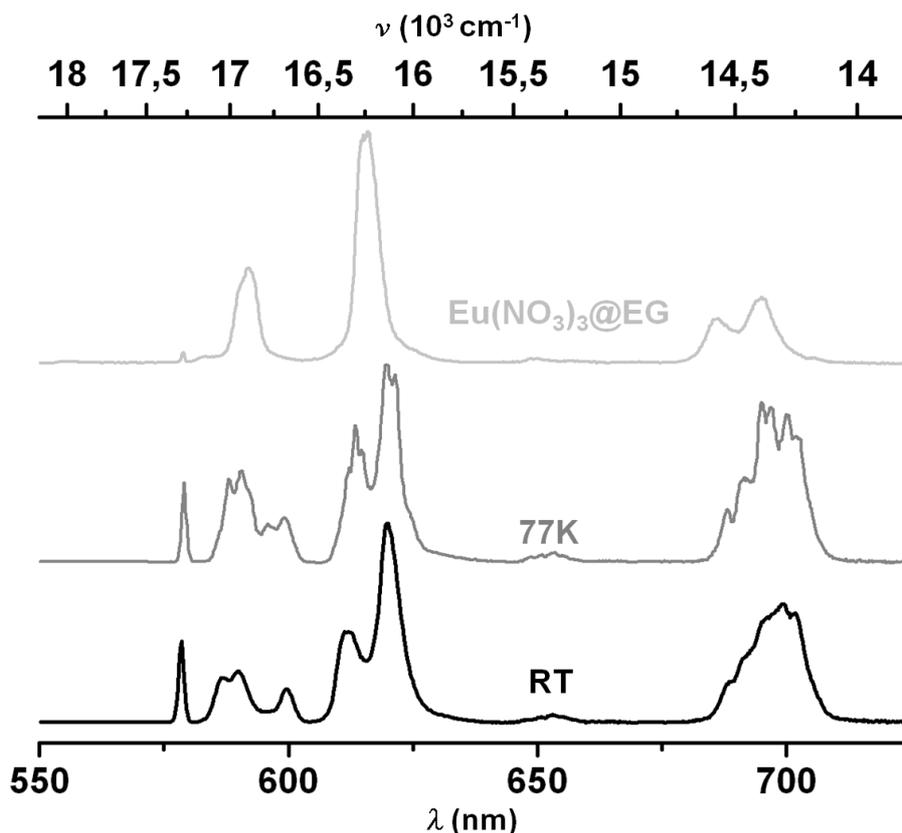


Figure 109 : Spectres d'émission du complexe à base d'euprium dans EG à température ambiante (*bas*), à 77K (*milieu*) et $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans EG (*haut*), $\lambda_{\text{exc}} = 396 \text{ nm}$. Les spectres sont normalisés par rapport à l'aire de la transition purement magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda_{\text{em}} \sim 590 \text{ nm}$).

La singularité de ce spectre d'émission établit la signature du complexe en solution. Elle peut donc être exploitée pour suivre la stabilité des entités dans différents milieux.

6.6.1. Stabilité chimique et dans le temps

Dans un premier temps, nous avons souhaité confirmer la stabilité du complexe en milieu (EG : EtOH). L'expérience a été réalisée à partir d'une solution saturée en complexe dans EG, qui a ensuite été diluée par ajout successifs d'éthanol. Les résultats sont présentés en Figure 110. L'éclatement caractéristique des transitions est conservé sur une décade de dilution.

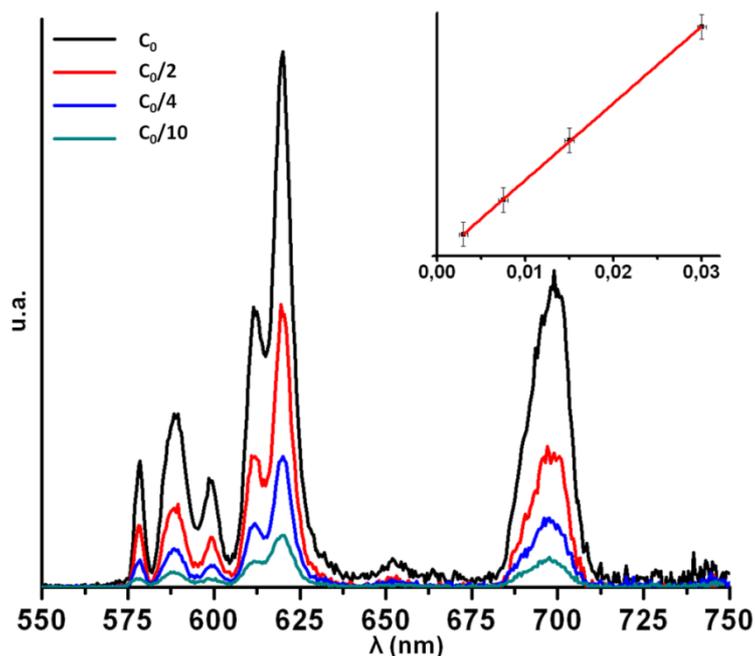


Figure 110 : Profils de luminescence en fonction de la concentration de solutions diluées (EG : EtOH) en complexes homo-hexanucléaires ($L_n = \text{Eu}$). En encart : régression linéaire de l'intensité de luminescence ($\lambda = 620$ nm) en fonction de la concentration.

Cette observation permet d'affirmer la stabilité du complexe dans ce type de milieu et l'agrégation des entités, dépendante du contenu en éthylène glycol de la solution. Elle n'influence pas la forme globale du spectre.

Le milieu modèle (EG : EtOH) a été utilisé afin d'établir la stabilité temporelle des complexes en solution par suivi de la luminescence. Les spectres ont été enregistrés à intervalle de temps régulier sur une durée totale de 38h. L'évolution de l'intensité de la transition la plus intense ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $\lambda_{em} = 620$ nm) en fonction du temps a été tracée sur la Figure 111. L'intensité est globalement constante sur l'ensemble de la gamme temporelle. La faible pente de la droite peut s'expliquer par le fait que nous avons simplement considéré l'intensité et non l'aire de la transition. Le suivi n'a pas été poursuivi au-delà de 38h. En vérité, il s'avère que la luminescence n'est pas altérée lorsque l'expérience est réitérée quelques semaines plus tard dans les mêmes conditions. Pour finaliser le suivi, nous avons volontairement dégradé les entités en solution en ajoutant quelques μL d'acide nitrique, le profil du spectre obtenu correspond à celui du nitrate d'euporium dans EG.

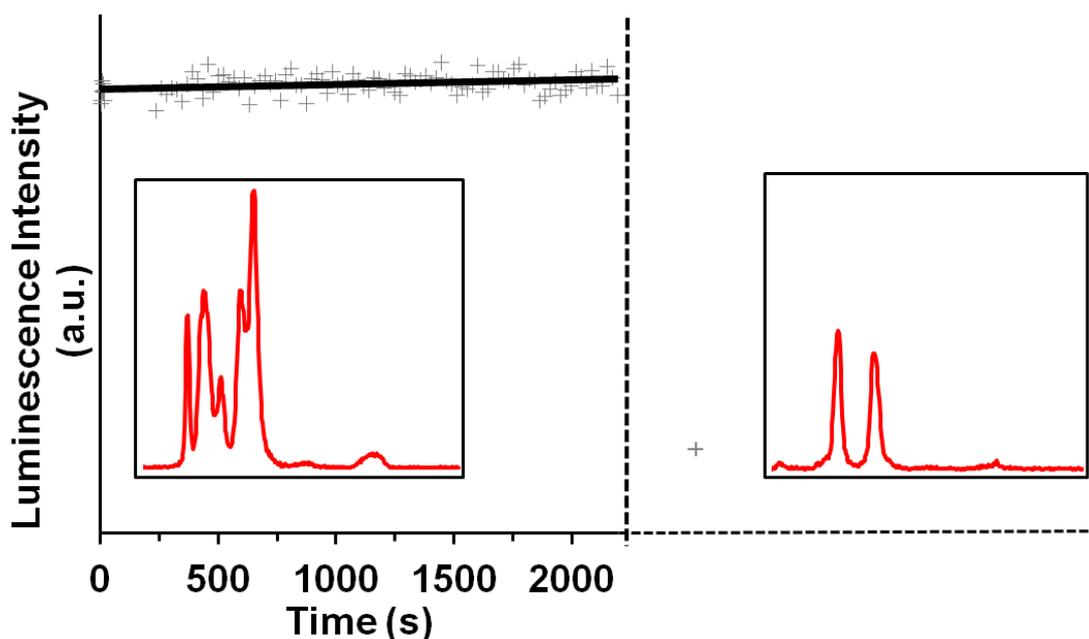


Figure 111 : Suivi temporel de l'intensité de luminescence ($\lambda = 620$ nm) d'une solution diluée (EG : EtOH = 1 : 1) de complexes homo-hexanucléaires ($L_n = \text{Eu}$) sans agitation. La barre centrale représente l'ajout de quelques μL d'acide nitrique concentré.

Ce type d'étude a été étendue à d'autres milieux : (EG : butan-1-ol), (EG : DMF), (EG : DMSO) de composition (1 : 1). La forme du spectre est conservée dans ces conditions pendant plusieurs semaines. Pour rappel, en milieu solvant pur (DMF et DMSO) le complexe se dégrade rapidement. La stabilité du complexe dans des solutions d'éthylène glycol dilué par un co-solvant ouvre la voie vers de nouvelles conditions pour l'utilisation du complexe comme précurseur. Les solvants DMF et DMSO sont intéressants puisqu'une large gamme de ligands y est soluble dont les acides carboxyliques.

Les complexes en solution semblent plus stables face à l'effet d'hydrolyse par le milieu. Nous avons donc voulu évaluer la stabilité des complexes en milieu éthylène glycol-eau. Ce type de milieu, même pour de faibles contenus en eau, est potentiellement intéressant pour des applications dans le domaine biologique. La Figure 112 montre le spectre du complexe EG avant (à gauche) et après (à droite) ajout d'eau. La signature de l'hexanucléaire en solution n'est pas conservée après 4h en présence d'eau.

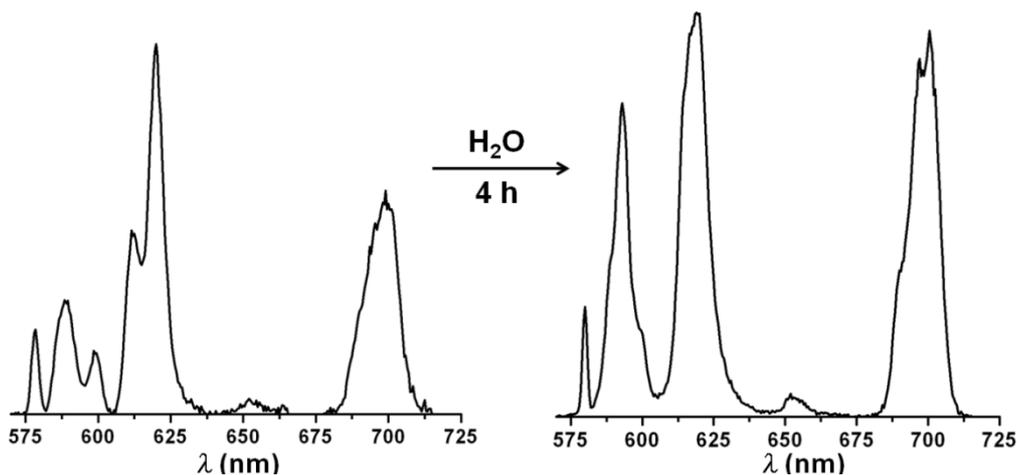


Figure 112 : Dégradation du complexe en milieu EG : H₂O (1 : 1), $\lambda_{exc} = 396$ nm.

La dégradation de l'entité hexanucléaire est d'autre part confirmée par la précipitation d'un composé amorphe dans la cuve, vraisemblablement Eu(OH)₃.

6.6.2. Informations structurales

Malgré le fait que la forme du spectre ne soit pas influencée par l'agrégation pressentie des entités hexanucléaires ; nous avons tenté d'obtenir des informations structurales par le biais de la luminescence de l'ion Eu³⁺. La Figure 113 présente une comparaison des spectres de luminescence du complexe d'euprium à l'état solide et en solution.

- L'allure générale du spectre en solution est tout aussi complexe que celui en phase solide, les transitions s'éclatent en 5, 6 et 8 sous-composantes (pour J = 1, 2 et 4 respectivement). Aucune valeur tabulée ne permet de déterminer le groupe de symétrie local dans lequel les ions Eu³⁺ se trouvent. Nous pouvons toutefois assurer que la symétrie est basse, comme vient le confirmer le rapport élevé $R_{E/M}$ entre les aires respectives des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.
- La transition ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ indique une seule composante en mode excitation, de largeur identique à son équivalente en phase solide. Toutefois, cette transition est shifté vers les plus hautes énergies ($\lambda = 578.5$ nm, $\nu = 17\,286.1$ cm⁻¹). Les paramètres néphélauxétiques connus ne permettent pas de calculer une valeur si importante en énergie même en considérant un nombre de coordination plus grand. Le shift de la transition, qui correspond une contraction du nuage électronique du métal, ne peut pas s'expliquer par la composition de la première sphère de coordination mais plutôt par un effet général mettant en jeu des interactions entre les deux composants du système.

Pour aller au-delà, et connaître la structure en solution des complexes, il faut faire appel à des calculs de mécanique quantique et simuler les spectres de luminescence des

ions Eu^{3+} . Une collaboration avec le Dr. Karine Costuas, directeur de recherche CNRS au sein du groupe CTI (UMR 6226 – Rennes 1) est en cours, malheureusement les résultats ne sont pas disponibles au moment de l'écriture de ce manuscrit.

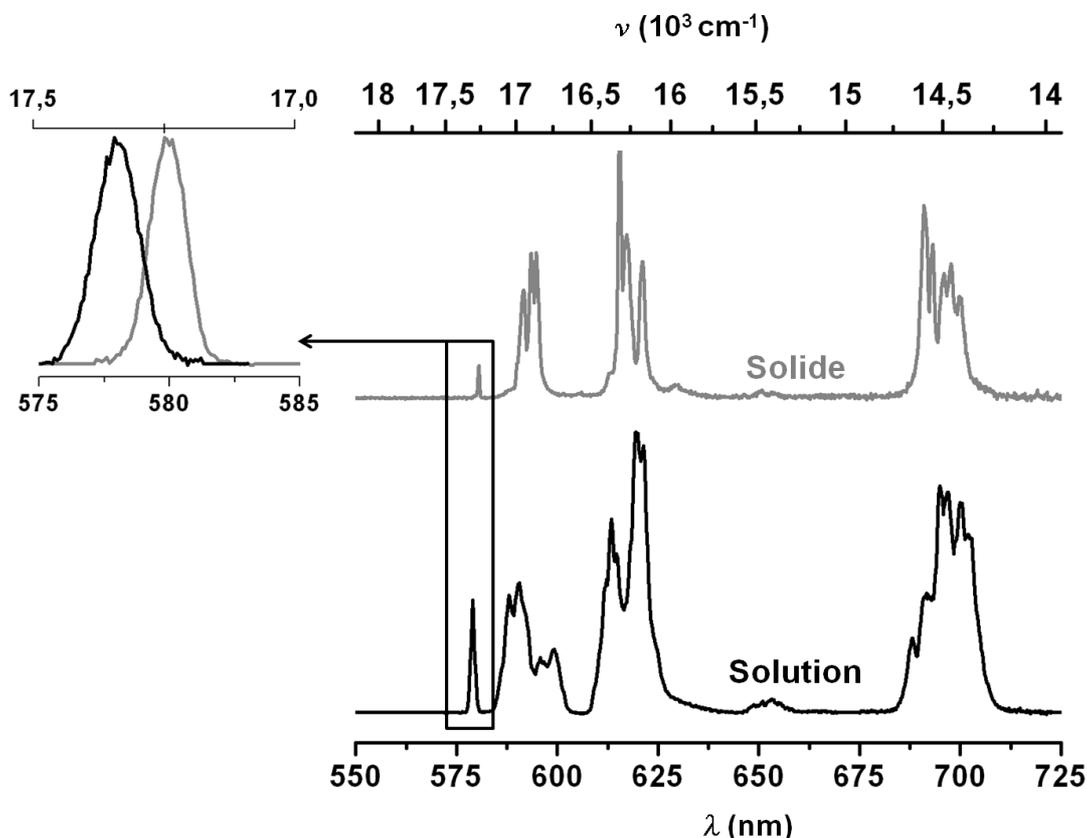


Figure 113 : Comparaison entre les spectres d'émission du complexe à base d'euprôm dans EG et en phase solide à 77K. En encart, comparaison des transitions ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ en mode excitation des complexes en phases solide et liquide pour $\lambda_{\text{exc}} = 619$ et 620 nm respectivement. Les spectres sont normalisés par rapport à l'aire de la transition purement magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

La nature de l'interaction entre les entités hexanucléaires et les molécules de glycol reste indéfinie. Cependant, une partie de la réponse peut être extraite des mesures de temps de vie en absence de quenchers vibrationnels (EG- d_6). Les temps de vie déterminés donnent accès aux valeurs de constantes de temps $k_{\text{obs}}(\text{EG}) = 2.439 \text{ ms}^{-1}$ et $k_{\text{obs}}(\text{EG-}\text{d}_6) = 0.497 \text{ ms}^{-1}$ (respectivement en présence et en absence de quenchers). Ces valeurs mènent au calcul du nombre de molécules présentes dans la sphère de coordination du métal selon la relation empirique (voir chapitre 1) :

$$q = 1.05(k_{\text{obs}}(\text{EG}) - k_{\text{obs}}(\text{EG-}\text{d}_6))$$

Dans notre cas, $q = 2.04$ vibrateurs par Eu. En toute logique, ce calcul ne donne accès qu'au nombre d'oscillateurs OH qui rentre dans la sphère de coordination des ions Eu^{3+} . Cette équation n'est pas adéquate pour différencier si ces oscillateurs appartiennent à des molécules d'eau ou des molécules d'éthylène glycol. On peut raisonnablement penser que

les molécules d'eau du complexe sont échangées de manière dynamique en solution au profit des molécules de glycol.

L'agrégation des entités hexanucléaires s'opère nécessairement par la création de liaisons faibles entre les composantes du système puisque le phénomène est facilement réversible. Cela ne rentre pas en contradiction avec la capacité des polyols à interagir avec l'eau. Cependant, la luminescence des ions Eu^{3+} exploitée en tant que sonde locale semble indiquer une modification de la coordination des ions Eu^{3+} par rapport au solide cristallisé.

En gardant en tête ces deux aspects, nous proposons un modèle d'interaction impliquant à la fois le création :

- de liaisons fortes entre les terres rares des entités hexanucléaires et les molécules de glycol, c'est à dire la coordination de ces dernières avec échange dynamique en solution.
- de liaisons hydrogènes "robustes" entre les molécules d'eau ainsi que les hydroxyles des faces des entités octaédriques moléculaires et les fonctions OH des molécules de glycol.

Ce modèle permet d'expliquer l'affinité particulière du complexe hexanucléaire pour l'éthylène glycol, en particulier le fait qu'il soit soluble dans ce type de milieu. Des résultats préliminaires indiquent en effet le même comportement avec les solvants diéthylène glycol et glycérol.

L'évaporation du solvant ne mène pas à un réarrangement structural par rapport au complexe avant dissolution. La même phase recristallise. A l'état solide, les terres rares présentent une affinité plus importante pour les molécules d'eau que pour les molécules de glycol.

Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'éthylène glycol était un milieu propice pour la mise en solution du complexe hexanucléaire. Nous souhaitons étendre ce type de milieux à la classe des polyols en général.

La combinaison de plusieurs techniques de caractérisation (diffraction des rayons X, microscopie électronique, RMN en solution du noyau ^{89}Y , spectrométrie de masse, diffusion dynamique de la lumière, luminescence) permet d'établir une hypothèse sur le modèle d'interaction qui s'opère entre les molécules d'éthylène glycol et les entités hexanucléaire. Nous avons révélé un mélange complexe entre coordination dynamique des molécules de glycol aux terres rares et instauration d'un système de liaisons hydrogènes robustes en solution. Ce modèle d'interaction n'est pas simple à caractériser, pourtant comprendre l'affinité particulière du complexe hexanucléaire pour ce type de solvant est essentiel.

En guise de bilan sur cette partie de nos travaux, nous proposons la Figure 114 qui schématise l'agrégation des entités moléculaires en milieu éthylène glycol, en assemblages « supra-hexanucléaires ». Si ces assemblages sphériques de 200 nm de diamètre étaient denses, ils rassembleraient près de 400 000 d'entités hexanucléaires de terres rares moléculaires.

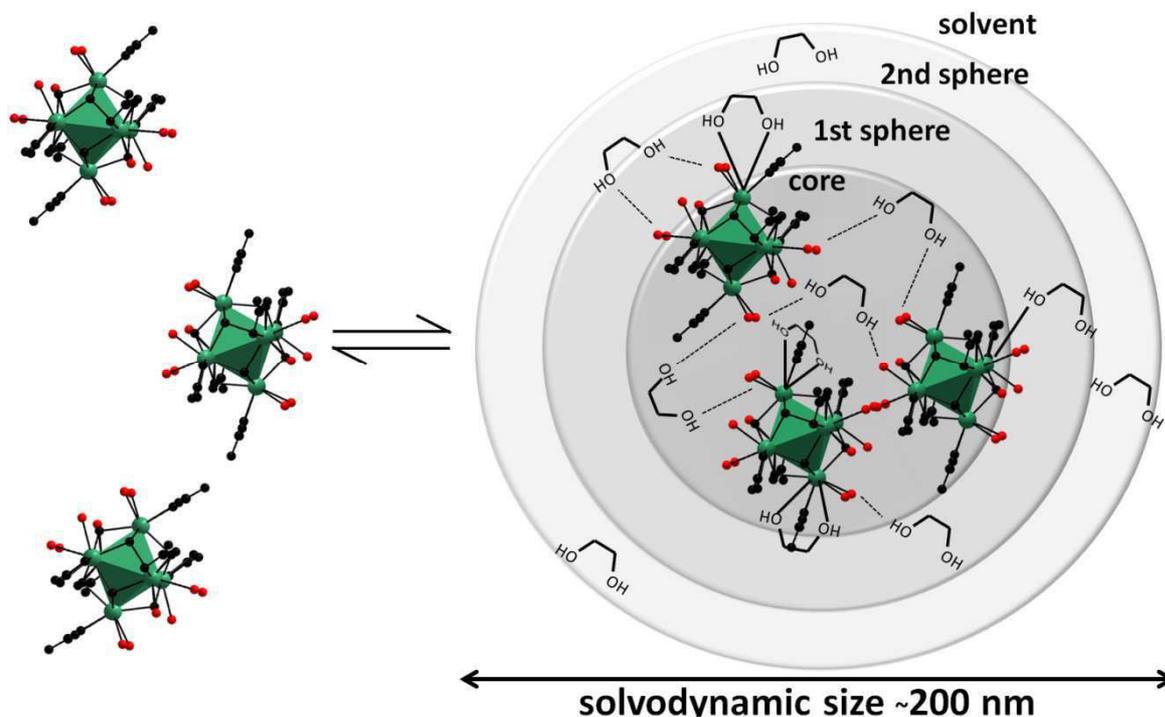


Figure 114 : Schéma de l'équilibre qui s'établit en milieu glycol entre les entités hexanucléaires moléculaires et leurs agrégats « supra-hexanucléaire ».

Afin de valider ces hypothèses et amener un apport à la caractérisation structurale en solution, plusieurs techniques peuvent être envisagées, mais sont globalement lourdes du point de vue de leur mise en œuvre. Il semble d'abord important de confirmer l'agrégation des entités par le biais d'une seconde mesure de la taille hydrodynamique, par exemple par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)⁴². Les expériences de type XANES-EXAFS peuvent quant à elles donner des informations sur les distances interatomiques, leur faisabilité a d'ores et déjà été prouvée pour des complexes polynucléaires de métaux de transition⁴³⁻⁴⁵ et pour la caractérisation du phénomène d'agrégation^{46, 47}.

Références

1. L. Ninni, M. S. Camargo and A. J. A. Meirelles, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, **45**, 654-660.
2. C. Marcolli and T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.*, 2005, **5**, 1545-1555.
3. G. DiPaola and B. Belleau, *Canadian Journal of Chemistry*, 1977, **55**, 3825-3830.
4. E. W. Flick, *Industrial Solvents Handbook*, Noyes Data Corporation, 1998.
5. L. Yang, Y. Zhao, W. Tian, X. Jin, S. Weng and J. Wu, *Carbohydrate Research*, 2001, **330**, 125-130.
6. Y. Su, L. Yang, Z. Wang, X. Jin, S. Weng, C. Yan, Z. Yu and J. Wu, *Carbohydrate Research*, 2006, **341**, 75-83.
7. L. Yang, X. Hua, J. Xue, Q. Pan, L. Yu, W. Li, Y. Xu, G. Zhao, L. Liu, K. Liu, J. e. Chen and J. Wu, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**, 499-510.
8. L. Yu, X. Hua, Q. Pan, L. Yang, Y. Xu, G. Zhao, H. Wang, H. Wang, J. Wu, K. Liu and J. e. Chen, *Carbohydrate Research*, 2007, **346**, 2278-2284.
9. H. Naruke, T. Yamase and H. Ohno, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **261**, 140-144.
10. S. J. Angyal and D. C. Craig, *Carbohydrate Research*, 1993, **241**, 1-8.
11. Y. Su, L. Yang, Y. Xu, Z. Wang, S. Weng, C. Yan, D. Wang and J. Wu, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 5508-5517.
12. P. Delangle, C. Husson, C. Lebrun, J. Pecaut and P. J. A. Vottero, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 2953-2962.
13. Y.-S. Liu, M.-F. Tang and K.-H. Lii, *Dalton Transactions*, 2009, 9781-9786.
14. A. Nakajima, S. Itoh, M. Kurihara, M. Sakamoto, D. Yoshioka, M. Mikuriya, S. Hamakawa and F. Mizukami, *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, **11**, 323-325.
15. S. J. Lyle and M. M. Rahman, *Talanta*, 1963, **10**, 1177-1182.
16. M. W. Löble, M. Casimiro, D. T. Thielemann, P. Oña-Burgos, I. Fernández, P. W. Roesky and F. Breher, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **18**, 5325-5334.
17. C. Popovici, I. Fernandez, P. Ona-Burgos, L. Roces, S. Garcia-Granda and F. L. Ortiz, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 6691-6703.
18. G. C. Levy, P. L. Rinaldi and J. T. Bailey, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 1980, **40**, 167-173.
19. D. L. Reger, J. A. Lindeman and L. Lebioda, *Inorganic Chemistry*, 1988, **27**, 1890-1896.
20. K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Organometallics*, 1999, **19**, 228-243.
21. M. E. Merritt, C. Harrison, Z. Kovacs, P. Kshirsagar, C. R. Malloy and A. D. Sherry, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 12942-12943.
22. M. Piotto, M. Bourdonneau, K. Elbayed, J.-M. Wieruszkeski and G. Lippens, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2006, **44**, 943-947.
23. S. W. Englander and N. R. Kallenbach, *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1983, **16**, 521-655.
24. V. Katta and B. T. Chait, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 6317-6321.
25. C. HaBler, J. Kronenbitter and A. Schwenk, *Zeitschrift fur Physik A Atoms and Nuclei*, 1977, **280**, 117-123.
26. C. M. Grinstead and J. L. Snell, *Introduction to Probability*, American Mathematical Society, 1997.
27. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 2005, **220**, 567.
28. H. N. Miras, E. F. Wilson and L. Cronin, *Chemical Communications*, 2009, 1297-1311.

29. E. F. Wilson, H. N. Miras, M. H. Rosnes and L. Cronin, *Angewandte Chemie*, 2011, **123**, 3804-3808.
30. Y.-Q. Hu, M.-H. Zeng, K. Zhang, S. Hu, F.-F. Zhou and M. Kurmoo, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 7901-7908.
31. N. G. Naumov, M. S. Tarasenko, A. V. Virovets, Y. Kim, S.-J. Kim and V. E. Fedorov, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **2006**, 298-303.
32. M. S. Tarasenko, A. Y. Ledneva, D. Y. Naumov, N. G. Naumov and V. E. Fedorov, *Journal of Structural Chemistry*, 2011, **52**, 172-179.
33. L. Patiny and A. Borel, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2013, **53**, 1223-1228.
34. G. Wider and K. Wuthrich, *Current Opinion in Structural Biology*, 1999, **9**, 594-601.
35. G. Liu, T. Liu, S. S. Mal and U. Kortz, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 10103-10110.
36. M. Shen, Y. Sun, Y. Han, R. Yao and C. Yan, *Langmuir*, 2008, **24**, 13161-13167.
37. S. Hovmoller, A. Sjogren, G. Farrants, M. Sundberg and B.-O. Marinder, *Nature*, 1984, **311**, 238-241.
38. X. Zou, S. Hovmoller and P. Oleynikov, *Electron Crystallography: electron microscopy and electron diffraction*, Oxford University Press, 2011.
39. C. C. Hach, 1972.
40. R. M. Duchrow and W. H. Everhart, *Transactions of the American Fisheries Society*, 1971, **100**, 682-690.
41. R. T. Balch, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1931, **3**, 124-127.
42. R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C.-h. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark and G. Wignall, *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 12537-12548.
43. L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 1700-1718.
44. C. Walther, J. Rothe, M. Fuss, S. Buchner, S. Koltsov and T. Bergmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **388**, 409-431.
45. J. Rothe, C. Walther, B. Brendebach, S. Buchner, M. Fuss, M. A. Denecke and H. Geckeis, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, **190**, 012188.
46. E. Giglio, S. Loreti and N. V. Pavel, *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, **92**, 2858-2862.
47. S. L. Heath, J. M. Charnock, C. D. Garner and A. K. Powell, *Chemistry – A European Journal*, 1996, **2**, 634-639.

Chapitre 7 : Composés obtenus par dégradation du précurseur hexanucléaire en milieu glycol.

La réactivité du complexe hexanucléaire a déjà été étudiée par le passé en phase solide. Il semble que l'assemblage modulaire de ce type de complexe relève d'un mélange subtil entre la force du ligand, les conditions expérimentales et la dégradation de l'entité. Toutefois, aucune investigation n'a été réalisée en solution, faute de milieu adapté. Ce chapitre décrit les différents essais réalisés en milieu éthylène glycol, pur ou dilué, ainsi que les quelques composés obtenus.

7.1. Réactivité en milieu éthylène glycol

Les précurseurs avant mise en solution sont synthétisés sous forme hydratée, c'est-à-dire la phase 12 : 2. Cette phase offre un bon compromis entre la stabilité (nous avons vu que l'hydrolyse était limitée en milieu glycol) et la solubilité des espèces (les deux molécules d'eau par terre rare sont susceptibles d'être substituées par des molécules de solvant ou d'établir des liaisons de type liaisons hydrogènes avec elles).

7.1.1. Substitution des contre-anions

Dans un premier temps, nous avons cherché à précipiter le complexe présent en solution en substituant les nitrates (de cristallisation ou de coordination) par d'autres contre-anions. Nous avons choisis des contre-anions modèles relativement simples en fonction de leur taille et de leur fonctionnalité.

Les anions SO_4^{2-} ont été sélectionnés car ils sont peu coordinants et sont peu éloignés des nitrates en termes de taille. Les anions PF_6^- et BF_4^- ont été choisis pour des raisons stériques, le complexe hexanucléaire étant relativement gros. L'anion SCN^- a été sélectionné pour sa topologie linéaire et la possibilité ultérieure de fonctionnalisation en chimie organique.

Le problème majeur de ces anions, est la faible solubilité de leurs sels de sodium ou de potassium en milieu organique, le choix du contre-solvant est particulièrement restreint. Les différents sels de contre-anions ont été suspendus dans l'acétonitrile, le méthanol et l'éthanol en quantités stœchiométriques (2 équivalents) par rapport à 2 mL d'une solution saturée en complexes hexanucléaires ($Ln = Y$ et Eu). Après mélange des solutions de précurseurs dans EG et des solutions saturées de sels de contre-anions, l'ensemble est porté à reflux pendant 2 à 3 h. Au besoin, un ajout de quelques μL d'eau est réalisé si le

chauffage ne suffit pas à dissoudre le sel encore en suspension. L'ajout d'eau n'engendre aucune précipitation.

Après refroidissement statique, nous n'observons aucun précipité pour les anions SO_4^{2-} , PF_6^- et BF_4^- . Les solutions sont alors soumises à une évaporation isothermale à 40°C. Dans tous les cas, nous n'avons obtenu qu'un solide biphasé constitué de cristaux du sel de départ et d'une phase amorphe. Cette phase amorphe provient vraisemblablement de l'hydrolyse des terres rares composant le précurseur.

Dans le cas des ions SCN^- , le précipité observé après refroidissement est un mélange biphasé de cristaux de nitrate de sodium ou potassium (selon le sel de départ) et d'une phase mal cristallisée identifiée comme étant l'hydroxy-nitrate de terre rare $\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure 115).

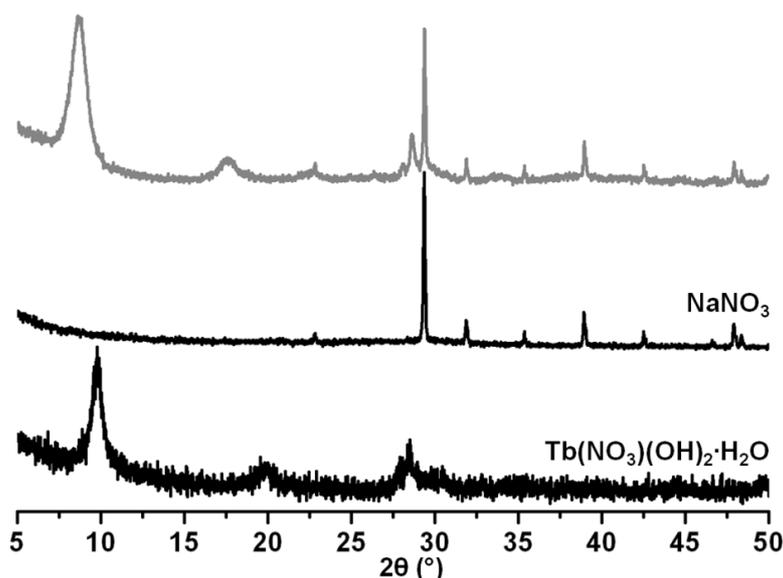


Figure 115 : Composition du précipité obtenu (*haut*) lors du reflux du mélange d'une solution de complexes hexanucléaires dans EG et d'une solution de NaSCN dans CH_3CN .

Ce dernier exemple est intéressant, car la composition de la poudre suggère que la métathèse a bien eu lieu. Toutefois, la substitution des ions nitrates entraîne la dégradation du cœur hexanucléaire par hydrolyse.

Enfin, nous avons utilisé les anions de type β -dicétones car ils ont permis d'isoler de nombreux complexes polynucléaires de terres rares (voir chapitre 2). Nous avons choisis en particulier l'anion hexa-fluoro-acétyl-acétonate hfac^- (sous la forme du sel d'ammonium $\text{hfac} \cdot \text{NH}_4$). Cette approche est un peu différente des trois autres, car compte tenu de leur nature fortement coordinante, ce type d'anions est clairement susceptible de se comporter comme un ligand. Le sel a été synthétisé par la méthode classique¹ et dissous dans l'acétonitrile. Le reflux en conditions stœchiométriques avec une solution de précurseurs

dans EG mène à l'obtention d'un précipité identifié comme étant NH_4NO_3 . Ici encore, la métathèse semble avoir eu lieu, au moins partiellement. Cependant, aucun cristal n'a pu être isolé et le cœur hexanucléaire n'est vraisemblablement pas conservé.

Même si ces observations doivent être prises avec précaution (le milieu de synthèse contient de l'eau même à l'état de trace, ce qui diminue sans doute la stabilité de l'entité en conditions de reflux), la substitution des nitrates par des contre-anions simples pose problème en milieu éthylène glycol. Il semble que le système d'interaction avec le solvant soit prépondérant car dans le cas où les contre-anions sont faiblement coordinants (SO_4^{2-} , PF_6^- et BF_4^-), ces derniers ne suffisent pas à faire cristalliser le complexe. Lorsque le ligand est suffisamment fort, la métathèse entraîne la destruction de l'entité.

7.1.2. Tentatives d'assemblage modulaire

Notre objectif est de concevoir de nouveaux systèmes luminescents comportant des complexes hexanucléaires comme centres métalliques. Ces systèmes peuvent se présenter sous forme de matériaux solides ou sous forme de "molécules objets". Les précédents assemblages de ce type de systèmes ont été effectués à partir de précurseurs solides en suspension, puisqu'ils présentaient une solubilité relativement faible dans les solvants envisagés (voir chapitre 5).

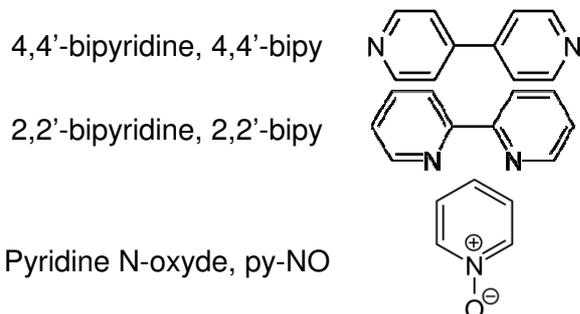
La mise en solution du complexe dans l'éthylène glycol donne accès à des possibilités plus vastes dans le choix des co-solvants et des ligands compte tenu de la stabilisation des entités par le glycol.

Pour synthétiser des matériaux étendus, nous avons privilégié les ligands rigides comportant un cycle aromatique (du fait des propriétés de luminescence visées) di- ou tri-topiques.

Dans l'approche "molécule objet", nous avons considéré des ligands monotopiques comportant un cycle aromatique. Compte tenu de la forte affinité des terres rares pour les acides carboxyliques, ce type de ligands a été privilégié lors de l'étude de réactivité mais d'autres ont également été testés. Pour ces tests, nous avons sélectionné les complexes à base des ions terres rares Y^{3+} et Tb^{3+} . L'yttrium a été choisi en raison de son faible coût et le terbium parce qu'il offre la possibilité de vérifier rapidement par passage sous lampe UV s'il y a effet d'antenne et donc s'il y a coordination du ligand.

7.1.2.1. Ligands donneurs d'électrons

Nous avons examinés la réactivité des entités hexanucléaires en solution avec les ligands suivants (par la suite nous les repèrerons par leur abréviation) :



Bien que la nature du site de coordination du ligand py-NO soit différent, la force de coordination de l'atome d'oxygène du groupement N^+-O^- est du même ordre de grandeur que l'azote de l'hétérocycle pyridine. Ces ligands ne sont pas chargés mais on peut espérer qu'ils viendront compléter la sphère de coordination de la terre rare² en partie sollicitée pour construire le cœur hexanucléaire. La synthèse est effectuée à reflux pendant plusieurs heures, en mélangeant la solution de précurseur avec une solution de ligands dans l'éthanol (méthanol pour py-NO). Après refroidissement, aucun précipité n'a été isolé. Les filtrats de synthèse ont donc été abandonnés en évaporation lente dans l'espoir d'obtenir des cristaux. Après quelques semaines, nous n'avons obtenu qu'une poudre biphasée constituée des deux réactifs de départ. Aucune réaction n'a eu lieu dans ces conditions.

La faible réactivité du groupement cyano avec les terres rares est depuis longtemps établie cependant elle peut être accrue si l'anion appartient à un complexe de métal de transition. De nombreux composés "4f-3f" impliquant les complexes types $[M^{n+}(CN)_x]^{n-x-}$ ont été isolés^{3, 4}. D'ailleurs, une des premières publications consacrées aux complexes hexanucléaires de terres rares décrit la synthèse d'un complexe à base d'ions Yb^{3+} en présence d'anions $[Pd(CN)_4]^{2-}$, qui sont conservés dans la structure cristalline du composé formé⁵. Des ligands de type polynitrile (K_2tcpd où $tcpd^{2-} = (C[C(CN)_2]_3)_2$) tels que ceux développés par l'équipe du Pr. Smaïl Triki^{6, 7} (MAMSOE, UMR 6521) à l'université de Brest, ont également été testés mais n'ont conduit aucun résultat.

7.1.2.2. Ligands à caractère mou

Il est possible de penser que les terres rares du complexe hexanucléaire perdent une partie de leur caractère dur au sens de Pearson. La composante covalente des liaisons du cœur polynucléaire est importante. Par rapport à un simple ion terre rare de valence III ($V \sim 6 \text{ \AA}^3$), la charge +II du complexe moléculaire est répartie sur un plus grand volume ($V \sim 1000 \text{ \AA}^3$). Si c'est le cas, selon la théorie de Pearson, il faudrait utiliser des ligands mou

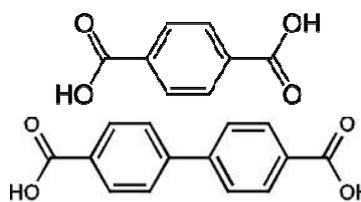
(base molle). Au laboratoire, des travaux antérieurs ont été réalisés à partir de ligands soufrés où le soufre remplace l'oxygène des pinces carboxylates. Le ligand qui avait été sélectionné pour réagir avec les terres rares est le tetrathio-oxalate⁸ (sous la forme du sel de tetraethylammonium).

Toutefois, les conditions que nous avons utilisées lors des essais réalisés avec ce ligand n'ont pas permis d'isoler un nouveau composé.

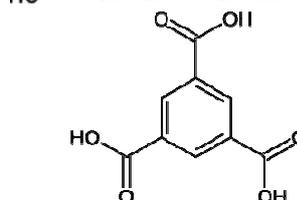
7.1.2.3. Ligands coordinants

Les essais de réactivité du précurseur hexanucléaire en solution ont été effectués avec les acides carboxyliques suivants (nous les repèrerons par leur abréviation) :

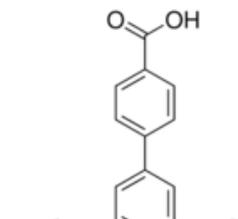
Acide téréphtalique
(acide benzène-1,4-dicarboxylique), H₂bdc



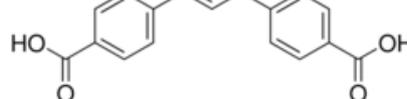
Acide 4,4'-biphényldicarboxylique, H₂bpdc



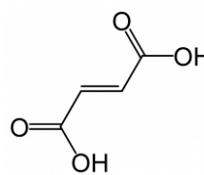
Acide trimésique
(acide 1,3,5-benzènetricarboxylique), H₃btc



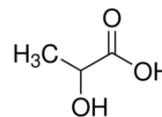
Acide 1, 3, 5-Tris(4-carboxyphényl)benzene,
H₃btb



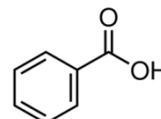
Acide fumarique
(acide butène-1,4-dicarboxylique), H₂fum



Acide lactique, Hlac



Acide benzoïque, Hbza



Ces différents ligands ont été testés en synthèse directe, c'est-à-dire par simple mélange de deux solutions. Nous nous sommes limités à deux solvants pour solubiliser les ligands carboxyliques : le DMF et l'éthylène glycol.

Dans le DMF, les acides carboxyliques sont solubles mais peuvent se déprotoner sous l'effet de l'hydrolyse du solvant engendrée par les traces d'eau lors du chauffage.

Dans EG, la plupart des ligands sont insolubles, nous avons donc travaillé avec leur forme déprotonné en ajoutant quelques μL de triméthylamine (Et_3N) à la solution initiale. Le pK_a de l'acide donne un ordre d'idée de la quantité de base à ajouter. Cependant, afin d'éviter l'hydrolyse du complexe, nous nous sommes limités à des valeurs de pH_{na} inférieures à 7.5. Lorsque c'était possible, le sel de sodium du ligand correspond a également été testé.

La mise en présence des réactifs est réalisée sous agitation mais aussi par diffusion lente de la solution de ligands dans la solution de précurseurs. Dans ce dernier cas, la solution de ligand est ajoutée à la solution de précurseurs avec précaution au goutte à goutte afin de former deux strates. Les synthèses ont été réalisées à l'ambiante et à 100°C . Différentes stœchiométries « hexanucléaire – ligand » ont été envisagées en privilégiant celles qui favorisaient l'électro-neutralité. Une étude plus approfondie a été effectuée avec l'acide téréphtalique, car un système à base de complexes hexanucléaires a déjà été isolé avec ce ligand (chapitre 5).

Milieu EG : EG

Pour les acides carboxyliques H_2bpdc , H_3btc , H_3btb , H_2fum et Hlac les premiers essais effectués en milieu éthylène glycol (avec ajout de base) sous agitation aboutissent à des poudres de faible granulométrie et de pauvre cristallinité. Les composés sont quasiment amorphes, leurs diagrammes de diffraction présentent des halos de diffusion à bas angles. En conditions statiques, nous n'avons obtenus que des poudres microcristallines de cristallinité médiocre. Les structurales cristallines de ces composés sont déjà connues et publiées⁹⁻¹², elle correspond à la même phase que si la source de terre rare était un sel usuel.

Pour le ligand H_2bdc , les synthèses, effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, aboutissent à la précipitation d'une poudre microcristalline. L'évaporation du filtrat à 60°C ne permet malheureusement pas l'obtention de mono-cristaux. Les conditions de synthèse optimisées et la caractérisation est présentée en section 7.2. $\{\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{EG})_2\}_\infty$.

Le ligand bza étant soluble dans EG, aucun ajout de base n'a été réalisé, la mise en présence des espèces hexanucléaires et du ligand mène à l'apparition de cristaux de taille et de qualité suffisantes pour permettre de déterminer la structure du composé. Les conditions de synthèse optimisées et la caractérisation est présentée en section 7.3. $\{\text{Ln}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_\infty$.

Pour ces deux phases, le cœur hexanucléaire n'est pas conservé.

Milieu EG : DMF

Les synthèses en milieu EG-DMF n'ont été effectuées que pour les ligands H₂bdc, H₃btb et H₂bpdc. Elles montrent des résultats surprenants à température ambiante comme à 100°C. Dès l'ajout de la première goutte de la solution de DMF contenant l'acide carboxylique, nous observons la formation d'un précipité floconneux. Pour Ln = Tb, ce précipité est fortement luminescent sous lampe UV. Il semble donc que le ligand soit coordonné aux terres rares pourtant pour rappel, aucun ajout de base n'a été réalisé. Afin de vérifier la coordination du ligand aux terres rares, les poudres sont filtrées et analysées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction sont de qualité médiocre, les raies de diffraction sont très larges. Les précipités obtenus avec les ligands H₃btb¹¹ et H₂bpdc¹³ sont isostructuraux aux composés mono-métalliques déjà connus. Pour le ligand H₂bdc, la poudre est biphasée mais aucune des deux phases ne peut être identifiée. Nous avons réussi à obtenir des cristaux de l'une d'entre elles. La cristallogénèse et la structure cristalline de cette phase est décrite en section 7.3.1.1.

La déprotonation spontanée de l'acide carboxylique au contact de la solution de précurseurs est particulièrement intrigante. Il semble qu'elle soit activée par la dissociation du complexe hexanucléaire en solution. Cette observation sera discutée en section 7.5.

Les paragraphes suivants décrivent des systèmes qui n'ont jusque là jamais été caractérisés structuralement ou physiquement. Le Tableau 31 résume les conditions de synthèses systématiques exploitées lors des essais.

			Hbza	H ₂ bdc	H ₂ bpdc	H ₃ btc	H ₃ btb	H ₂ fum	Hlac
EG : EG	25°C	Agitation	2	X	X	X	X	X	X
		Diffusion	2	1*	O	O	O	O	O
	100°C	Agitation	2	X	X	X	X	X	X
		Diffusion	2	1*	-	-	-	-	O
EG : DMF	25°C	Agitation	-	X	X	X	O	X	X
		Diffusion	-	3	O	-	-	-	-
	100°C	Agitation	-	X	X	-	X	-	-
		Diffusion	-	-	O	-	-	-	-

Tableau 31 : Récapitulatif des conditions de synthèses envisagées pour l'assemblage modulaire des entités hexanucléaires.* : ajout de base Et₃N, **X** : phase amorphe, **O** : phase connue, **1** : {Ln₂(BDC)₃(EG)₂}_∞, **2** : {Ln(BZA)₃(EG)}_∞, **3** : {[Ln(BDC)_{1.5}(H₂O)](DMF)(H₂O)}_∞.

7.2. $\{Ln_2(bdc)_3(EG)_2\}_\infty$

7.2.1.1. Synthèse

A 90°C, 10mL d'une solution saturée en complexes hexanucléaires (0.3 mmol, Ln = Eu, Tb, Dy, Er et Y) dans EG est recouverte par 10 mL d'une solution d'acide téréphtalique (50 mg, 0.3 mmol) dans l'éthylène glycol en présence de base Et₃N (390 µL, pH 7.5). Le mélange est biphasé si l'ajout de la solution de ligand est effectué lentement avec assez de précaution. Une poudre microcristalline cristallise à l'interface en quelques jours. Le précipité est filtré et rincé à l'éthanol.

Malgré de nombreux essais (en conditions classiques prolongées ou solvothermales), aucun cristal n'a malheureusement pu être isolé ; la formule chimique du composé est proposée sur la base de son analyse thermique.

7.2.1.2. Analyses thermiques

Les analyses thermiques du dérivé au Dy³⁺ montrent que cette famille de composés admet une stabilité thermique remarquable jusqu'à 600°C (Figure 116). La décomposition thermique mène à l'oxyde Dy₂O₃. Sur la base de la masse molaire de l'oxyde, nous estimons la masse molaire du composé à 932.5 g.mol⁻¹ (w% th : 60.4%, exp : 59.5%).

Cette masse molaire correspond à une formule chimique Dy₂(bdc)₃(EG)₂. Cette hypothèse est corroborée par la présence d'un premier accident thermique autour de 200°C correspondant à la perte de deux molécules d'éthylène glycol (w% th : 13.2%, exp : 13.8%). Nous attribuons la variation du signal de masse (w% exp : 5%) entre 30 et 50°C à une perte de solvant de mouillage (EtOH).

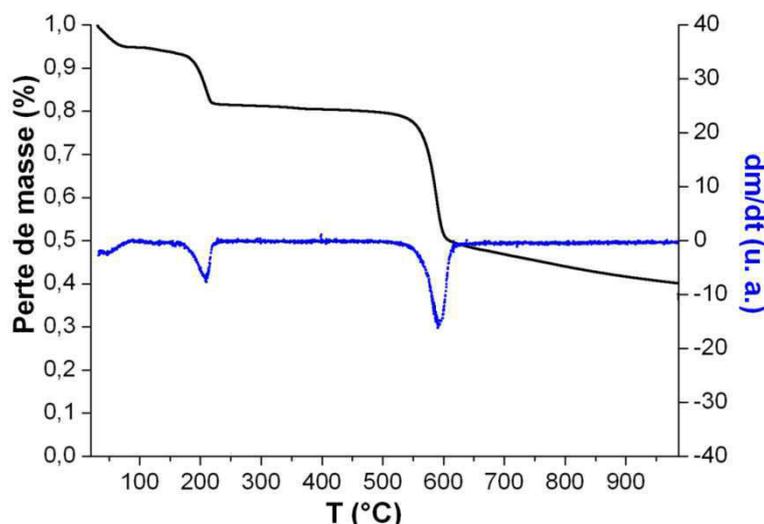


Figure 116 : Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du composé $\{Dy_2(bdc)_3(EG)_2\}_\infty$. Le signal TD en pointillé bleu correspond à la dérivée du signal de masse.

7.2.1.3. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction du dérivé pour Ln = Eu est présenté en Figure 117. Une indexation par la méthode N-Treor¹⁴ indique que le composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (No. 2) avec les paramètres de maille suivants : $a = 10.0711 \text{ \AA}$, $b = 10.0785 \text{ \AA}$, $c = 5.2167 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.548^\circ$, $\beta = 95.240^\circ$, $\gamma = 69.186^\circ$ et $V = 491.71 \text{ \AA}^3$. La qualité du diagramme de diffraction ne permet pas d'obtenir de modèle structural (logiciel EXPO2013¹⁴) ni de résoudre la structure cristalline par recuit simulé (logiciel FOX¹⁵).

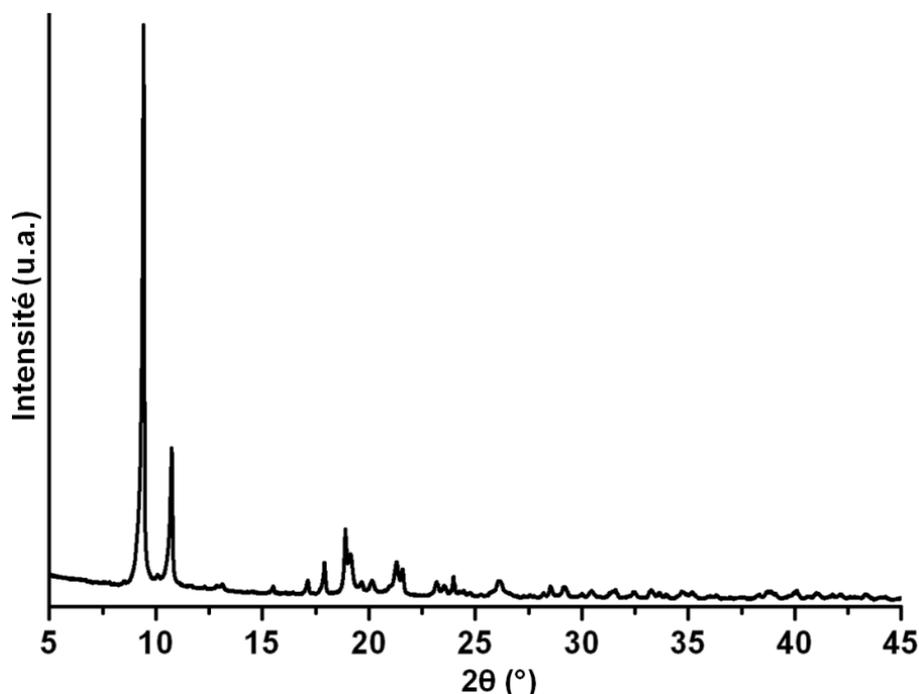


Figure 117 : Diffractogramme du composé $\{\text{Dy}_2(\text{bdc})_3(\text{EG})_2\}_\infty$.

Toutefois, sur la base des analyses thermiques et de la littérature existante, nous souhaitons proposer un modèle structural. De nombreux polymères de coordination impliquent les ions terres rares et l'anion téréphtalate. Parmi ces composés, on dénombre une douzaine de phases avec un nombre variable de molécules d'eau de coordination et de cristallisation^{16, 17}. La phase thermodynamiquement la plus stable correspond au composé tridimensionnel $\{\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ qui cristallise dans le même groupe d'espace avec des paramètres et un volume de maille proches¹⁸ de ceux de la phase $\{\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{EG})_2\}_\infty$. La Figure 118 représente l'unité asymétrique de la phase $\{\text{Ln}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4\}_\infty$ pour Ln = Tb.

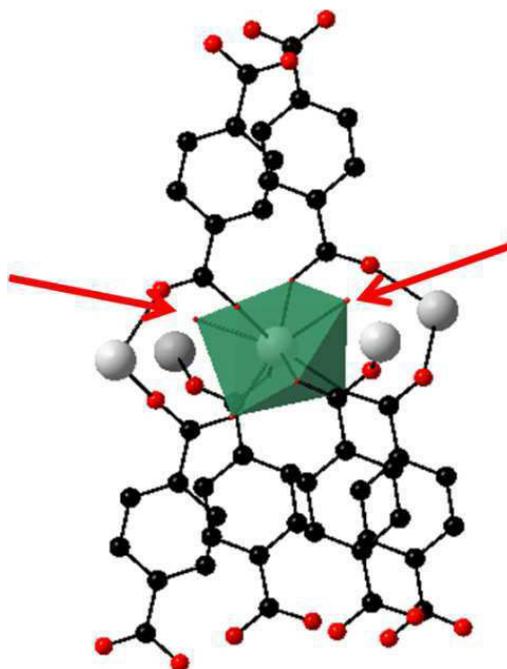


Figure 118 : Unité asymétrique dans le composé $\{Tb_2(bdc)_3(H_2O)_4\}_\infty$. Les flèches rouges indiquent les molécules d'eau de coordination.

La sphère de coordination de l'ion terre rare comporte 7 O^{2-} qui proviennent de 5 ligands différents, 2 molécules d'eau viennent compléter la sphère. Il est possible d'imaginer que ces deux molécules soient substituées par une molécule de glycol dans la structure cristalline du composé $\{Ln_2(bdc)_3(EG)_2\}_\infty$. Ce n'est qu'une supposition mais il est raisonnable de penser que cette molécule de glycol coordine la terre rare en mode bidentate. La sphère de coordination s'en trouverait remarquablement modifiée, modifiant ainsi la globalité de la structure connue et cela expliquerait que la structure soit proche mais différente. Bien entendu, il serait intéressant de vérifier ces hypothèses par l'obtention d'un mono-cristal.

Si le modèle que nous imaginons est correct, ce polymère de coordination est loin de présenter une nano-porosité ; la structure est compacte. Cette phase est potentiellement intéressante pour des applications en luminescence, car les polymères de coordination issus de l'association du ligand téréphtalate et des terres rares montrent des propriétés de luminescence remarquables¹⁹. La luminescence de cette famille de composés sera prochainement étudiée au laboratoire.

7.3. $\{Ln(bza)_3(EG)\}_\infty$

7.3.1.1. Synthèse

Une solution saturée en complexes hexanucléaires (10 mL, 0.3 mmol, Ln = Dy, Yb) dans EG est mélangée avec 10 mL d'une solution saturée d'acide benzoïque (Hbza) dans EG. Le mélange est chauffé sous agitation à 50°C pendant 2h. Pendant le chauffage,

une poudre microcristalline du composé $\{\text{Ln}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ précipite. Le filtrat est soumis à une évaporation isothermale à 60°C pendant quelques semaines pour donner des cristaux de très bonne qualité.

Les diagrammes de diffraction par la poudre des composés $\{\text{Ln}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ sont présentés en Figure 119.

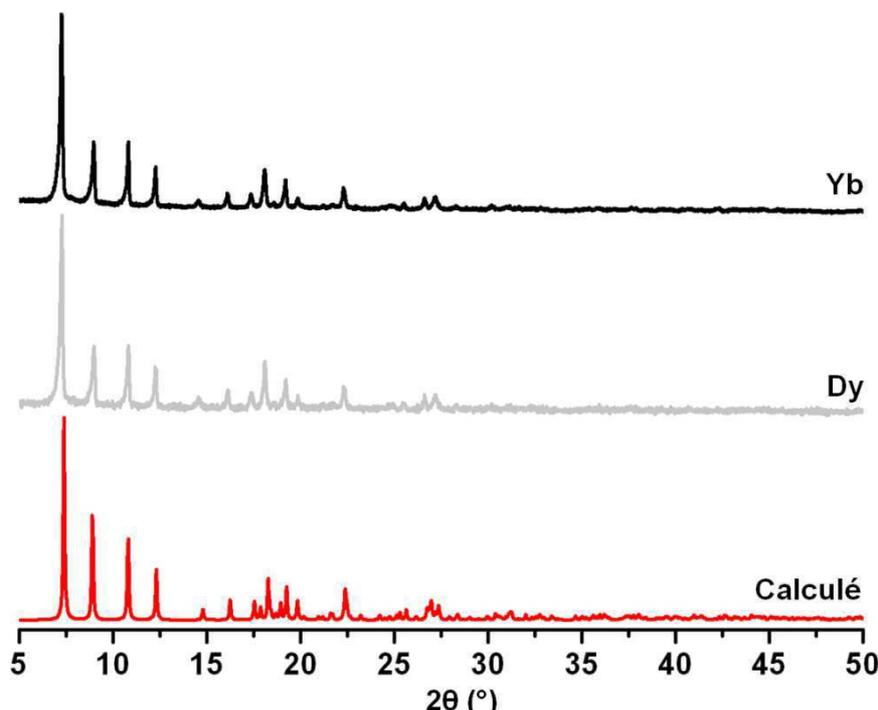


Figure 119 : Diagramme de diffraction des rayons X des composés $\{\text{Ln}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$, simulé à partir du fichier structural pour Ln = Dy, et expérimentaux pour Ln = Dy et Yb.

7.3.1.2. Structure cristalline

La diffraction des rayons X par le monocristal révèle que cette famille de composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (No. 2). Les principaux paramètres structuraux sont présentés dans le Tableau 32.

La structure cristalline de ces composés, peut être décrite à l'aide de chaînes moléculaires d'ions Ln^{3+} en coordination 8. L'unité asymétrique contient un seul atome de terre rare indépendant. Cet atome est coordiné par 2 atomes d'oxygènes provenant d'une molécule d'éthylène glycol en mode bidentate et par 6 atomes d'oxygènes provenant de pinces carboxylates. L'une d'entre elles est bidente, les quatre autres sont pontantes entre les ions Ln^{3+} (Figure 120). L'analyse du polyèdre de coordination par le logiciel Shape²⁰ montre que ce dernier est très déformé quelque soit le groupe de symétrie considéré. Le centre d'inversion situé entre deux lanthanides consécutifs génère la chaîne moléculaire. La direction Ln-Ln est quasi-parallèle à l'axe \vec{a} . Les terres rares sont séparés de 4.83(1) Å et

4.86(2) Å. Les chaînes peuvent être considérées comme isolées les unes des autres : la plus courte distance interchaîne entre ions terres rares est de 10.09 Å.

	Dy	Yb
Mol formula	C ₂₃ H ₂₁ Dy ₁ O ₈	C ₂₃ H ₂₁ Yb ₁ O ₈
M (g.mol ⁻¹)	587.5	598.44
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)
a(Å)	9.6458(2)	9.5847(4)
b(Å)	10.0989(3)	9.9562(5)
c(Å)	12.4871(4)	12.4357(7)
α(°)	95.43(0)	94.801(2)
β(°)	104.58(1)	104.980(2)
γ(°)	97.27(4)	97.372(2)
V(Å ³)	1157.65 (6)	1128.41(10)
Z	2	2
T(K)	150(2)	150(2)
2θ range	4.06-54.90	1.708-27.548
Reflections collected	15495	9323
Independant reflections	5308	5156
Observed reflections	4665	4197
Parameters	295	291
R _{int} /R ₁ /ωR ²	0.0582/0.0377/0.1129	0.0563/0.0408/0.1193
Goof	0.989	1.012

Tableau 32 : Principaux paramètres cristallographiques des composés {Ln(bza)₃(EG)}_n.

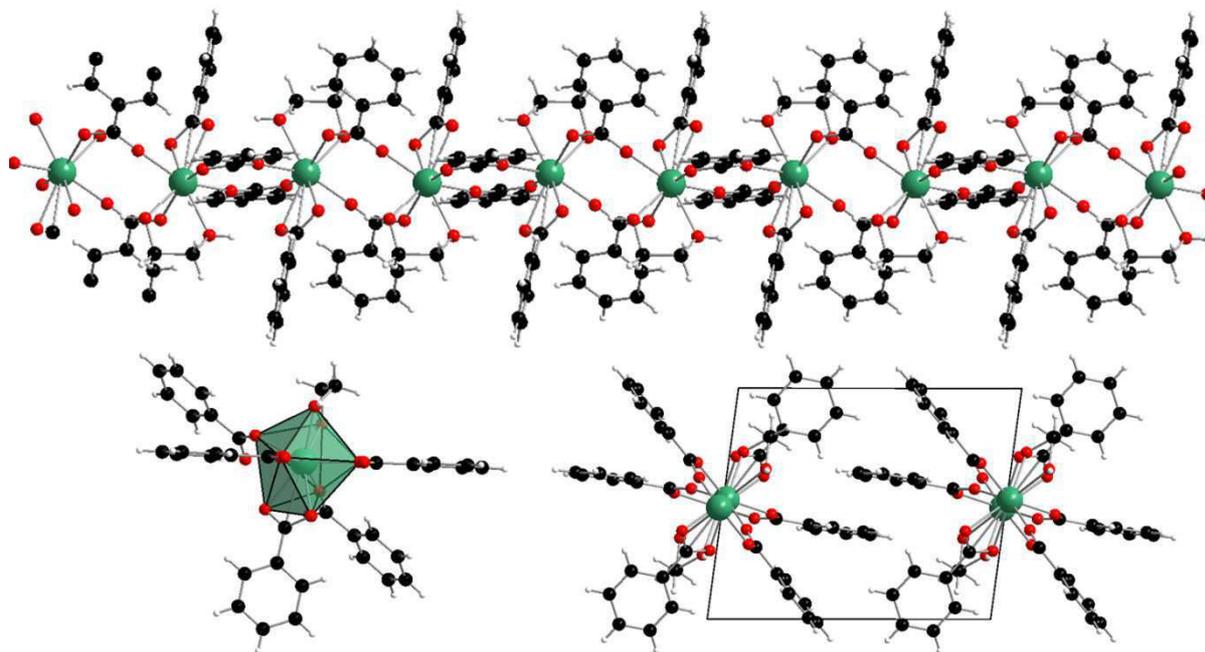


Figure 120 : Représentation des chaînes moléculaires selon la direction [100] (*haut*), le long de l'axe d'une chaîne (*en bas à droite*) et polyèdre de coordination des ions terres rares (*en bas à gauche*).

7.3.1.3. Propriétés magnétiques

Ce type de composé est intéressant pour des études de magnétisme dynamique. En effet, les chaînes moléculaires peuvent être vues comme l'assemblage de sous-unités qui

interagissent entre elles de façon plus ou moins décorrélée^{21, 22}. Toutefois, les mécanismes qui gouvernent les interactions magnétiques dans ce type de système sont complexes à caractériser.

L'étude du magnétisme a été réalisée conjointement par le Dr. K Bernot (maître de conférences au laboratoire) et le Dr. Boris Le Guennic (chargé de recherche, CTI, UMR 6226 Rennes 1). Cette étude a montré que le dérivé à base d'ions Dy^{3+} est une chaîne aimant qui affiche une relaxation magnétique lente. La combinaison de mesures magnétiques réalisées sur monocristal en rotation et de simulations *ab-initio* a permis de déterminer l'orientation privilégiée de l'axe d'anisotropie (Figure 121). L'orientation de l'axe ne dépend ni de la symétrie du polyèdre de coordination, ni de la direction de la chaîne mais plutôt de l'environnement électrostatique de chaque ion magnétique. Ces travaux ont été valorisés au travers d'une publication²³ (voir annexes). Notre contribution majeure dans ce projet a été la synthèse des composés pulvérulents et surtout la cristallogénèse des monocristaux permettant les mesures en rotation.

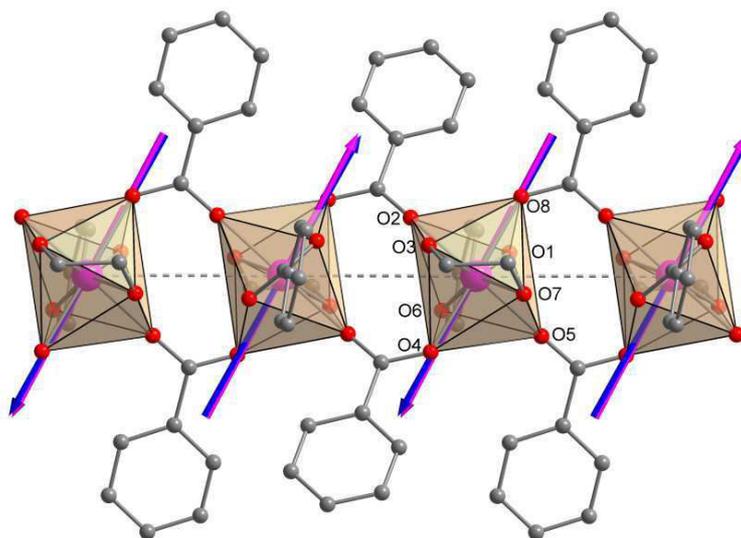


Figure 121 : Représentation de l'axe d'anisotropie expérimental (rose) et théorique (bleu) dans la chaîne moléculaire $\{Dy(bza)_3(EG)\}_n$.

Les propriétés de luminescence de ce composé n'ont pas encore étudiées. Pourtant, le ligand benzoate montre une sensibilisation efficace de la luminescence des terres rares²⁴. Cette étude pourrait se révéler particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude consacrée aux complexes hexanucléaires car elle permettrait d'établir l'effet de l'éthylène glycol dans la sphère de coordination de la terre rare sur les propriétés de luminescence. Les propriétés de luminescence seront donc étudiées par la suite au laboratoire.

Nous avons vérifié la synthèse de ce composé était simplifiable en évitant les étapes de préparation préalables du complexe hexanucléaire. Un mode opératoire à partir de

chlorures de terres rares a été mis au point : 1.5 mmol (216 mg) de benzoate de sodium dissous dans 5 mL d'un mélange EG/H₂O (4:1) sont ajoutés sous agitation à une solution de chlorures de terres rares (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Yb et Y) dans EG (5 mL, 0.5 mmol, ~170mg selon la terre rare). Le précipité est filtré et séché à l'air libre. Le lavage à l'éthanol ou l'eau entraîne un réarrangement structural réversible lié, d'après les résultats préliminaires, à la solvataion de la terre rare dans le solide cristallisé.

7.4. {[Tb(bdc)_{1.5}(H₂O)](DMF)(H₂O)}_∞

7.4.1.1. Synthèse

La poudre microcristalline de cette phase est obtenue par diffusion lente (en tube en H) pendant 8 semaines d'une solution diluée de complexes hexanucléaire de terbium dans EG (20 mL, 0.1 mmol) et d'un solution d'acide téréphtalique dans du DMF (20 mL, 0.6 mmol). L'interface entre les deux solvants est assurée par une solution tampon EG-DMF (50 : 50).

La poudre ainsi que la solution sont laissés à l'air libre dans un bécher à 25°C. Après 3 mois, des cristaux de bonne qualité sont présents au fond du bécher.

7.4.1.2. Structure cristalline

La diffraction des rayons X par le monocristal révèle que cette famille de composé cristallise dans le groupe d'espace C 1 2/c 1 (No. 15). Les principaux paramètres structuraux sont présentés dans le Tableau 33.

La structure cristalline de ce polymère de coordination peut être décrite comme une structure tridimensionnelle à charpente ouverte avec des canaux triangulaire de section 74.5 Å² selon la direction [001] (Figure 122). Les pores contiennent une molécule d'eau et une molécule de DMF désordonnée. La charpente est constituée par l'assemblage de chaînes inorganiques de polyèdres TbO₈ (Figure 122). Deux oxygènes proviennent d'un ligand bidente, quatre autres appartiennent à des ligands pontant les métaux voisins dans la chaîne, enfin les deux derniers appartiennent à des molécules d'eau coordonnées (Figure 122).

$\{[\text{Tb}(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$	
Mol formula	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_1\text{Tb}_1\text{O}_{10}$
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	519.14
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{C} 1 2/c 1$ (N°15)
a(Å)	23.7540 (1)
b(Å)	10.5390 (4)
c(Å)	19.7580 (3)
β (°)	125.8100 (1)
V(Å ³)	4011.25 (4)
Z	8
T(K)	293 (2)
2 θ range	3.636-36.995
Reflections collected	35630
Independent reflections	10149
Observed reflections	7019
Parameters	306
$R_{\text{int}}/R_1/\omega R^2$	0.0743/0.0394/0.1044
Goof	1.043

Tableau 33 : Principaux paramètres cristallographiques du composé $\{[\text{Tb}(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$.

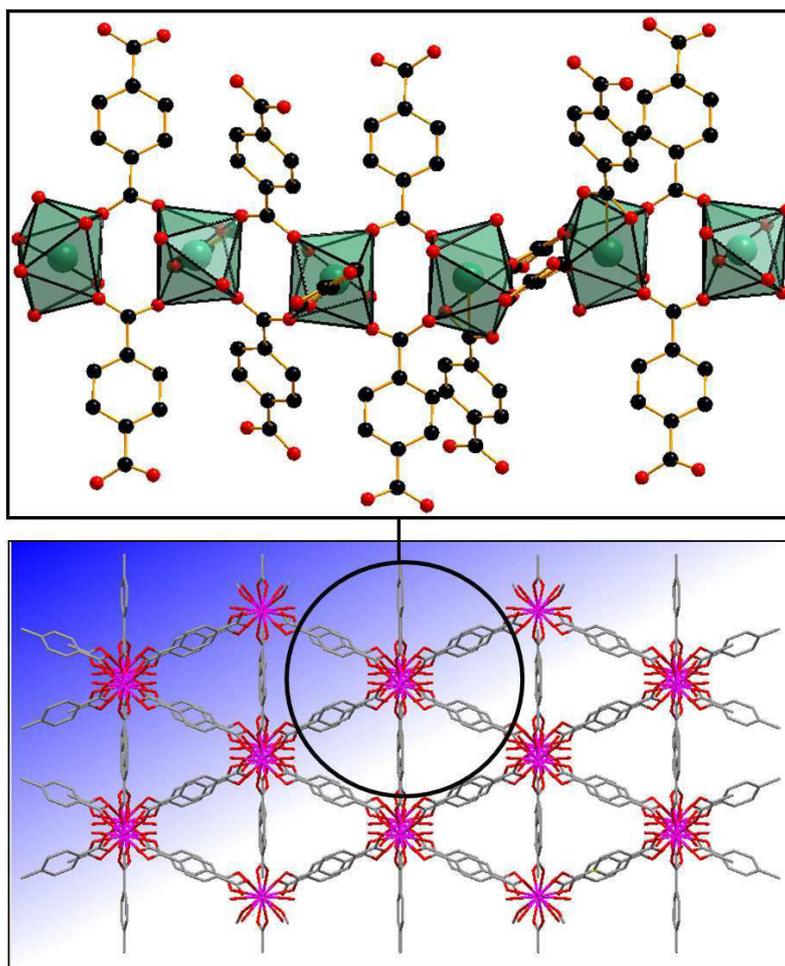


Figure 122 : En bas : vue en projection selon la direction [001] de la structure à charpente ouverte du composé $\{[\text{Tb}(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$. Les molécules de solvant désordonnées à l'intérieur des pores ont été omises pour plus de clarté. En haut : Représentation des chaînes inorganiques d'ions Tb^{3+} octacoordinés.

Dans l'axe des chaînes (direction [001]), l'angle formé entre les ligands adjacents est de 60.3° . Ces ligands assurent la structure tridimensionnelle du composé en connectant les chaînes inorganiques entre elles. Dans la chaîne, les ions terres rares montrent deux distances inhomogènes de 4.8449(3) et 5.1295(3) Å.

7.4.1.3. Luminescence

Le spectre d'émission du composé a été mesuré sur monocristal (Figure 123) sous excitation à 312 nm. Le spectre présente la luminescence typique des ions Tb^{3+} .

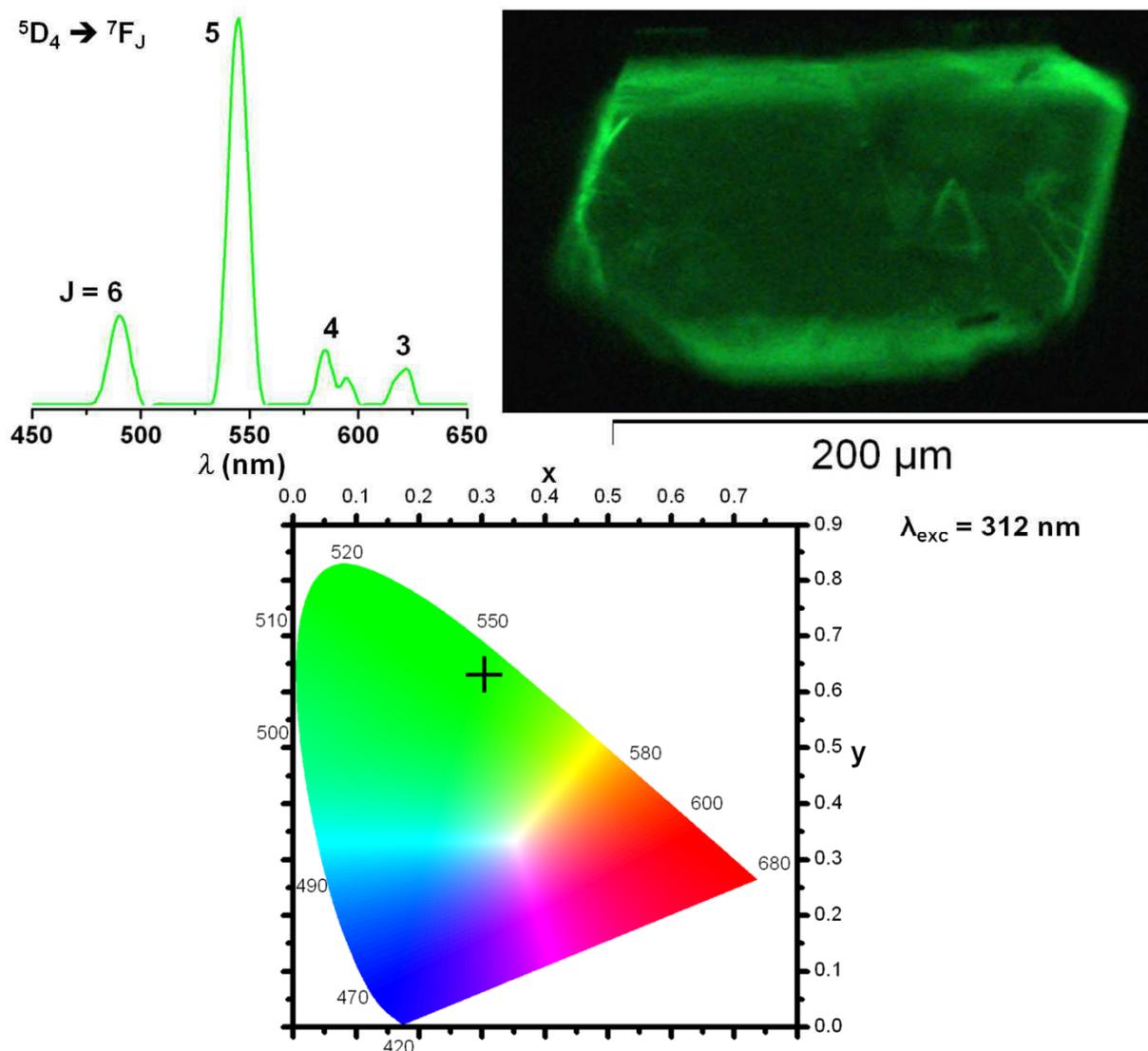


Figure 123 : Spectre d'émission du composé $\{[Tb(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ (en haut à gauche), photographie du cristal sous excitation à 312 nm (en haut à droite) et coordonnées colorimétriques correspondantes.

7.4.1.4. Porosité potentielle

Afin d'évaluer la porosité potentielle de cette structure, nous avons utilisé un logiciel développé au laboratoire^{16, 25} qui se base sur l'interaction entre une sphère test (une

molécule de gaz) et les pores de la structure. Cette interaction est modélisée par l'algorithme de Connolly²⁶. Cet algorithme est initialement conçu pour calculer la surface moléculaire accessible pour les solvants dans des protéines (Figure 124).

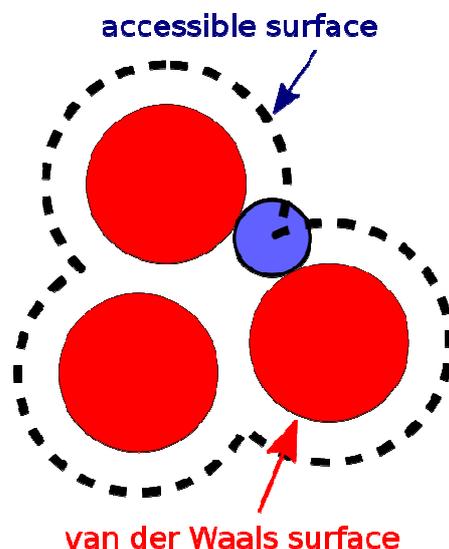


Figure 124 : Comparaison entre la surface accessible par une sphère test (bleu) et la surface de Van der Waals d'une molécule (rouge).

La simulation est réalisée à partir d'un modèle structural établi sur la base de la résolution structurale, les molécules de solvants désordonnées à l'intérieur des canaux poreux ayant été toutes supprimées. Le terme de porosité potentielle est important, en effet dans le cas de ce système où seule une faible quantité de monocristaux a pu être isolé, nous n'avons pu effectuer aucune analyse thermique ou structurale en température permettant de confirmer la stabilité de la structure en l'absence des molécules de solvants de cristallisation. Cependant, au vu de la structure tridimensionnelle caractéristique de notre composé et de la rigidité de ce type de système, l'hypothèse semble raisonnable.

Le rayon de la sphère test est variable et permet de modéliser l'interaction avec des gaz présentant différents rayons cinétiques (He, H₂, CO₂, Ar, N₂, CO, C₆H₆). Le fichier d'output obtenu par le biais de la simulation permet de tracer le profil global de la surface de Connolly²⁷ en fonction du rayon de la sphère test (Figure 125). Ici, nous présentons la surface spécifique accessible de notre système en fonction de quelques rayons cinétiques que nous avons sélectionné et qui correspondent aux valeurs tabulées pour des gaz existants²⁸ (Figure 125).

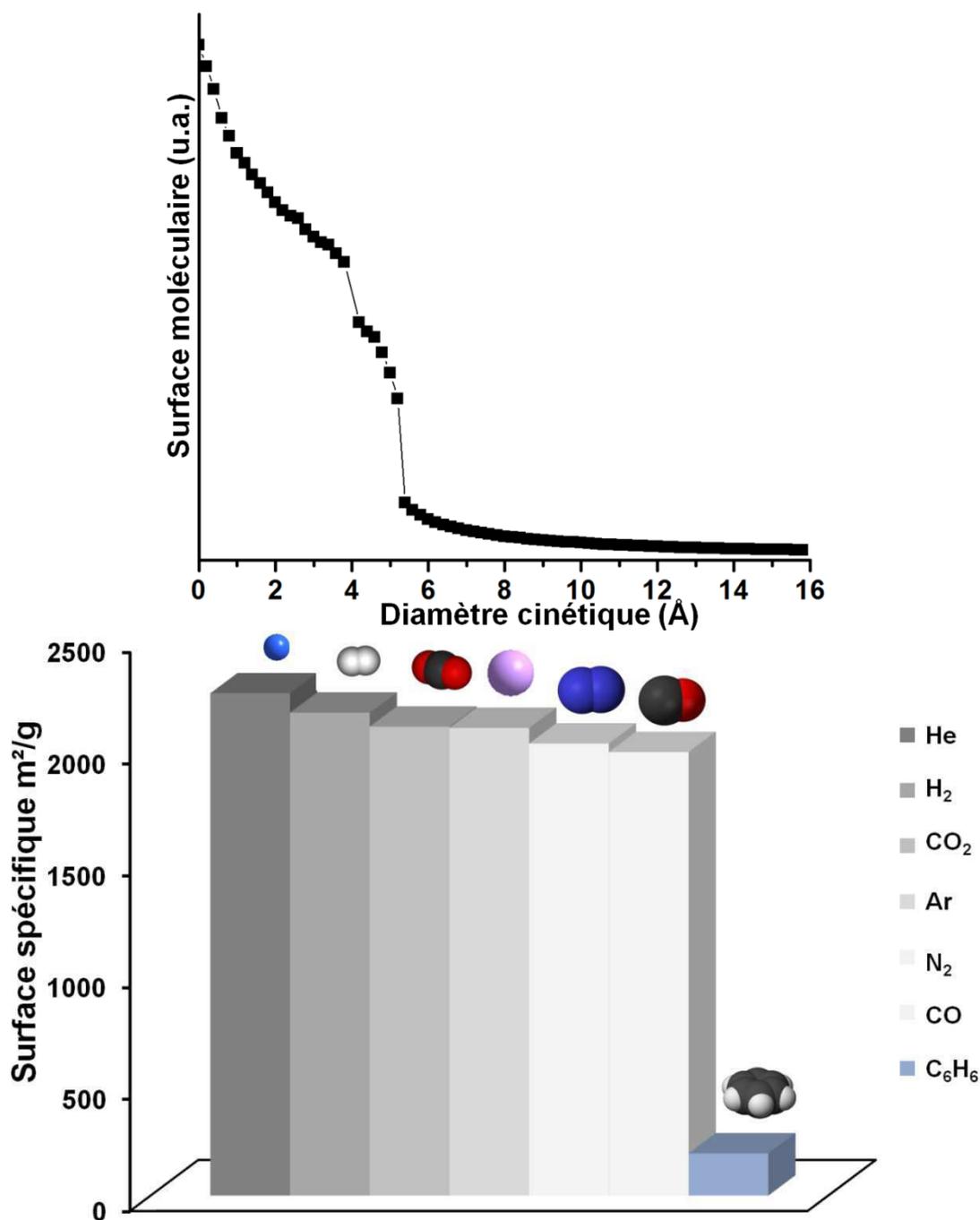


Figure 125 : En haut : profil de porosité calculé par algorithme de Connolly du composé $\{[\text{Tb}(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ en fonction du diamètre cinétique de la sphère test. En bas : Surface spécifique fonction des molécules de gaz sondes.

Il est intéressant de noter que des gaz présentant des diamètres cinétiques jusqu'à 3.76 Å peuvent pénétrer à l'intérieur des canaux. La faible surface spécifique calculée pour le benzène ($d \sim 5.85$ Å) indique la valeur limite des molécules acceptables par la structure.

Pour les gaz de diamètre cinétique inférieur à celui du monoxyde de carbone (3.76 Å), nous pouvons évaluer la valeur moyenne de la surface spécifique à $2102(9) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur se situe clairement dans la moyenne haute de la base de données bibliographiques^{11, 29-32} pour les polymères de coordination poreux à base de terres rares.

7.5. Rationalisation – Etude par luminescence

Les trois systèmes qui ont été présentés proviennent de la décomposition du complexe hexanucléaire lors des essais de réactivité avec les acides carboxyliques. Bien que ces systèmes soient potentiellement intéressants, cela va à l'encontre des objectifs que nous nous sommes fixés. Nous avons donc cherché à mieux comprendre le phénomène de dissociation du complexe.

Nous avons considéré le complexe $[\text{Eu}_5\text{Tb}_1]^{2+}$ solubilisé dans l'éthylène glycol. La proximité spatiale entre deux terres rares au sein du complexe impose, nous l'avons vu (chapitre 5), des transferts énergétiques efficaces du terbium vers l'euporium. Les complexes hétéro-hexanucléaires non fonctionnalisés, ne présentent pas de bande d'excitation due au ligand. L'excitation simultanée des deux terres rares est donc réalisée en choisissant une longueur d'onde adaptée, c'est-à-dire ou dans la gamme spectrale où les spectres d'excitation de l'ion Tb^{3+} et Eu^{3+} se superposent. La longueur d'onde que nous avons choisi, 379 nm, permet en effet d'exciter directement et conjointement les deux ions Tb^{3+} et Eu^{3+} . L'excitation à 379 nm du système hétéro-hexanucléaire permet d'observer la luminescence particulière (chapitre 6) et caractéristique du complexe hexanucléaire à base d'ions Eu^{3+} (Figure 126). Le spectre d'émission de l'hétéro-complexe est également caractérisé par une faible contribution des transitions de l'ion Tb^{3+} .

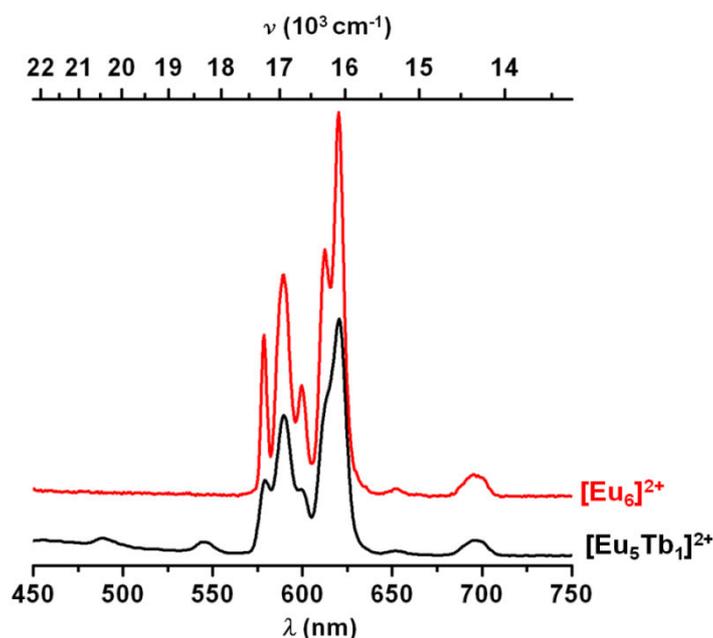


Figure 126 : Comparaison des spectres d'émission des complexes homo-hexanucléaire $[\text{Eu}_6]^{2+}$ et hétéro-hexanucléaire $[\text{Eu}_5\text{Tb}_1]^{2+}$, $\lambda_{\text{exc}} = 379 \text{ nm}$.

Afin d'étudier l'influence des pinces carboxyliques dans le milieu, une solution d'acide benzoïque dans EG est ajoutée à la solution d'hétéro-complexes. La solution reste limpide,

aucun solide ne précipite. La luminescence du mélange est suivie dans le temps, le spectre après 1h sous agitation est présenté en Figure 127.

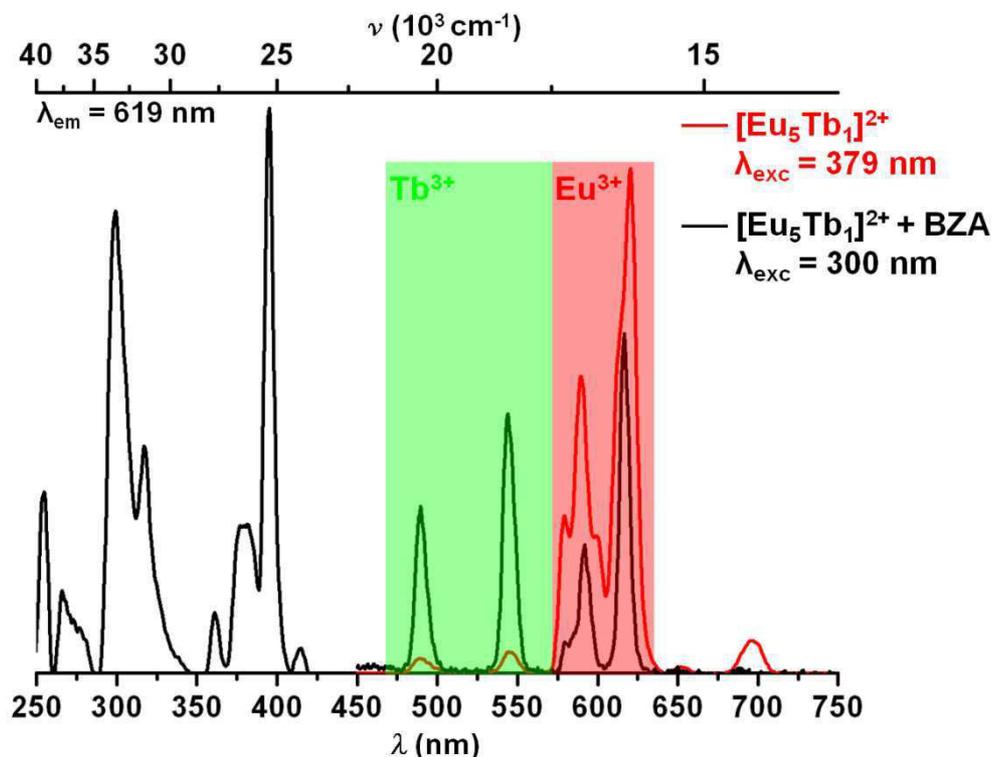


Figure 127 : Spectres d'excitation (et d'émission du complexe hétéro-hexanucléaire $[\text{Eu}_5\text{Tb}_1]^{2+}$ en solution dans EG et en présence du ligand H_2bza (noir). Le spectre d'émission du complexe seul dans EG (rouge) est là pour rappel. Les gammes spectrales d'émission des ions Tb^{3+} et Eu^{3+} sont indiquées en vert et rouge respectivement.

Le spectre d'excitation présente une bande d'excitation à 300 nm ($\lambda_{\text{em}} = 619$ nm) correspondant au ligand H_2bza . Le spectre d'émission pour $\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm, est bien différent de celui observé pour le complexe seul. L'éclatement caractéristique des transitions de l'ion Eu^{3+} pour le complexe en solution est totalement perdu, les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ avec $J = 1, 2$ présentent un profil fin et constitué d'une seule composante. De plus, les transitions ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ avec $J = 6, 5$ de l'ion Tb^{3+} gagnent nettement en intensité.

Nous interprétons ce résultat par la dissociation du complexe. La coordination du benzoate dans la sphère de coordination de l'ion Eu^{3+} pourrait imposer la modification de la forme du spectre même si le cœur hexanucléaire est conservé. Cette observation ne constitue donc pas une véritable démonstration de l'instabilité du cœur hexanucléaire. Cependant, le fait que les intensités relatives des transitions des ions Eu^{3+} et Tb^{3+} change, indique que le transfert énergétique entre ces terres rares devient inopérant. Pour rappel, l'efficacité de ce transfert est fonction de la distance entre les centres luminescents. Si le transfert est inefficace, les deux ions en interaction sont nécessairement situés à plus longue

distance que dans le cœur hexanucléaire, ce qui suggère fortement la dissociation du complexe.

En solution, la dissociation doit certainement mener à la formation de complexes oligomériques de type $[\text{Ln}(\text{bza})_3]_n$. Cette hypothèse est confirmée par la présence quelques jours plus tard de cristaux hétéro-nucléaires de la phase $\{\text{Ln}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_\infty$.

Le constat de la dégradation spontanée du complexe en solution en présence d'acide carboxylique protoné est flagrant. Nous supposons, que la déprotonation de ce type de molécules provient de la modification de l'équilibre auxquels sont soumises les entités hexanucléaires moléculaires qui agissent alors comme des bases faibles en solution. Il se peut que les groupements hydroxo qui coiffent les faces de l'octaèdre soient partiellement échangeables et suffisent à réagir avec les protons des fonctions acides pour former de l'eau. Il se forme alors une dissociation des complexes qui libèrent des ions terres rares en solution qui sont aussitôt coordonnés par les carboxylates. Cela permet également d'expliquer la pauvre cristallinité des composés formés par dégradation.

Dans ce chapitre, nous avons donc évalué la potentialité de l'éthylène glycol comme milieu réactionnel pour la synthèse de nouveaux matériaux élaborés à partir de précurseurs hexanucléaires. Dans un premier temps, nous avons essayé de substituer les nitrates du complexe par des contre-anions potentiellement plus favorables pour sa réactivité. Ces essais se sont révélés négatifs, soit aucune réaction n'a été observée (SO_4^{2-} , PF_6^- et BF_4^-), soit les contre-anions (SCN et hfac) se sont révélés trop agressifs et ont dégradés le complexe. Par la suite, les ligands donneurs d'électrons, typiquement des pyridines, ont été exploités. Malheureusement, la réactivité de ces espèces à l'égard du complexe hexanucléaire n'est pas suffisante. En considérant, que le caractère acide dur des terres rares était amoindri du fait de la taille et de la charge propre au complexe nous avons fait des essais avec des ligands mous soufrés. Les premiers tests se sont également révélés négatifs.

Nous nous sommes donc focalisés sur des ligands présentant une affinité plus forte avec les terres rares : les acides carboxyliques. De nombreuses conditions ont été testés, avec à chaque fois la même tendance observée : la dégradation de l'entité. Les synthèses qui ont été effectuées avec plusieurs ligands (H_2bdc , Hbza , H_2bpdc , H_3btc , H_3btb , H_2fum et Hlac) ont permis d'isoler trois systèmes intéressants pour l'étude ultérieure de leurs propriétés.

Un premier système $\{Ln_2(bdc)_3(EG)_2\}_\infty$ est apparenté à une famille de composés précédemment étudiée par l'équipe qui affiche des propriétés optiques exploitables dans l'industrie³³.

Un second système $\{Ln(bza)_3(EG)\}_n$ dont le dérivé au Dy^{3+} a fait l'objet de composé modèle pour une étude magnétique approfondie. Il s'agit d'une chaîne moléculaire construite par l'assemblage d'ions magnétiques qui présente une relaxation lente. La détermination de l'orientation privilégiée de l'axe d'anisotropie opérée par le biais d'une combinaison de mesures magnétiques sur monocristal en rotation et de simulations *ab-initio* a permis de démontrer que les propriétés magnétiques n'étaient pas gouvernées par la structure en chaîne mais par l'environnement électrostatique de chaque ion.

Enfin, un dernier système $\{[Ln(bdc)_{1.5}(H_2O)](DMF)(H_2O)\}_\infty$ a été isolé. Ce composé possède une structure tridimensionnelle à charpente ouverte. Le dérivé à base d'ions Tb^{3+} est luminescent dans le visible sous excitation à 312 nm. Les propriétés potentielles de porosité ont été estimées par le biais d'une simulation basé sur l'algorithme de Connolly. Ce composé présente des canaux poreux unidimensionnels qui peuvent accepter des molécules dont le diamètre cinétique est estimé à 3.65Å (typiquement CO). La surface spécifique moyenne est évaluée à 2102(9) m².g⁻¹.

Ces trois composés ont été synthétisés sans déprotonation préalable des acides carboxyliques, elle s'opère spontanément au moment du mélange des deux réactifs. Ce phénomène de déprotonation spontanée du ligand au contact de la solution de précurseurs hexanucléaires est confirmé par le suivi en luminescence de la réaction. Il semble que les entités hexanucléaires moléculaires soient soumises à un équilibre en solution, qui est modifié par la présence du ligand et engendre la dissociation des entités. Les ions terres rares libérés en solution sont ensuite coordonnés par les carboxylates.

A l'issu de ce chapitre, l'étude systématique en fonction de la nature du ligand n'a pas permis d'isoler de nouveaux systèmes comportant des complexes hexanucléaires comme centres métalliques.

Références

1. K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* eds K.A. Gschneidner, J. C. Bunzli, V. K. Pecharsky, Elsevier, 2005, pp. 107-272.
2. J. H. Forsberg, *Coordination Chemistry Reviews*, 1973, **10**, 195-226.
3. B. Du, E. A. Meyers and S. G. Shore, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**, 4639-4645.
4. D. W. Knoepfel, J. Liu, E. A. Meyers and S. G. Shore, *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 4828-4837.
5. J. Liu, E. A. Meyers and S. G. Shore, *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 5410-5411.
6. F. Thetiot, S. Triki, J. Sala-Pala and S. Golhen, *Inorganica Chimica Acta*, 2005, **358**, 3277-3282.
7. S. Triki, F. Thetiot, J.-R. Galan-Mascaros, J. S. Pala and K. R. Dunbar, *New Journal of Chemistry*, 2001, **25**, 954-958.
8. C. Baux, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Boubekour, R. Carlier, L. Sorace and A. Caneschi, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **344**, 114-119.
9. Y.-B. Wang, W.-J. Zhuang, L.-P. Jin and S.-Z. Lu, *Journal of Molecular Structure*, 2004, **705**, 21-27.
10. K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, Y. Song, Y. Huang, M. Yang, J. Jia, N. Guo and H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 3272-3279.
11. T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 12788-12789.
12. G. Zhang, G. Yang and J. S. Ma, *Crystal Growth & Design*, 2006, **6**, 933-939.
13. M. Fang, J.-J. Li, P.-F. Shi, B. Zhao and P. Cheng, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 6553-6563.
14. A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi and P.-E. Werner, *Journal of Applied Crystallography*, 2000, **33**, 1180-1186.
15. V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *Journal of Applied Crystallography*, 2002, **35**, 734-743.
16. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gerault, A. Deluzet and O. Guillou, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 5399-5406.
17. A. Deluzet, W. Maudez, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Crystal Growth & Design*, 2003, **3**, 475-479.
18. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 1651-1657.
19. V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Pollès, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J.-C. Bünzli, S. V. Eliseeva and O. Guillou, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 3464-3476.
20. M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *SHAPE v. 2.1 University of Barcelona*, 2010.
21. K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 7947-7956.
22. K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. b. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova and A. van der Lee, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 1619-1627.
23. J. Jung, F. L. Natur, O. Cador, F. Pointillart, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, T. Guizouarn, B. L. Guennic and K. Bernot, *Submitted to Chemical Sciences*, 2014.
24. M. L. P. Reddy and S. Sivakumar, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2663-2678.
25. <http://iscr-csm.insa-rennes.fr/porosite/>.
26. M. L. Connolly, *Science*, 1983, **221**, 709-713.
27. Y. Luo, G. Calvez, S. Freslon, C. Daiguebonne, T. Roisnel and O. Guillou, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, **368**, 170-178.
28. E. Albrecht, G. Baum, T. Bellunato, A. Bressan, S. Dalla Torre, C. D'Ambrosio, M. Davenport, M. Dragicevic, S. Duarte Pinto, P. Fauland, S. Ilie, G. Lenzen, P. Pagano, D. Piedigrossi, F. Tessarotto and O. Ullaland, *Nuclear Instruments and Methods in*

-
- Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2003, **510**, 262-272.
29. N. Kerbellec, C. Daiguebonne, K. Bernot, O. Guillou and X. Le Guillou, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451**, 377-383.
 30. L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori and K. Kaneko, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 3062-3067.
 31. T. K. Maji, G. Mostafa, H.-C. Chang and S. Kitagawa, *Chemical Communications*, 2005, 2436-2438.
 32. H. Li, W. Shi, K. Zhao, Z. Niu, H. Li and P. Cheng, *Chemistry – A European Journal*, 2013, **19**, 3358-3365.
 33. O. Guillou, C. Daiguebonne and N. Kerbellec, WO2008148792 A1, 2008.

Chapitre 8 : Nouveaux systèmes luminescents dans le visible et le proche infrarouge à base de complexes homo-hexanucléaires en milieu polyol.

Nous l'avons vu, la préparation de matériaux comportant des complexes hexanucléaires comme centres métalliques pose problème. L'espèce moléculaire en solution se révèle trop instable en l'état vis-à-vis de la réactivité des ligands envisagés. Toutefois, l'interaction entre les complexes hexanucléaires et les molécules de polyol a été mise en lumière de manière évidente.

En termes de luminescence, le système hexanucléaire-éthylène glycol est intéressant mais pas optimisé. En effet, l'origine de la luminescence dans ce système provient d'une excitation directe des terres rares. Le faible coefficient d'absorption des terres rares conduit à une luminance modérée. Pour le complexe hexanucléaire en solution dans EG, nous avons estimé le coefficient d'absorption molaire (520 nm) à $11.4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à partir du complexe à base d'erbium (voir annexes).

Pour garantir des propriétés de luminescence exploitables, l'association avec des ligands comportant des doublets électroniques délocalisés et un coefficient d'absorption molaire plus grand (typiquement $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est nécessaire. Dans le cas du complexe hexanucléaire, pour espérer une interaction suffisante, ces ligands doivent être fonctionnalisés par plusieurs fonctions alcool et un cycle aromatique pour assurer l'effet d'antenne. De nombreux composés de la classe des polyols satisfont ces conditions. Il nous a pourtant semblé judicieux de nous limiter aux dérivés aromatiques de l'éthylène glycol, ou apparentés, comme ligands fonctionnels puisque la preuve d'une interaction entre les complexes hexanucléaires et les molécules de glycol a été faite.

Les polyols qui ont été sélectionnés (Figure 128) présentent des avantages et des inconvénients. En sélectionnant ces cycles aromatiques fonctionnalisés, nous avons essayé de conserver au mieux la structure du glycol.

Le catéchol (ou 1,2-dihydroxybenzène) présente la structure la plus proche de la molécule d'éthylène glycol. Cependant, c'est une espèce réactive vis-à-vis du dioxygène qui s'oxyde en quelques minutes pour donner une semi-quinone ou une quinone^{1, 2}. Certains complexes avec les terres rares impliquant ce ligand ont pu être isolés sous forme de cristaux, mais ces cristaux sont très instables et nécessitent de nombreuses précautions quant à leur manipulation³.

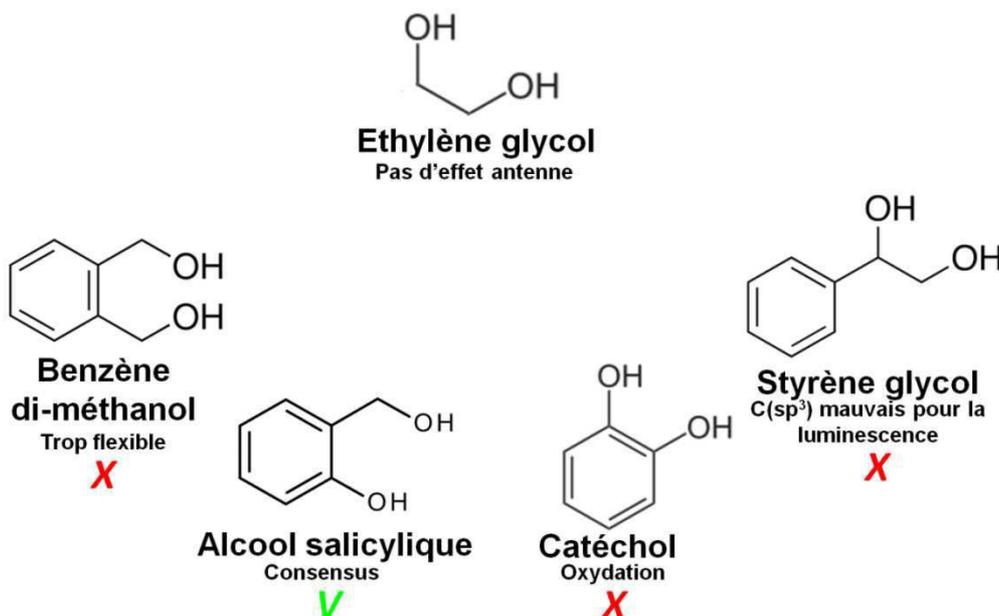


Figure 128 : Dérivés aromatiques ou apparentés de l'éthylène glycol envisagés pour améliorer les propriétés de luminescence du complexe hexanucléaire.

Le styrène glycol (ou 1-phényl-1,2-ethanediol) est le dérivé aromatique le plus proche de l'éthylène glycol. Le bras du groupement phényl est cependant caractérisé par un carbone d'hybridation sp^3 . Structuralement, ce ligand est bien adapté. Toutefois, il l'est moins si la propriété recherchée est la luminescence. L'hybridation du carbone de jonction instaure une rupture de la délocalisation électronique. Il est à craindre que la sensibilisation par le cycle aromatique soit modérée. Ce ligand a donc été écarté dans un premier temps.

Le ligand benzène di-méthanol présente deux bras hydroxo-benzyle. Comme pour le dernier cas, l'hybridation des carbones de jonction pose problème pour la délocalisation électronique. De plus, les premiers tests de réactivité effectués avec ce ligand ont montré l'absence de réaction avec les complexes hexanucléaires. Nous attribuons cette inertie à la flexibilité dynamique des deux bras alkyles qui ne permettrait pas de former une interaction suffisamment stable avec les terres rares. De plus, les fonctions OH sont séparées par 3 liaisons C-C au lieu d'une pour EG.

Enfin, l'alcool salicylique (qui sera symbolisé par 2-HBA ou HBA pour 2-hydroxybenzyl alcohol dans la suite du document) constitue un bon compromis. Les fonctions OH sont séparées par 2 liaisons C-C. Le groupement hydroxo en ortho du benzyle est suffisamment rigide pour espérer une interaction suffisante et une bonne délocalisation électronique. Nous avons donc privilégié ce ligand.

8.1. Fonctionnalisation

8.1.1. Synthèse

100 mg (0.05 mmol) d'une poudre microcristalline de complexes hexanucléaires $[\text{Ln}_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_8(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Yb et Y) sont suspendus dans une solution de 2-HBA dans l'éthanol séché (0.6M, 10 mL) sur tamis moléculaire. Cette suspension est portée à reflux pendant une heure. Pendant la réaction, le solide se solubilise lentement. Après refroidissement, la solution est filtrée pour éliminer le solide insoluble.

La solution limpide est évaporé par chauffage modéré (40-50°C) et le résidu est redissous dans l'éthanol. Le solide insoluble est une nouvelle fois filtré afin d'obtenir une solution jaune pâle limpide de complexes fonctionnalisés (symbolisé ci-après par $[\text{Ln}_6]^{2+}\text{-HBA}$).

Il est intéressant de noter que le solvant n'est pas limité à l'éthanol et peut être étendu au méthanol, au butan-2ol, et à l'acétonitrile. La concentration en ions Ln^{3+} a été estimée par précipitation de l'hydroxyde à pH 12. Le dosage mène à une solubilité des espèces hexanucléaires de 11.1(2) g.L⁻¹ (C ~ 0.006 M) pour Ln = Tb. Le complexe hexanucléaire est moins soluble qu'en milieu éthylène glycol pur. Il semble que la limite de solubilité du complexe puisse être modifiée en fonction de la concentration du polyol aromatique, mais nous n'avons pas effectué d'étude systématique permettant d'établir cette relation.

Il est également important de mentionner, même si nous ne les étudions pas ici, que les systèmes impliquant le styrène glycol et le catéchol peuvent être synthétisés de la même manière que celle précédemment décrite. Toutefois, les propriétés de luminescence de ces systèmes sont semble-t-il moins intéressantes.

8.1.2. Recristallisation

L'évaporation lente des solutions $[\text{Ln}_6]^{2+}\text{-HBA}$ pendant quelques jours laisse apparaître de petits cristaux du complexe hexanucléaire de terre rare correspondant.

Ces cristaux ne sont pas de taille suffisante pour être collés. Après broyage, la diffraction des rayons des rayons X par la poudre indique que la phase qui cristallise est la phase hexanucléaire 12 : 2 (Figure 129 e)). Si l'étape de lavage lors de la synthèse n'est pas effectuée, l'évaporation du solvant mène à la recristallisation du ligand et du précurseur hexanucléaire (Figure 129 c)).

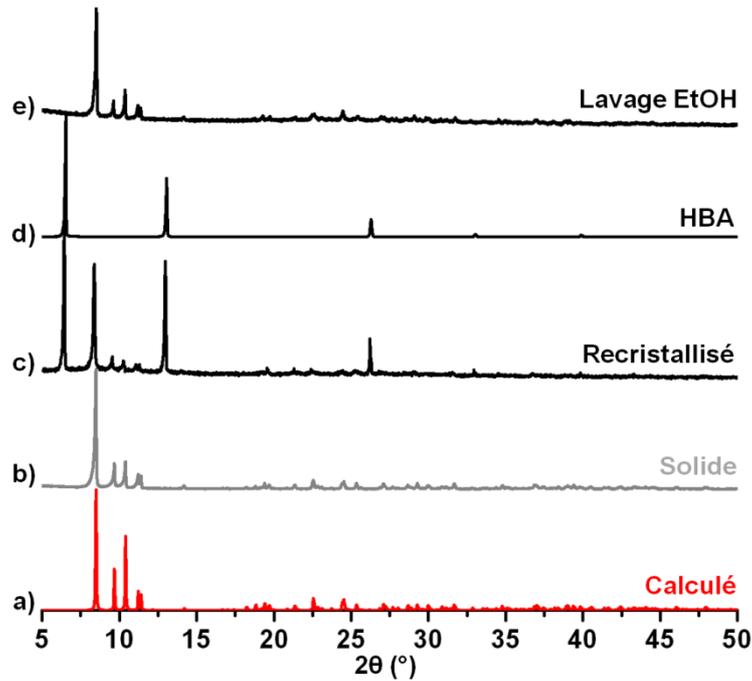


Figure 129 : Diagrammes de diffraction des rayons X du complexe $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ a) calculé b) expérimental c) recristallisé à partir d'une solution de HBA d) du ligand HBA et e) du complexe recristallisé après lavage à l'éthanol.

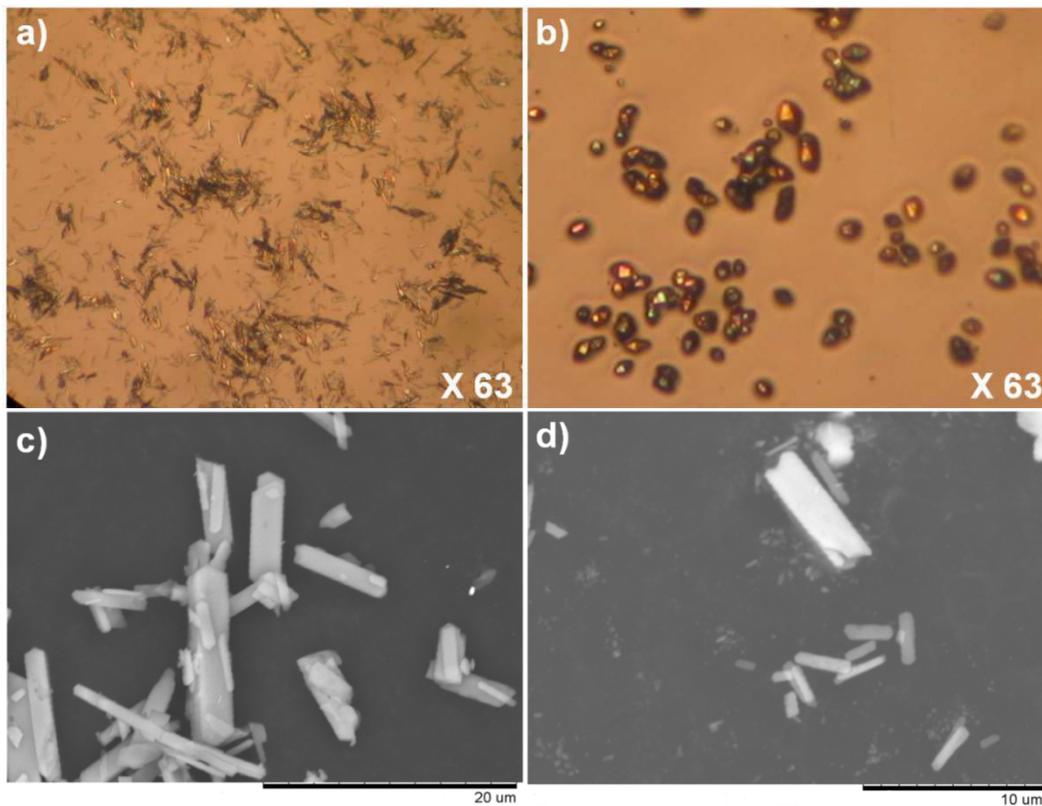


Figure 130 : Photographies des cristaux des complexes $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{12}(NO_3)_6].2NO_3.2H_2O$ après recristallisation et lavage à la loupe binoculaire pour a) $Ln = Y$, b) $Ln = Tb$. Clichés MEB du complexe c) avant et d) après recristallisation pour $Ln = Y$.

La Figure 130 présente la morphologie des cristaux obtenus observé par microscopie optique et électronique. Pour $Ln = Y$ (Figure 130 a) et d)), la morphologie des cristaux

(plaquette) est identique à celle du précurseur avant fonctionnalisation par HBA. Pour $L_n = Tb$, les cristaux présentent une morphologie polyédrique qui a été observée précédemment⁴⁻⁶ et qui est caractéristique de la phase 12 : 5. La recristallisation du complexe ne laisse planer aucun doute quant à la conservation du cœur polynucléaire lors de la fonctionnalisation en solution.

Comme nous l'avons précédemment observé pour le système hexanucléaire-éthylène glycol, l'interaction entre les deux entités n'est pas suffisante pour obtenir un nouvel empilement cristallin à l'issue de l'évaporation du solvant. Il semble que la sphère de coordination des terres rares engagée dans la formation du complexe hexanucléaire, qui est complétée par deux ions nitrates et deux molécules d'eau soit particulièrement stable à l'état solide. Cependant, le comportement du système en solution reste à être établi.

8.2. Caractérisations spectroscopiques

8.2.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge (Figure 131) des réactifs ont été mesurés avec un spectromètre Perkin-Elmer Paragon 1000 PC, en phase solide sous forme de pastilles de KBr à 1%. Les spectres des complexes fonctionnalisés $[Ln_6]^{2+}$ - HBA en été enregistrés en phase liquide dans l'éthanol.

Le spectre du complexe à l'état solide est déjà connu⁵ ; les raies les plus intenses correspondent aux déformations -OH et -NO₃. Les spectres des deux complexes fonctionnalisés ($L_n = Tb$ et Yb) présentent de nombreuses raies dans la région des elongations et déformations aromatiques et des chaînes alkyles (1600 à 700 cm⁻¹). Une bande très large et très intense dans les hautes énergies est facilement assignée à l'eau et aux groupements hydroxo coordonnés au complexe ainsi qu'aux fonctions alcools du ligand.

Nous avons surtout conduit cette analyse afin de s'assurer de la conservation de la structure des polyols. Le ligand HBA est susceptible de s'oxyder en aldéhyde correspondant en présence de métal⁷⁻⁹. Nous n'observons sur aucun des spectres une raie majeure indiquant la présence d'une liaison C=O.

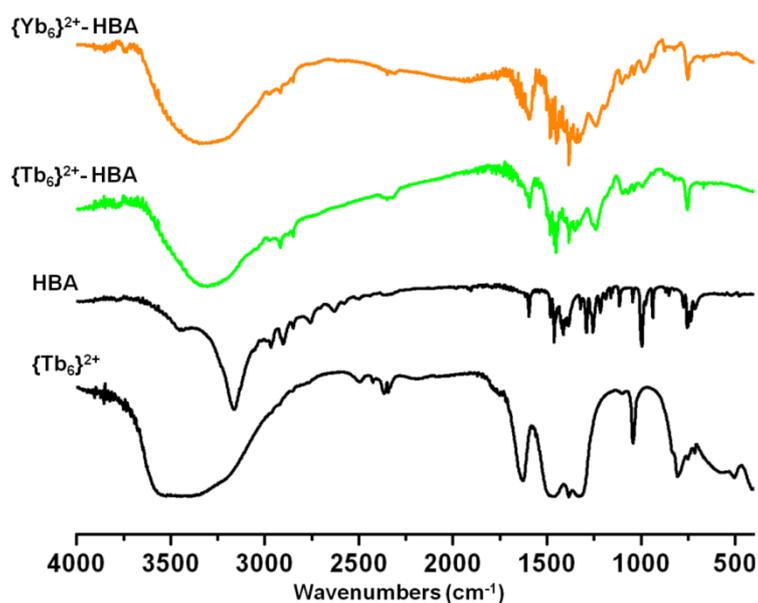


Figure 131 : Spectres infrarouge du complexe hexanucléaire pour Ln = Tb et du ligand HBA en phase solide (*noir*), des complexes hexanucléaires Ln = Tb (*vert*) et Yb (*orange*) dans l'éthanol en présence de HBA.

8.2.2. Absorption UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-Visible du ligand libre et des complexes fonctionnalisés (Ln = Tb et Yb) ont été mesurés en solution diluée dans l'éthanol (0.6 mM). Le ligand libre montre deux bandes d'absorption : une très large entre 250 et 300 nm et une plus fine centrée sur 230 nm. Après coordination des complexes, les raies subissent un léger décalage vers le rouge ; la raie entre 250 et 300 nm s'affine et les spectres présentent une nouvelle bande d'absorption beaucoup plus faible entre 350 et 400 nm.

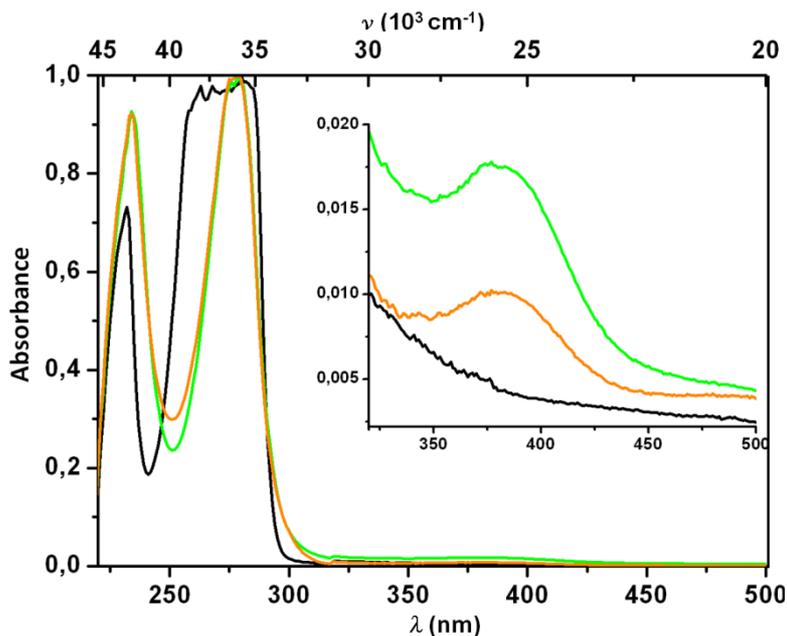


Figure 132 : Spectres d'absorption UV-Visible dans l'éthanol du ligand HBA (*noir*) des complexes hexanucléaires Ln = Tb (*vert*) et Yb (*orange*) dans EtOH en présence de HBA.

8.3. Spectroscopie RMN

8.3.1. RMN ^1H

Les spectres RMN ont été mesurés par Jean-Paul Guégan, ingénieur d'études dans l'équipe COS à l'ENSCR. Les mesures ont été réalisées dans le méthanol deutéré CD_3OD avec un spectromètre Bruker Avance III opérant à 400 MHz et équipé d'une sonde BBOF. La comparaison entre le spectre proton du ligand libre et celui du complexe diamagnétique fonctionnalisé ($\text{Ln} = \text{Y}$) est présentée en Figure 133. L'expérience étant réalisée dans le méthanol, les protons hydroxo ne sont pas observables.

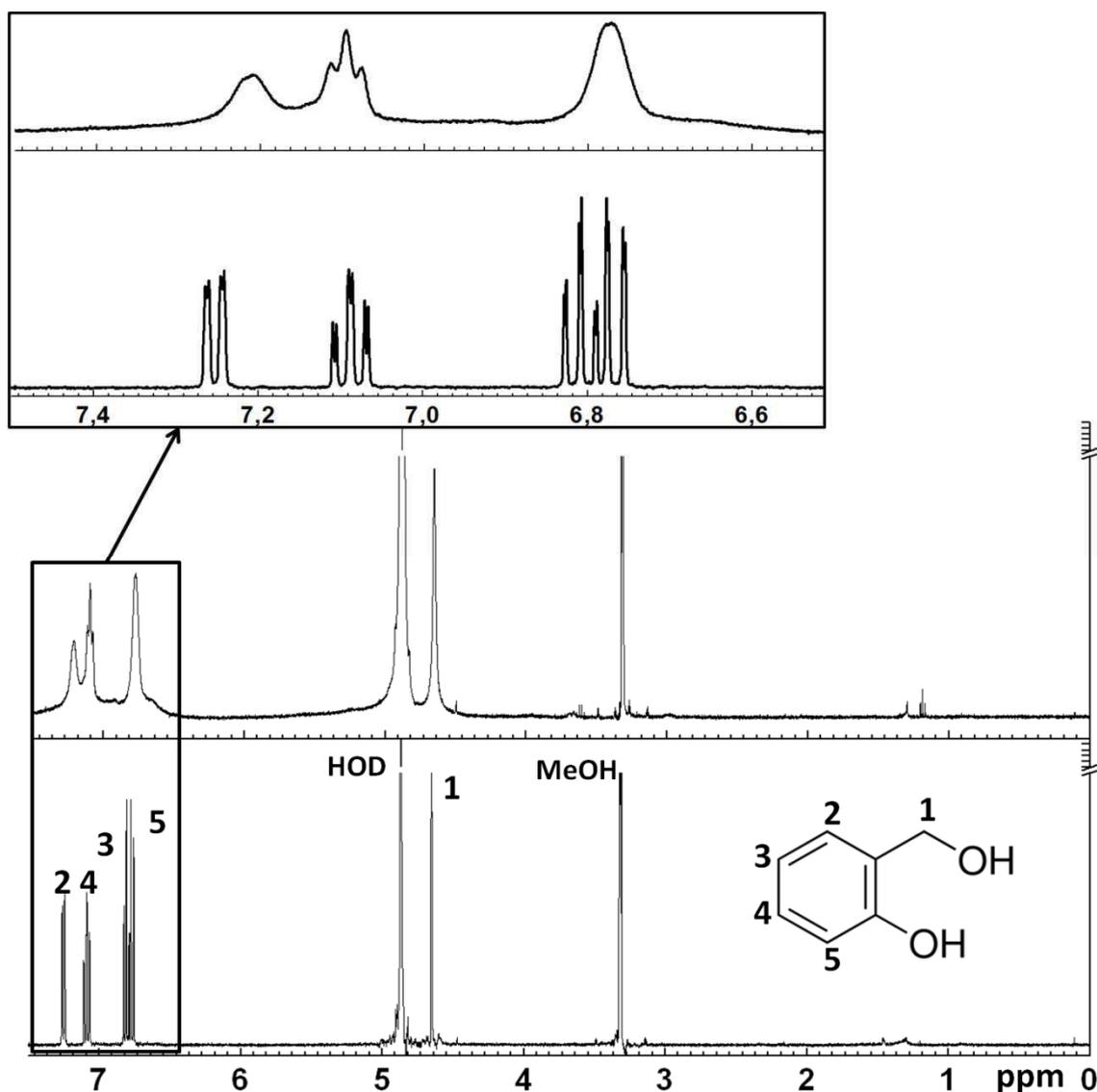


Figure 133 : Spectres RMN ^1H du ligand HBA (*bas*) et du complexe fonctionnalisé (*haut*) dans CD_3OD (400MHz, 298K).

Le spectre proton du complexe fonctionnalisé montre une interaction du ligand avec le complexe. En effet, certains pics dans la région aromatiques affichent une modification de

leur déplacement chimique vers plus bas champ (H_2 , H_3 et H_5). Cette modification est due à une diminution de la densité électronique des protons suite à l'interaction avec les ions Y^{3+} qui sont électro-attracteurs. Ces pics sont plus larges que pour le ligand libre ce qui témoigne d'un échange dynamique en solution des ligands.

8.3.2. RMN DOSY

Afin de déterminer la taille des entités moléculaires en solution, nous avons fait appel à la technique RMN Diffusion Ordered Spectroscopy ou DOSY¹⁰. La séquence permet de mesurer le signal RMN d'une substance tout en appliquant un gradient de champ magnétique. Par le biais de la mesure, on a accès au coefficient de diffusion de la substance considérée en solution. C'est une expérience à deux dimensions dont l'une correspond classiquement aux déplacements chimiques RMN et l'autre aux coefficients de diffusion. La séquence est rappelée en Figure 134. Un pulse d'impulsion 90° bascule les spins dans le plan xy . Un gradient de champ pulsé (PFG) selon la direction du champ interne, introduit un déphasage de l'aimantation lié à un codage spatial des spins en fonction de leur hauteur dans le tube RMN. Les molécules en solution sont ensuite autorisées à diffuser pendant un délai Δ . Au temps $t/2$, une impulsion 180° vient renverser la précession puis un second gradient de champ pulsé identique au premier inverse le codage spatial avant l'enregistrement de l'écho de spin. Si les spins sont stationnaires pendant le délai de diffusion qui sépare les deux gradients de champ pulsé, le codage et le décodage spatial se compensent, l'intensité de l'écho de spin est maximum. Typiquement les spins sont rarement immobiles (mouvement brownien) leur position dans le tube change durant le délai de diffusion. Cela conduit à un décalage des phases codées et décodées qui se traduit par l'atténuation de l'intensité de l'écho de spin résultant.

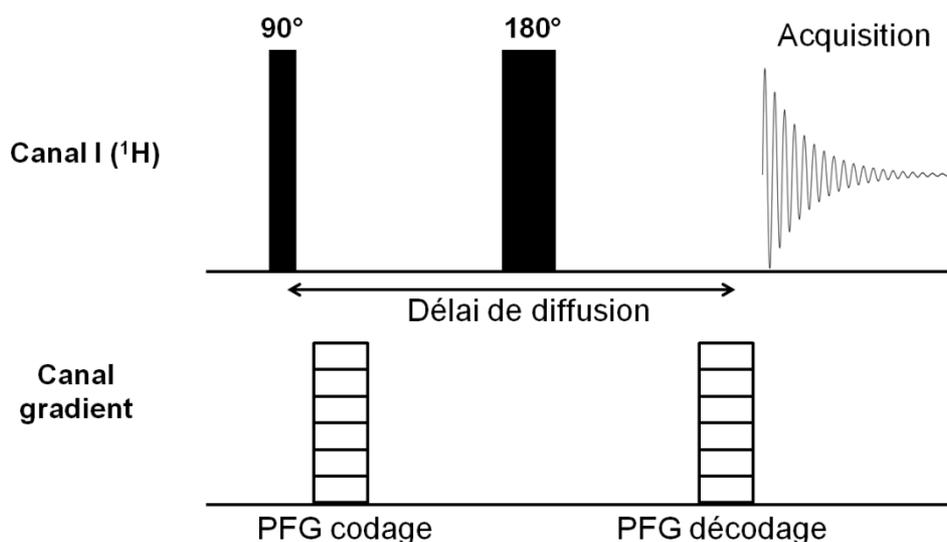


Figure 134 : Séquence de pulse d'expériences DOSY. PFG = Pulse Field Gradient.

Une expérience DOSY¹¹ consiste à collecter une série de spectres 1D dont l'amplitude des impulsions de gradient de champ est variable, tout en imposant un délai de diffusion Δ constant. L'intensité des signaux pour chaque substance en diffusion dans la solution est atténuée selon une décroissance exponentielle en $(-k^2\Delta D)$, où k est proportionnel à l'intensité des gradients. Le traitement mathématique du signal dans l'espace de Laplace inverse permet alors d'extraire la valeur du coefficient de diffusion D des substances en solution.

L'utilisation de l'équation de diffusion de Stokes-Einstein autorise l'accès au rayon hydro- ou solvo-dynamique des espèces en solution *via* la mesure des coefficients de diffusion^{12, 13}. C'est donc une technique particulièrement efficace pour confirmer la présence d'assemblages polynucléaires en milieu solvant. L'équation de Stokes-Einstein, s'appliquant rigoureusement dans le cas de particules sphériques, est exprimée telle que :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad \text{où } k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \text{ est la constante de Boltzmann,}$$

T est la température (K), η est la viscosité du milieu (Pa.s) et r_H le rayon hydro- ou solvo-dynamique de la substance considérée. La Figure 135 présente le profil de diffusion obtenu par deux expériences RMN DOSY du ligand HBA (bleu) et du complexe fonctionnalisé (rouge) dans CD_3OD à 298K. La valeur des coefficients de diffusion de chaque espèce se lit sur l'axe à gauche du graphique.

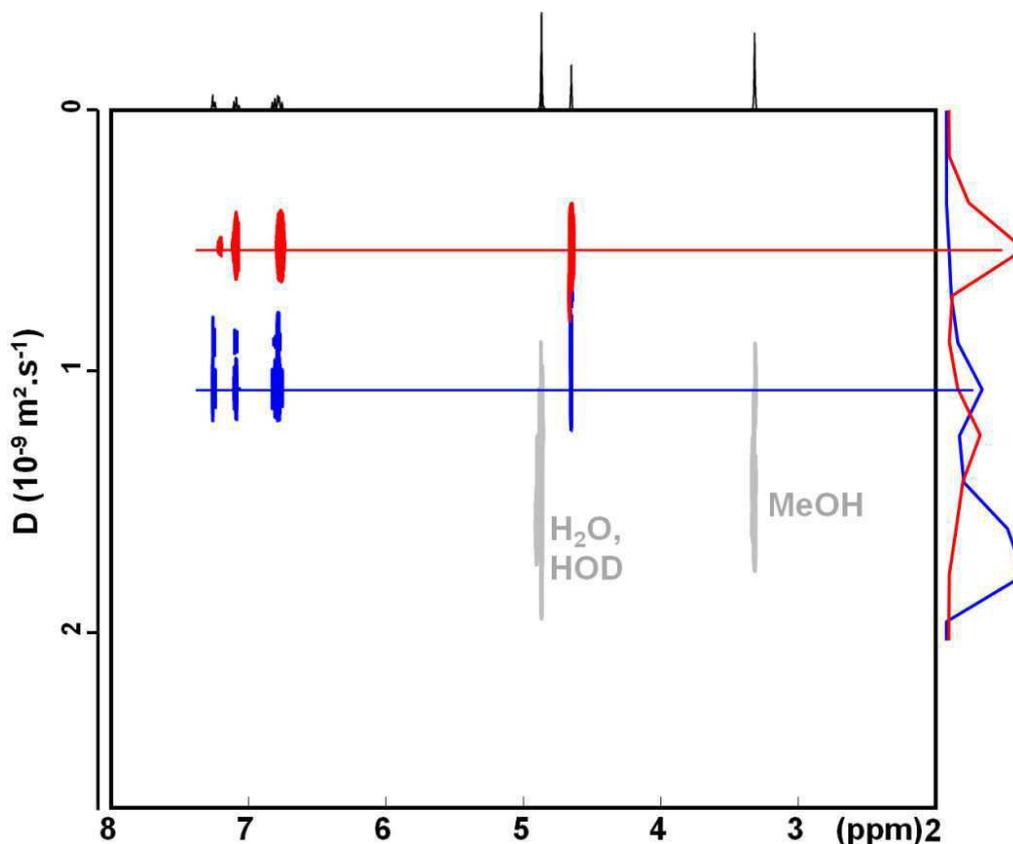


Figure 135 : RMN DOSY du ligand libre (bleu) et du complexe fonctionnalisé pour $Ln = Y$ (rouge) dans CD_3OD , 298K.

	D (10 ¹⁰ m ² .s ⁻¹)	r _H (Å)	r _{X-ray} (Å)*
HBA	11.021	3.28	3.33 ¹⁴
{Y ₆ } ²⁺ - HBA	5.296	6.84	{Y ₆ } ²⁺ seul : 6.2 ⁵

Tableau 34 : Coefficients de diffusion et rayon solvodynamique (r_H) du ligand HBA et du complexe fonctionnalisé pour Ln = Y en solution dans CD₃OD. L'erreur relative sur la mesure du coefficient de diffusion D est ± 2%. La valeur de viscosité η = 0.602 mPa.s du méthanol deutéré qui est utilisée dans l'équation de Stokes-Einstein est extrait des références^{15,16}. *La taille de la molécule est déduite de la structure cristalline en considérant le volume de la maille divisé par le nombre de motif.

L'expérience effectuée pour le ligand libre sert de référence, la valeur du rayon solvodynamique calculée à partir de l'équation de diffusion donne un bon accord avec le rayon moléculaire déduit des données cristallographiques du ligand HBA. Le coefficient de diffusion du ligand en présence du complexe est plus faible que pour le ligand libre ce qui indique que celui-ci est associé à une entité plus large qui diffuse plus lentement. Vraisemblablement, le ligand est coordonné aux terres rares des entités hexanucléaires en solution, la valeur du rayon solvo-dynamique des entités en solution est estimée à 6.84 Å. Si l'on considère le rayon moléculaire du complexe hexanucléaire seul déduite des données cristallographiques (6.2 Å), cette valeur peut toutefois sembler sous-estimée ; nous l'expliquons par l'échange dynamique des ligands qui règne en solution et qui a été précédemment mis en évidence par RMN ¹H (spectres 1D).

Peu d'expériences de ce type ont été conduites sur les complexes polynucléaires de terres rares en solution, en vérité un seul exemple est présent dans la littérature. Il s'agit d'un complexe de motif pentanucléaire Ln₅ supporté par des dérivés acétylacétonates¹⁷. Toutefois, cette méthodologie a été plusieurs fois adoptée pour caractériser les complexes supramoléculaires auto-assemblés¹⁸. Elle permet bien sur d'obtenir des informations sur la taille apparente de ces assemblages en solution mais aussi sur leur masse molaire apparente. En effet, le coefficient de diffusion d'une molécule est proportionnel à sa masse molaire tel que :

$$D_m \propto (\nu_m MM_m)^{-1/3} \quad \text{où } D_m \text{ est le coefficient de diffusion en m}^2\cdot\text{s}^{-1}, \nu_m \text{ le volume spécifique en m}^3\cdot\text{g}^{-1} \text{ et } MM_m \text{ la masse molaire en g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ de la molécule considérée. Il semble raisonnable de considérer une forme sphérique pour les espèces en solution.}$$

Nous avons pris pour référence le ligand HBA. Le volume spécifique de chaque espèce a été approximé comme l'inverse de la densité cristallographique $\nu_{\text{HBA}} = 0.42 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ et $\nu_{\{\text{Y}_6\}^{2+}\text{-HBA}} \sim 0.75 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Cette approximation est tout à fait valable pour le ligand. Pour le complexe fonctionnalisé, elle est estimée à partir de la structure cristalline du complexe seul, l'approximation est donc plus forte mais semble réaliste. Le calcul mène à une masse molaire de 1997.8(20) g.mol⁻¹.

Compte tenu de l'analogie faite entre les volumes spécifiques des entités hexanucléaires fonctionnalisés et non-fonctionnalisés, ce résultat est tout à fait honorable. Pour Ln = Y, la masse molaire du complexe non-fonctionnalisé moléculaire correspond à 1273 g.mol^{-1} . En régime moléculaire dynamique, on peut donc estimer que 6 ligands HBA se trouvent à proximité des entités hexanucléaires moléculaires en solution. Cette stœchiométrie est cohérente avec les conditions de mise en solution 1 Ln : 1.5 HBA soit $1 \{Ln_6\}^{2+} : 9 \text{ HBA}$.

8.4. Luminescence

8.4.1. Emission centrée sur le ligand Ln = Gd

Dans le but de déterminer les paramètres d'excitation indirecte du complexe hexanucléaire, l'étude des états énergétiques émissifs du ligand a été entreprise pour le complexe à base d'ions Gd^{3+} . Les mesures ont été effectuées à température ambiante et à 150K, en deçà on observe la solidification de la solution. L'excitation du ligand a été envisagée sur une large gamme spectrale : nous avons fait varier la longueur d'onde d'excitation de 300 à 400 nm en enregistrant à chaque fois le spectre d'émission qui correspond. Les résultats sont présentés sous forme de projection de l'intensité des spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation et d'émission. Le diagramme obtenu présente des « taches » de corrélation là où l'intensité est maximale (dans notre cas en rouge).

Etonnamment, malgré sa simplicité structurale apparente, le ligand est caractérisé par deux bandes d'excitation autour de 306 nm et 365 nm qui engendrent deux états triplet émissif. Pour rappel, nous avons déjà visualisé les transitions correspondantes en absorption UV-Vis, la transition dans le domaine UV possède un coefficient d'absorption bien plus élevé que la seconde dans le visible. La première est intrinsèque au ligand, tandis que la seconde n'apparaît qu'après coordination aux terres rares et est donc inhérente aux molécules formées.

La Figure 136 permet d'avoir une vision globale du système. A température ambiante, sous excitation dans le domaine UV autour de 306 nm ($32\,680 \text{ cm}^{-1}$) sur le premier état singulet, la bande de phosphorescence du ligand se situe à 330 nm ($31\,250 \text{ cm}^{-1}$). A plus basse température (175K), cette large bande d'émission se décompose en deux sous bandes de 320 à 350 nm et 350 à 380 nm.

Sous excitation dans le domaine visible autour de 365 nm ($27\,400 \text{ cm}^{-1}$) sur le second état singulet, la bande de phosphorescence du ligand se situe à 430 nm ($23\,250 \text{ cm}^{-1}$).

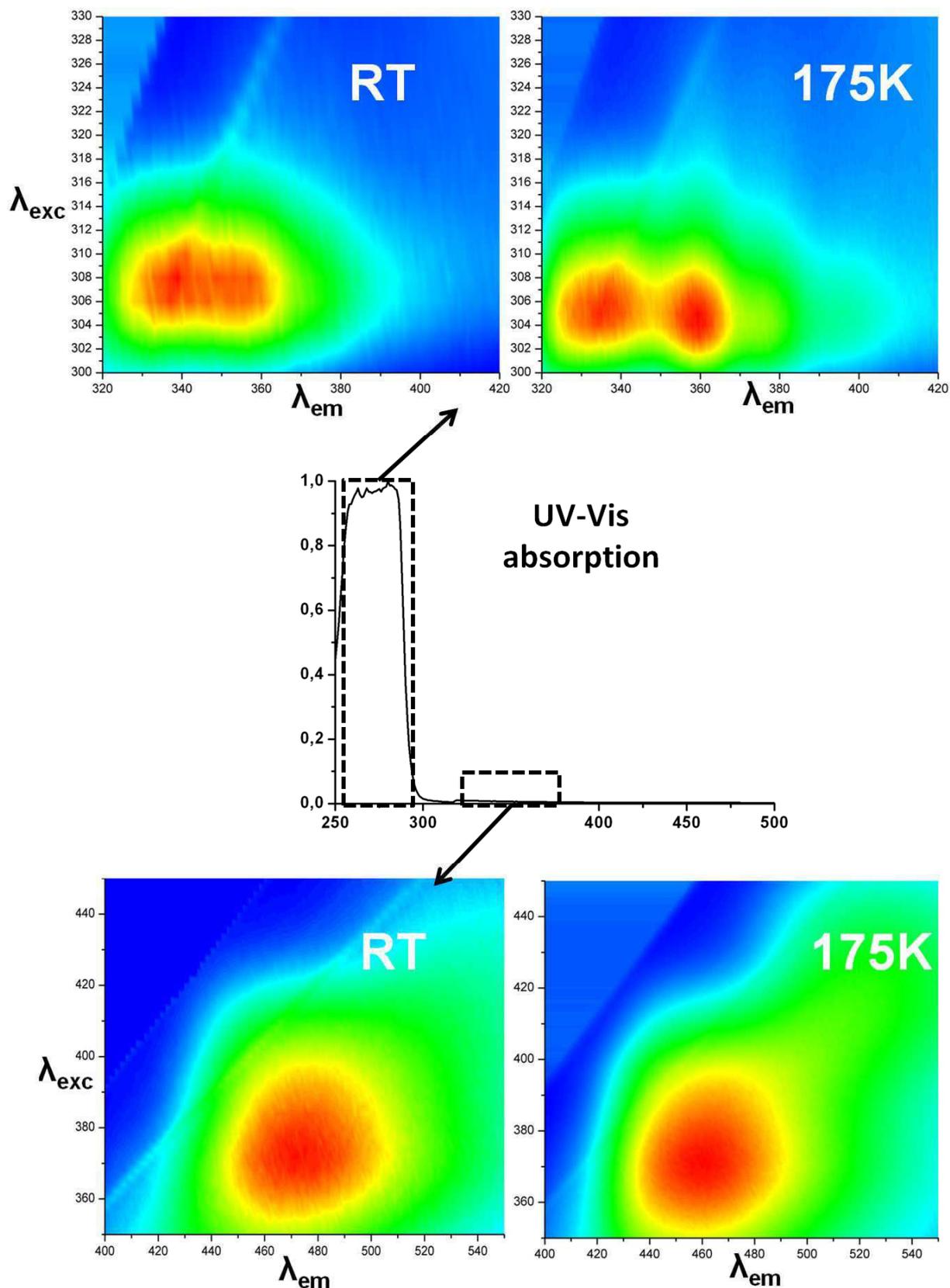


Figure 136 : Projections de corrélation $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ des états triplet émettant dans le domaine UV (*haut*) et visible (*bas*) du complexe de gadolinium fonctionnalisé par HBA dans EtOH. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante (*gauche*) et à 175K (*droite*). Au centre : spectre d'absorption du ligand dans EtOH.

A ce stade, il faut remarquer deux points importants : i) le ligand présente deux états triplets émissifs, ii) la température a un effet sur le positionnement énergétique de ces états.

i) Afin de comprendre la structure énergétique du ligand HBA, nous avons entrepris un calcul des orbitales moléculaires de ce dernier à l'aide du logiciel Spartan¹⁹ (Wavelength, 2014). Ce logiciel permet de reproduire le spectre d'absorption UV-visible du ligand libre et de caractériser le premier état triplet (~306 nm), les résultats préliminaires sont présentés en annexes. Cependant, caractériser le second (~365 nm) qui apparaît après coordination aux métaux nécessite de prendre en compte comme modèle la molécule complète. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous sommes face à deux problèmes : nous n'avons pas de modèle structural et le logiciel que nous avons utilisé ne permet pas de réaliser de calculs pour des orbitales 4f. Dans la suite de ce document, nous nous contenterons donc d'une description phénoménologique de l'état énergétique du ligand.

ii) Les shifts des bandes d'émission que nous avons observé lors la modification de la température de mesure, peuvent provenir du changement de population des orbitales liée à l'abaissement de température. Mais il est également possible que ce phénomène soit d'origine structurale. En effet, l'abaissement de température pourrait favoriser le renforcement des interactions faibles entre les entités moléculaires (π -stacking et H-bonding) ce qui aurait pour conséquence une modification des orbitales moléculaires du ligand.

A l'issue de cette étude, il apparaît que le ligand HBA constitue un sensibilisateur intéressant pour la luminescence des terres rares. Il offre en effet deux possibilités pour le choix de la longueur d'onde l'excitation indirecte des centres luminescents.

8.4.2. Emission dans le visible

Les propriétés de luminescence des complexes fonctionnalisés susceptibles d'émettre dans le visible ont été étudiées. Les spectres d'excitation et d'émission sont présentés en Figure 137.

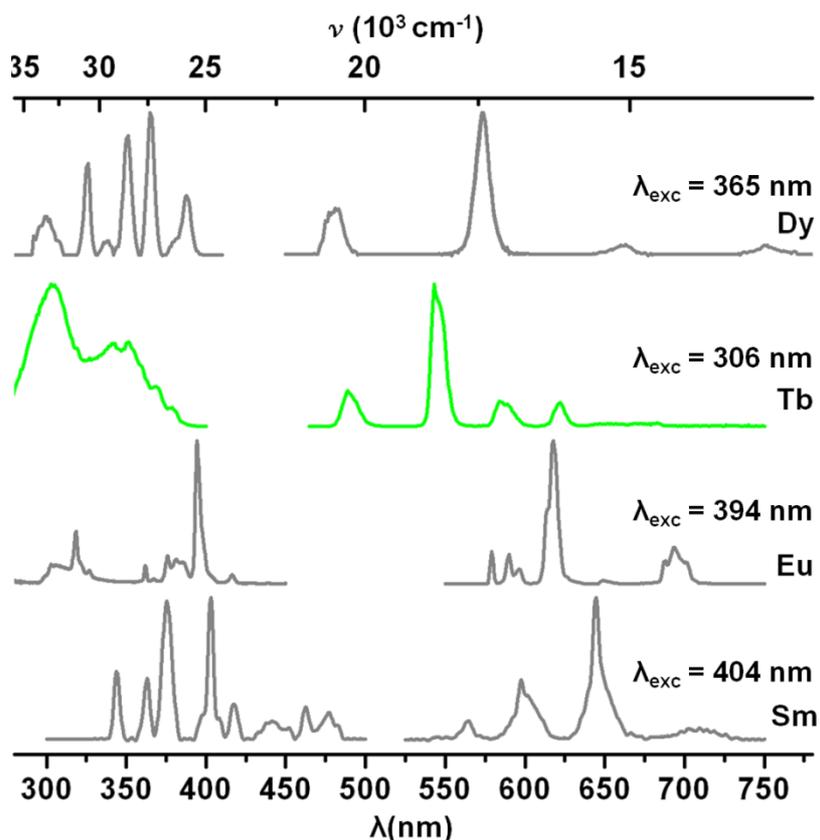


Figure 137 : Spectres d'excitation et d'émission normalisés des complexes fonctionnalisés dans EtOH (Ln = Sm, Eu, Tb et Dy).

8.4.2.1. Ln = Sm, Eu, Dy

Pour Ln = Sm et Eu aucune bande d'excitation du ligand n'apparaît sur les spectres d'excitation des complexes fonctionnalisés en solution. Ces composés ne présentent pas d'effet d'antenne comme nous l'espérons. Pour les spectres de la Figure 137, la longueur d'onde sélectionnée pour l'excitation directe des terres rares a été choisie en fonction du maximum d'intensité des transitions en mode excitation, soit : 404 et 394 nm pour Ln = Sm et Eu respectivement.

Pour Ln = Dy, une bande d'excitation du ligand est présente sur le spectre en mode excitation (~306 nm) pour $\lambda_{em} = 565$ nm. De toute évidence, cette bande d'excitation correspond au premier état singulet observé pour le dérivé au gadolinium. Toutefois, cette bande présente une intensité plus que faible que les niveaux d'excitation 4f, traduisant une probabilité de transfert énergétique du ligand à la terre rare très faible. Compte tenu de la mauvaise sensibilisation des ions Dy^{3+} , la luminescence du métal est particulièrement faible. Nous avons considéré que la fonctionnalisation de ce dérivé au dysprosium n'était pas pertinente du point de vue de la luminescence, au même titre que les complexes à base d'ions Sm^{3+} et Eu^{3+} . Le spectre de la Figure 137 a donc été enregistré en excitation directe à 365 nm.

Même si le complexe à base d'ions Eu^{3+} en solution ne présente pas d'effet d'antenne à température ambiante, il est intéressant de noter que le spectre d'émission obtenu en excitation directe ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$) est remarquablement similaire au spectre de ce même complexe en milieu éthylène glycol (Figure 138). L'éclatement des transitions du point de vue énergétique est différent mais la forme globale du spectre dans EG est conservée en milieu HBA-EtOH. Compte tenu de la sensibilité de la luminescence de l'ion Eu^{3+} à l'environnement local du cation, on peut raisonnablement penser que celui-ci est similaire entre les deux milieux. On peut donc supposer que les interactions qui s'instaurent entre les polyols et les entités hexanucléaires sont de même nature que dans le système « hexanucléaire – éthylène glycol »

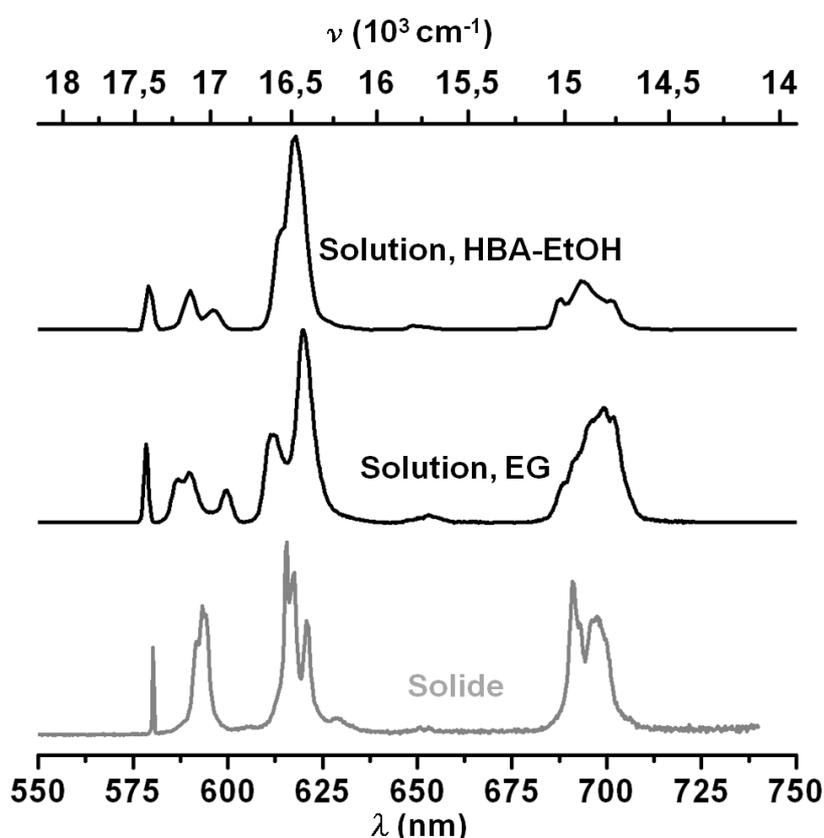


Figure 138 : Comparaison entre les spectres d'émission du complexe à base d'euporium en phase solide (bas), dans EG (milieu) et fonctionnalisé par HBA dans EtOH (haut). Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et pour $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$.

Même si la luminescence de ces complexes n'est pas ou peu sensibilisée, à ce titre nous proposons une interprétation en section 8.4.4, les propriétés optiques que nous avons pu enregistrer proviennent de complexes solubilisés en bonne quantité dans l'alcool. L'intérêt du ligand n'est pas pertinent du point de vue de la luminescence mais reste évident quant à la fonctionnalisation chimique du complexe hexanucléaire. A terme, on peut imaginer que les propriétés de luminescence pourraient être améliorées par une modification chimique du ligand.

8.4.2.2. $Ln = Tb$

Pour $Ln = Tb$, l'effet d'antenne est mis en évidence par la présence des deux bandes d'excitation du ligand à 310 et 365 nm. Contrairement au cas des complexes à base d'ions Dy^{3+} , l'intensité des deux bandes du ligand est supérieure à celles des niveaux d'excitation 4f. Toutefois, celle de plus haute énergie (310 nm) est prépondérante, nous l'avons donc choisi arbitrairement pour étudier les propriétés optiques de ce dérivé.

Le spectre d'émission du complexe fonctionnalisé en solution sous excitation à 310 nm affiche la luminescence typique des ions Tb^{3+} . Afin d'estimer la sensibilisation des terres rares par le ligand HBA, ce système a été caractérisé optiquement (Tableau 35 et Figure 139). Pour comparaison, les données spectroscopiques et colorimétriques du même complexe en milieu éthylène glycol ont également été rappelées dans le Tableau 35.

	Φ_{Ln}^{Ln} (%)	T_{obs} (ms)	x	y	L ($Cd.m^{-2}$)	Brillance ($Cd.m^{-2}.M^{-1}$)	C ($mol.L^{-1}$)
$\{Tb_6\}^{2+}$ - HBA	13.7(1)	0.70(3)	0.345(1)	0.587(1)	0.108(2)	18	0.006
$\{Tb_6\}^{2+}$ - EG	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.366(2)	12.2	0.03

Tableau 35 : Données spectroscopiques et colorimétriques à température ambiante du complexe hexanucléaire de terbium dans EG et fonctionnalisé dans EtOH ($\lambda_{exc} = 312$ nm, $\Phi = 112$ mW/m²). n.d. : non déterminé.

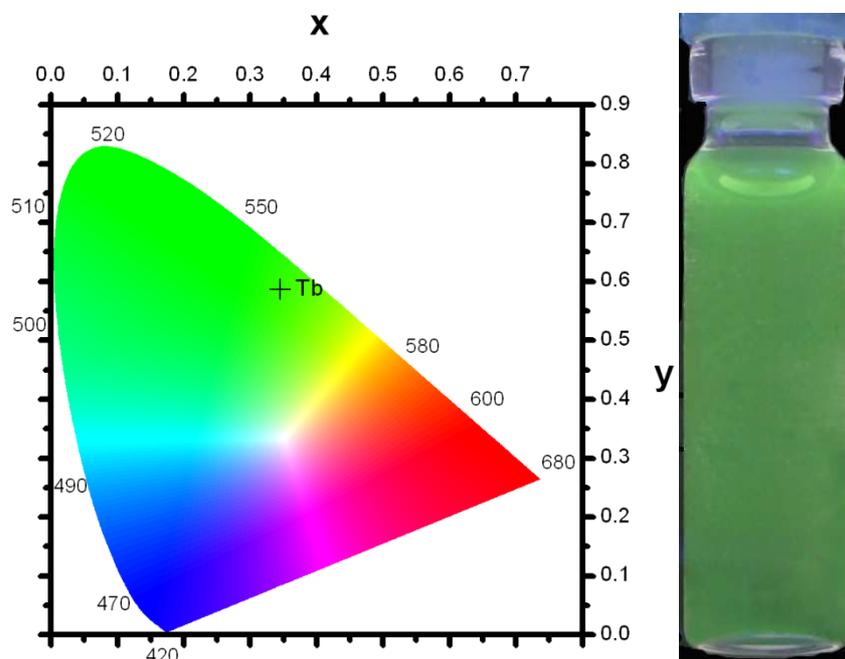


Figure 139 : Coordonnées colorimétriques (*gauche*) et photographie du complexe fonctionnalisé dans EtOH pour $Ln = Tb$ sous UV (*droite*, $\lambda_{exc} = 312$ nm).

Le rendement quantique Q_{Tb}^L du complexe fonctionnalisé est évalué à 13.7%. La conversion photonique est donc relativement limitée mais néanmoins suffisante pour

améliorer la brillance du complexe hexanucléaire. La luminance de la solution de complexe fonctionnalisé est mesurée à 0.108 cd.m^{-2} contre 0.366 d.m^{-2} pour la solution de complexes hexanucléaires dans EG. Toutefois, la solution de complexes fonctionnalisés est 5 fois moins concentrée. A concentration égale, la brillance est améliorée d'un facteur 1,5.

La fonctionnalisation par le ligand HBA du complexe à base de terbium permet donc d'améliorer la luminance des entités hexanucléaires en solution sous excitation UV à la longueur d'onde des lampes commerciales.

8.4.3. Emission dans l'infrarouge

La position du second état triplet du ligand déterminée par le biais de l'étude du complexe à base d'ions Gd^{3+} est situé aux plus basses énergies. Nous avons envisagé d'exploiter la bande d'excitation du ligand à 365 nm pour sensibiliser les terres rares émettant dans le proche infrarouge. Les complexes fonctionnalisés en solution pour $\text{Ln} = \text{Nd}$, Er et Yb affichent tous les trois le même spectre d'excitation (Figure 140), la bande d'excitation du ligand à 365 nm y est clairement mis en évidence témoignant de la sensibilisation effective des terres rares. Les spectres d'émission en fonction de la terre rare ont tous été mesurés pour $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

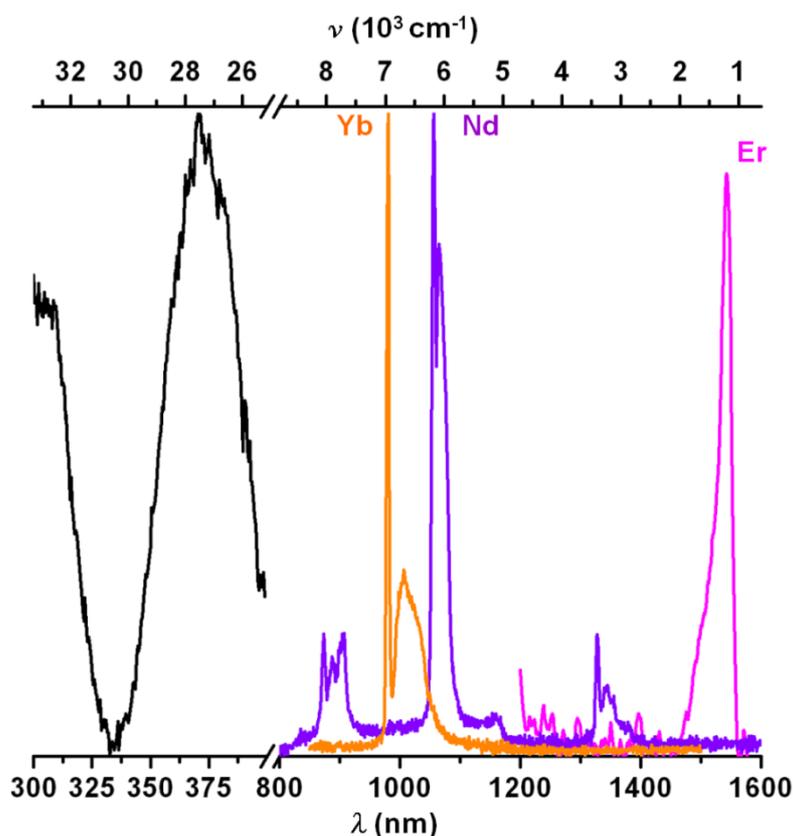


Figure 140 : Spectre normalisés d'excitation (*noir*) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) dans l'infrarouge des complexes fonctionnalisés dans EtOH pour $\text{Ln} = \text{Yb}$, Nd et Er.

Malheureusement, notre système actuel de mesure ne permet ni d'établir un rendement quantique ni un temps de vie sur le niveau excité pour le domaine IR. La caractérisation des propriétés optiques n'est pas complète et doit être poursuivie. Cependant, cette première étude ouvre une voie intéressante vers la luminescence dans le domaine infra-rouge notamment vis-à-vis d'applications dans des domaines variés²⁰⁻²⁵ (télécommunications, biomédical, science des matériaux) ou afin d'exploiter des mécanismes de transfert énergétique plus complexes comme le phénomène de up-conversion^{26, 27}.

8.4.4. Discussion

Le système « hexanucléaire – HBA » présente un effet d'antenne sélectif selon la nature de la terre rare. Le ligand sensibilise efficacement la luminescence des complexes pour Ln = Nd, Tb, Er et Yb exclusivement. La compréhension des propriétés particulières de luminescence du complexe fonctionnalisé par le ligand HBA nécessite la considération énergétique du système. Dans un premier temps, nous avons mis en lumière la présence deux groupes d'états singulet et triplet du ligand par le biais de l'étude du complexe à base d'ions Gd³⁺.

Nous avons identifié deux longueurs d'onde d'excitation à 306 nm ($E(^1S_1) \sim 32\,680\text{ cm}^{-1}$) et 365 nm ($E(^1S_2) \sim 27\,400\text{ cm}^{-1}$). Nous estimons l'énergie du premier état triplet 3T_1 à $31\,250\text{ cm}^{-1}$ (330 nm) et celle du second 3T_2 à $23\,250\text{ cm}^{-1}$ (430 nm).

Plusieurs facteurs affectent l'efficacité de la luminescence des lanthanides. Le quenching engendré par la fluorescence du ligand à partir des états singulet doit être minimisé et les états triplets doivent être le plus peuplé par le processus de croisement intersystème. En effet, le rendement quantique total Q_{Ln}^L est défini tel que :

$Q_{Ln}^L = \Phi_{CIS}\Phi_{TE}Q_{Ln}^{Ln}$ où Φ_{CIS} est l'efficacité de croisement intersystème, Φ_{TE} est l'efficacité des niveaux émissifs du ligand vers les niveaux accepteurs de la terre rare et Q_{Ln}^{Ln} est le rendement quantique interne de la terre rare que nous précédemment rencontré. L'efficacité du croisement intersystème est donc particulièrement prépondérante. Reinhart & al. estiment expérimentalement que les états singulet et triplet du ligand doivent être séparés par au moins 5000 cm^{-1} afin de constituer un croisement intersystème efficace²⁸.

Dans le cas du ligand HBA, le gap énergétique entre le premier niveau singulet et le triplet correspondant est significativement inférieur à cette barrière empirique ($\Delta E(^1S_1-^3T_1) \sim 1430\text{ cm}^{-1}$). Le gap énergétique entre le second niveau singulet et le triplet correspondant ne satisfait pas non plus cette condition ($\Delta E(^1S_2-^3T_2) \sim 4150\text{ cm}^{-1}$), mais la

probabilité de transition énergétique du niveau singulet vers le niveau triplet est plus favorable. A priori, la première bande d'excitation présenterait une probabilité plus élevée de produire des rendements quantiques faibles.

Le transfert d'énergie (Φ_{TE}) des états triplets vers les niveaux accepteurs des terres rares est gouverné par deux conditions : la proximité spatiale avec les terres rares (cette condition peut être approximé par une coordination du ligand ou non) et le positionnement adéquat des états triplets par rapport aux niveaux 4f. Si l'écart en énergie est trop faible, des processus de transfert en retour vers le ligand s'opèrent et le rendement quantique diminue. Lorsque les états sont trop éloignés, aucun transfert ne s'opère. Une étude référence a été réalisée par Latva et ses collaborateurs autour des années 2000 afin de déterminer expérimentalement le gap idéal pour l'émission des terres rares après excitation indirecte : Ln = Tb (1850 cm^{-1}) et Eu ($2500 \text{ à } 4800 \text{ cm}^{-1}$)²⁹.

Pour mieux visualiser les interactions mises en jeu lors des mesures de luminescence nous proposons la Figure 141 qui représente les états énergétiques des ions terres rares employés et ceux du ligand HBA.

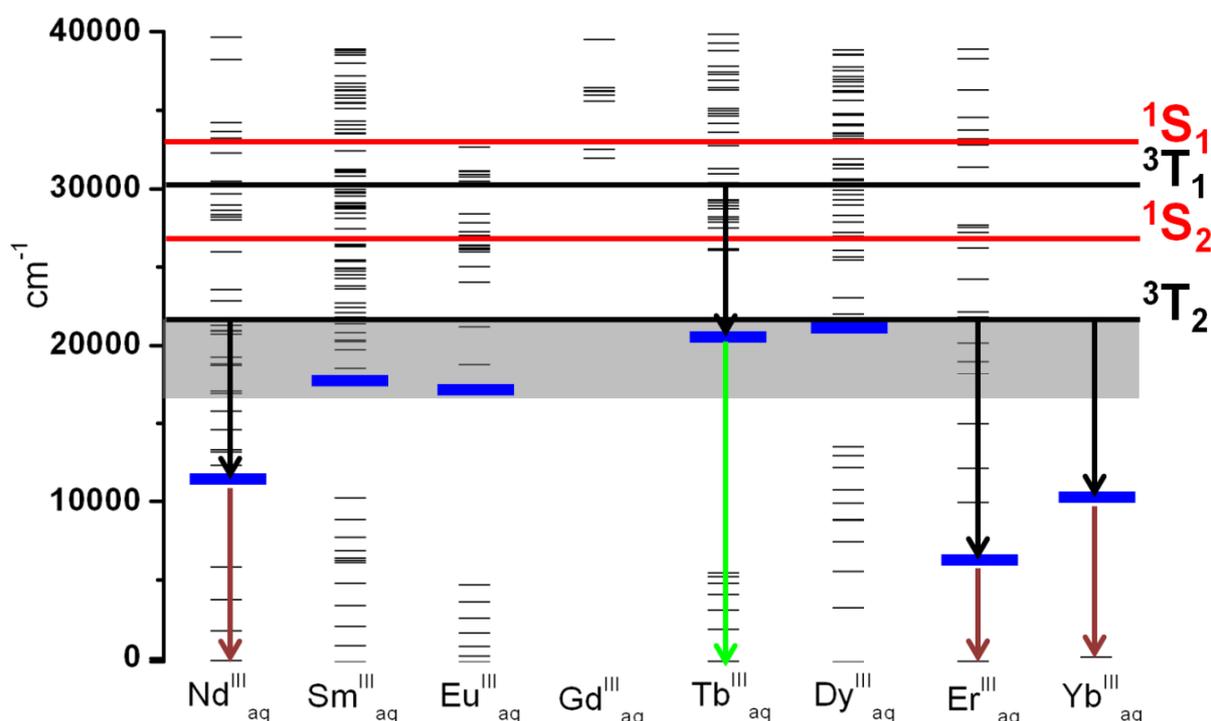


Figure 141 : Diagramme énergétique schématisant les interactions mises en jeu lors des mesures de luminescence pour le système $[\text{Ln}_6]^{2+}$ - HBA. Les niveaux énergétiques en bleu indiquent les niveaux accepteurs des terres rares. La zone grisée indique la gamme énergétique incompatible avec les conditions de Latva & al.

L'absence de l'effet d'antenne pour les ions terres rares Sm^{3+} , Eu^{3+} et Dy^{3+} provient du positionnement défavorable des deux états triplet du ligand par rapport aux niveaux

accepteurs des terres rares. Dans le cas du samarium et de l'euporium, l'écart entre le premier niveau triplet du ligand et les niveaux accepteurs des terres rares est trop important : $\Delta E \sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$. Le gap énergétique avec le second état triplet ($\Delta E \sim 4800\text{ cm}^{-1}$) est inférieur à celui proposé par les règles empiriques de Latva & al. Les processus thermo-dépendants de désexcitation non radiative et de transfert en retour deviennent alors prépondérants. Afin de s'assurer de la véracité de cette hypothèse, nous avons mesuré le spectre d'excitation du complexe fonctionnalisé à basse température. Le spectre (Figure 142) montre la présence de la seconde bande d'excitation du ligand (365 nm) confirmant ainsi le processus de transfert en retour à l'ambiante. Ce phénomène de transfert en retour a fait l'objet de nombreuses études que ce soit en phase solide ou en solution³⁰.

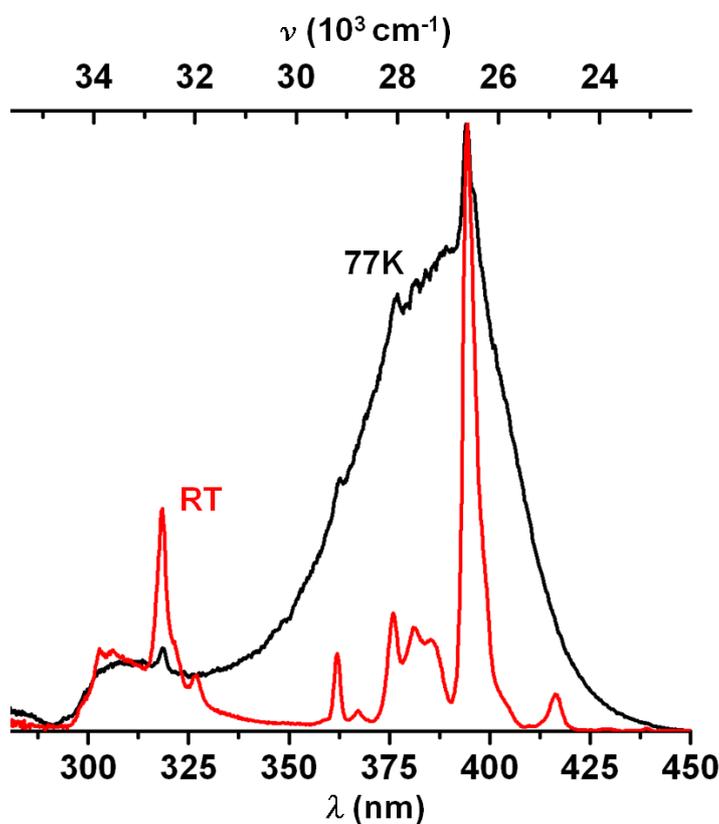


Figure 142 : Spectres d'excitation normalisés du complexe fonctionnalisé dans EtOH à base d'ions Eu^{3+} mesurés à température ambiante (rouge) et à 77K (noir). $\lambda_{\text{em}} = 619\text{ nm}$.

Pour le cas de l'ion Dy^{3+} , nous imaginons que le premier état triplet du ligand est situé dans la limite haute de la gamme énergétique acceptable, il en résulte une sensibilisation partiellement quenchée. Les processus de transfert en retour sont dominants pour la seconde bande excitation, dès lors que les niveaux accepteurs du dysprosium se situent dans la même gamme énergétique que le deuxième état triplet du ligand.

Pour le cas de l'ion Tb^{3+} , nous avons observé la sensibilisation de la terre rare par le biais d'excitation de la première bande du ligand. Le premier état est situé à 4850 cm^{-1} du

niveau 5D_3 et $10\,705\text{ cm}^{-1}$ du niveau 5D_4 du terbium. Le transfert d'énergie du ligand vers le centre luminescent est efficace et le faible rendement quantique observé peut être expliqué, comme nous l'avons vu précédemment, par une efficacité de croisement intersystème faible.

L'efficacité de la sensibilisation des terres rares émettant dans l'infrarouge est plus discutable. En effet, les niveaux d'énergie accepteurs pour ces terres rares sont situés bien en deçà du second niveau triplet du ligand ($10\,000 < \Delta E < 12\,000\text{ cm}^{-1}$). En réalité, la littérature montre de nombreux systèmes où cette situation est observée^{20, 23, 24, 31-33}. En 2001, Reinhard & al. ont montré que la sensibilisation des ions Er^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+} était effective et que les transferts énergétiques s'opéraient *via* des niveaux d'énergie phonons³⁴.

L'étude des propriétés optiques du complexe hexanucléaire fonctionnalisé par le ligand HBA démontre la potentialité de ce type de système.

Les travaux développés dans ce chapitre sont inspirés de l'interaction particulière qui règne entre les espèces dans le système « hexanucléaire – éthylène glycol » (chapitre 6). Ce type de ligands semble bien adapté pour fonctionnaliser le complexe compte tenu de sa fragilité vis-à-vis des ligands plus coordinants que nous avons envisagé dans le chapitre précédent.

Nous avons sélectionné quelques ligands polyols aromatiques susceptibles d'introduire une fonctionnalité au complexe, notamment la sensibilisation de sa luminescence par le biais de la délocalisation des doublets électroniques du cycle. Le ligand 2-HBA a été plus particulièrement étudié car c'est celui qui présente le plus d'avantages structuraux pré-requis pour fonctionnaliser le complexe et optimiser sa luminescence. La fonctionnalisation est opérée par simple reflux dans divers alcools, les solutions obtenues ne permettent pas de d'obtenir de cristaux. Toutefois, après évaporation du solvant, le complexe hexanucléaire précurseur recristallise, ce qui témoigne de la stabilité des entités moléculaires en solution.

Des informations structurales en solution ont été collectées par l'intermédiaire des spectroscopies IR, UV-Vis et surtout RMN ^1H . L'analyse par sonde locale des noyaux ^1H , a prouvée la coordination des ligands aux entités moléculaires hexanucléaires en solution mais aussi leur échange dynamique. L'analyse par la technique DOSY permet l'accès au coefficient de diffusion des espèces présentes en solution et montre des entités dont le rayon apparent est estimé à 6.8 \AA et la masse moléculaire à 2000 g.mol^{-1} .

Les propriétés de luminescence de ces composés en solution ont été étudiées. L'état énergétique du ligand a été mis en lumière à partir du complexe à base d'ions Gd^{3+} . Malgré

la simplicité structurale du ligand que nous avons sélectionné, nous avons observé deux bandes d'excitation (une dans le domaine UV, l'autre dans le visible) susceptibles d'être utilisées pour sensibiliser les terres rares. Cependant, la luminescence de ce système complexe, mène à des spectres d'excitation qui montrent un effet d'antenne sélectif selon la terre rare (effectif pour Ln = Nd, Tb, Er et Yb ; inopérant pour Sm, Eu, et Dy). Une corrélation a été proposée à partir des niveaux excités du ligand.

L'étude de la luminescence sensibilisée par effet d'antenne pour ce type de complexes polynucléaires oxo-hydroxo en solution a tout juste commencé à apparaître dans la littérature³⁵ et de ce fait est relativement novateur. Peu d'informations sont disponibles à propos de l'effet de l'assemblage polynucléaire sur la luminescence des terres rares.

L'étude se situe donc très en amont par rapport à d'autres types de matériaux comme les nano-particules et les complexes moléculaires « classiques » luminescents. Toutefois, on peut imaginer que les complexes polynucléaires présentent un intérêt par rapport aux deux précédents systèmes. Par rapport aux nano-particules dont la taille est du même ordre de grandeur que celle des complexes polynucléaires, ces derniers présentent l'avantage d'être solubilisés et non en suspension. Cet aspect évite les phénomènes de précipitation, coalescence etc. Par rapport aux complexes mono-métalliques, compte tenu de la proximité spatiale entre les métaux, les complexes polynucléaires peuvent présenter des effets de coopération ou des interactions entre les terres rares. Ces propriétés inédites sont rarement accessibles pour des complexes mono-métalliques puisqu'elles sont gouvernées par la distance entre les centres optiques.

D'autre part, tant que les fonctions coordinantes ne sont pas modifiées, les ligands peuvent potentiellement être conçus en fonction des propriétés recherchées (modulation de la position de l'état triplet pour la luminescence par exemple), tout en conservant la structure du cœur polynucléaire. Durant, nos travaux nous n'avons pu élaborer de nouveaux matériaux dont les centres métalliques seraient constitués par des complexes hexanucléaires de terres rares. Toutefois, nous envisageons fortement l'usage de nouveaux ligands polyol rigides comportant des cycles aromatiques et de préférence de nature polytopique de façon à former un réseau qui conduirait à la synthèse de nouveaux matériaux inédits. Nous espérons également par cette stratégie renforcer l'interaction qui s'instaure entre les polyols et les entités hexanucléaires de terres rares.

Références

1. L. C. Friedrich, M. A. Mendes, V. O. Silva, C. L. P. S. Zanta, A. Machulek Jr and F. H. Quina, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, **23**, 1372-1377.
2. D. E. Wheeler, J. H. Rodriguez and J. K. McCusker, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, **103**, 4101-4112.
3. G. E. Freeman and K. N. Raymond, *Inorganic Chemistry*, 1985, **24**, 1410-1417.
4. N. Mahe, These de doctorat Chimie Rennes, INSA 2003, pp. 275 p., 271 vol.
5. N. Mahe, O. Guillou, C. Daiguebonne, Y. Gerault, A. Caneschi, C. Sangregorio, J. Y. Chane-Ching, P. E. Car and T. Roisnel, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 7743-7750.
6. G. Giester, Z. Zak and P. Unfried, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **481**, 116-128.
7. A. C. Garade, M. Bharadwaj, S. V. Bhagwat, A. A. Athawale and C. V. Rode, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 485-489.
8. C. Milone, R. Ingoglia, G. Neri, A. Pistone and S. Galvagno, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **211**, 251-257.
9. H. Cong, T. Yamato and Z. Tao, *New Journal of Chemistry*, 2013, **37**, 3778-3783.
10. W. S. Price, *Concepts in Magnetic Resonance*, 1998, **10**, 197-237.
11. K. F. Morris and C. S. Johnson, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 3139-3141.
12. Y. Cohen, L. Avram and L. Frish, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 520-554.
13. P. S. Pregosin, P. G. A. Kumar and I. Fernandez, *Chemical reviews*, 2005, **105**, 2977-2998.
14. A. Lemmerer and C. Esterhuysen, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5773-5782.
15. M. Holz, X.-a. Mao, D. Seiferling and A. Sacco, *The Journal of Chemical Physics*, 1996, **104**, 669-679.
16. X. Liu, Y. Liu, G. Li and R. Warmuth, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 901-904.
17. D. T. Thielemann, I. Fernandez and P. W. Roesky, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 6661-6666.
18. J. Hamacek, G. Bernardinelli and Y. Filinchuk, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **2008**, 3419-3422.
19. W. J. Hehre, J. Yu and P. E. Klunzinger, *A guide to molecular mechanics and molecular orbital calculation in SPARTAN*, Wavefunction, 1997.
20. J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib and S. Petoud, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 2508-2512.
21. S. Stolik, J. A. Delgado, A. Perez and L. Anasagasti, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2000, **57**, 90-93.
22. R. Weissleder and V. Ntziachristos, *Nat Med*, 2003, **9**, 123-128.
23. A. Nonat, D. Imbert, J. Pecaut, M. Giraud and M. Mazzanti, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 4207-4218.
24. G. Bozoklu, C. Marchal, J. Pecaut, D. Imbert and M. Mazzanti, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 9112-9122.
25. J.-C. G. Bunzli and S. V. Eliseeva, *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**, 824-842.
26. M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han and U. J. Krull, *Analytica Chimica Acta*, 2014, **832**, 1-33.
27. F. Wang and X. Liu, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 976-989.
28. F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der Tol and J. W. Verhoeven, *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 9408-9414.
29. M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis and J. Kankare, *Journal of Luminescence*, 1997, **75**, 149-169.
30. A. Beeby, S. Faulkner, D. Parker and J. A. G. Williams, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2001, 1268-1273.

31. S. Comby, D. Imbert, A.-S. Chauvin and J.-C. G. Bunzli, *Inorganic Chemistry*, 2005, **45**, 732-743.
32. S. Quici, M. Cavazzini, G. Marzanni, G. Accorsi, N. Armaroli, B. Ventura and F. Barigelletti, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 529-537.
33. G.-L. Law, T. A. Pham, J. Xu and K. N. Raymond, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 2371-2374.
34. C. Reinhard and H. U. Gudel, *Inorganic Chemistry*, 2002, **41**, 1048-1055.
35. P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk and M. Massi, *New Journal of Chemistry*, 2012, **37**, 35-48.
36. P. W. Roesky, G. Canseco-Melchor and A. Zulus, *Chemical Communications*, 2004, 738-739.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont consacrés à la conception de systèmes luminescents en phase solide ou en solution à partir de précurseurs homo- ou hétéro-hexanucléaires de terres rares. Nous avons adopté une approche novatrice qui consiste à assembler des unités pré-programmés pour constituer des systèmes aux propriétés accordables.

Les complexes hexanucléaires sont des entités particulières au sein du groupe des complexes polynucléaires de terres rares. En effet, pour ces entités, la condensation et l'hydrolyse des métaux, qui aboutissent à la formation de l'assemblage polymétallique, ne sont pas contrôlées par la présence de ligands organiques. Les seuls ligands périphériques qui stabilisent les entités hexanucléaires sont des molécules d'eau ou des contre anions inorganiques coordonnés. Ces substituants constituent à la fois la force et la faiblesse de ces complexes. Ils sont en effet pauvres du point de vue de leur fonctionnalité (pas d'effet d'antenne, modification chimique difficile à réaliser, fonction inactive en catalyse, ...). De plus, les études antérieures réalisées sur les complexes hexanucléaires ont montré qu'ils étaient sensibles à l'humidité et présentaient des solubilités relativement faibles dans la plupart des solvants organiques. Ces complexes doivent donc être fonctionnalisés. Toutefois, en tant que précurseurs, ils présentent une bonne stabilité thermique et des propriétés de luminescence pour l'ensemble des terres rares paramagnétiques (excepté Gd).

Le mode de synthèse de matériaux plus sophistiqués que nous avons exploré, offre la possibilité de concevoir le précurseur en fonction des propriétés visées. En l'état, les complexes homo-hexanucléaires sont peu intéressants car les fonctionnalités intrinsèques à la nature de la terre rare sont limitées. Il est alors nécessaire de considérer les complexes hétéro-hexanucléaires pour varier les propriétés. La synthèse de ces hétéro-complexes n'est pas aisée car les terres rares ne présentent pas des réactivités exactement identiques. Nous avons donc rationalisé le procédé de synthèse par le biais d'une étude systématique impliquant plus de 70 poudres microcristallines. Nous avons étudié l'ordre local des entités hétéro-hexanucléaires par RMN du noyau ^{89}Y en phase solide. Notre étude constitue la toute première investigation de ce type de complexes à l'aide du noyau ^{89}Y . Elle a permis de définir clairement ces complexes comme des solutions solides dans lesquelles les entités polynucléaires elles-mêmes sont constituées par des terres rares de natures différentes. Une étude complémentaire par RMN à haut champ (spectromètre 800 MHz Lille 1 par l'intermédiaire d'un projet TGIR) et RMN-DNP (Bruker, Wissembourg) est en cours au

moment de l'écriture de ce manuscrit. Elle devrait permettre d'approfondir les données existantes.

Le tout premier polymère de coordination construit à partir de précurseurs hexanucléaires isolés a été synthétisé lors de la précédente thèse sur le sujet. Nous avons poursuivi ces travaux en caractérisant et optimisant les propriétés de luminescence du composé à base d'ions Tb^{3+} et Eu^{3+} . Dans cette démarche, les complexes hétéro-hexanucléaires jouent un rôle clef en permettant d'exacerber ou d'inhiber les interactions entre terres rares. Nous avons caractérisé deux mécanismes de transferts : intra- et inter-entités hexanucléaires. La co-existence de ces mécanismes n'existe pas dans des polymères de coordination "classiques". Ce système présente donc des propriétés de luminescence inédites avec un intérêt du point de vue académique mais également applicatif.

La validité de notre approche ayant été démontrée, un des objectifs de nos travaux était l'élaboration de nouveaux systèmes à partir de ce précurseur. La difficulté majeure est la faible solubilité du complexe dans la plupart des solvants usuels qui pose un réel problème au niveau de la chimie. Nous avons proposé un nouveau milieu, l'éthylène glycol (et plus largement les polyols) dans lequel les entités moléculaires octaédriques présentent une bonne solubilité et sont conservées intactes. Nous avons montré qu'une interaction particulière s'établit entre le solvant et les complexes conduisant ainsi à la création, en solution, de nano-agrégats.

Nous avons effectué des tests de réactivité pour ces entités avec plusieurs espèces de ligands et contre-anions. La tendance qui se dégage est la même que celle observée lors de la précédente thèse dans les solvants organiques usuels : pour les ligands comprenant des fonctions peu réactives, aucune substitution n'a lieu ; pour les ligands fortement coordinants, il y a le plus souvent dégradation complète du complexe.

A ce titre, l'une des difficultés majeures qui a émergée durant nos travaux, est la mise en évidence de la conservation du cœur polynucléaire. Cette caractérisation structurale est essentielle mais, en général, particulièrement difficile. Les composés que nous avons obtenus sont solubilisés et ne mènent pas à l'obtention de mono-cristaux à l'état solide. Nous avons donc mis en place des moyens d'identification qui impliquent des techniques de sonde locale, telles que la luminescence ou la spectroscopie RMN à l'état solide ou liquide. Ces signatures en phase solide ou liquide nous permettent désormais de trancher quant à la conservation ou non du cœur hexanucléaire sans avoir recours à la diffraction des rayons X.

Enfin, les essais de réactivité avec des ligands polyols ont été poursuivis. Ils montrent que le complexe hexanucléaire peut être fonctionnalisé en solution par une large gamme de ligands organiques. La fonctionnalisation permet d'améliorer les propriétés de luminescence notamment la brillance. Le dernier système étudié dans le cadre de ces travaux est luminescent dans le visible mais aussi l'infrarouge.

Ces premiers résultats ouvrent une nouvelle voie. Devant le nombre important de molécules de type polyol (sucres, colorants) qui s'offre désormais à nous, on peut raisonnablement envisager que de nouveaux systèmes pourront être conçus pour fabriquer soit de nouveaux matériaux soit des molécules objets.

Notre approche fondamentale a contribué à la compréhension et l'optimisation des propriétés des complexes. Ces travaux viennent enrichir la connaissance des complexes polynucléaires de terres rares. Les précurseurs hexanucléaires sont désormais bien caractérisés et ont prouvé leurs potentialités en tant que nouvelle famille de briques moléculaires. Les propriétés de luminescence du premier matériau synthétisé à partir de ces briques sont inédites.

Les résultats décrits dans ce manuscrit sont à la base du dépôt d'une famille de brevets. Un projet de maturation, baptisé *HexaTag*, et visant à faciliter le transfert de cette technologie nous a été attribué par la SATT Ouest Valorisation.

La recherche ne s'arrête pas là, nous avons découvert l'affinité particulière des complexes hexanucléaires pour les polyols. Cette découverte permet, nous l'espérons, de concevoir de nouveaux systèmes présentant des propriétés physiques originales. C'est une page qui se tourne, mais l'histoire continue.

La Figure 143 permet de visualiser les deux objectifs réalisés lors de ces travaux de thèse : l'assemblage modulaire et la fonctionnalisation de complexes hexanucléaires de terres rares.

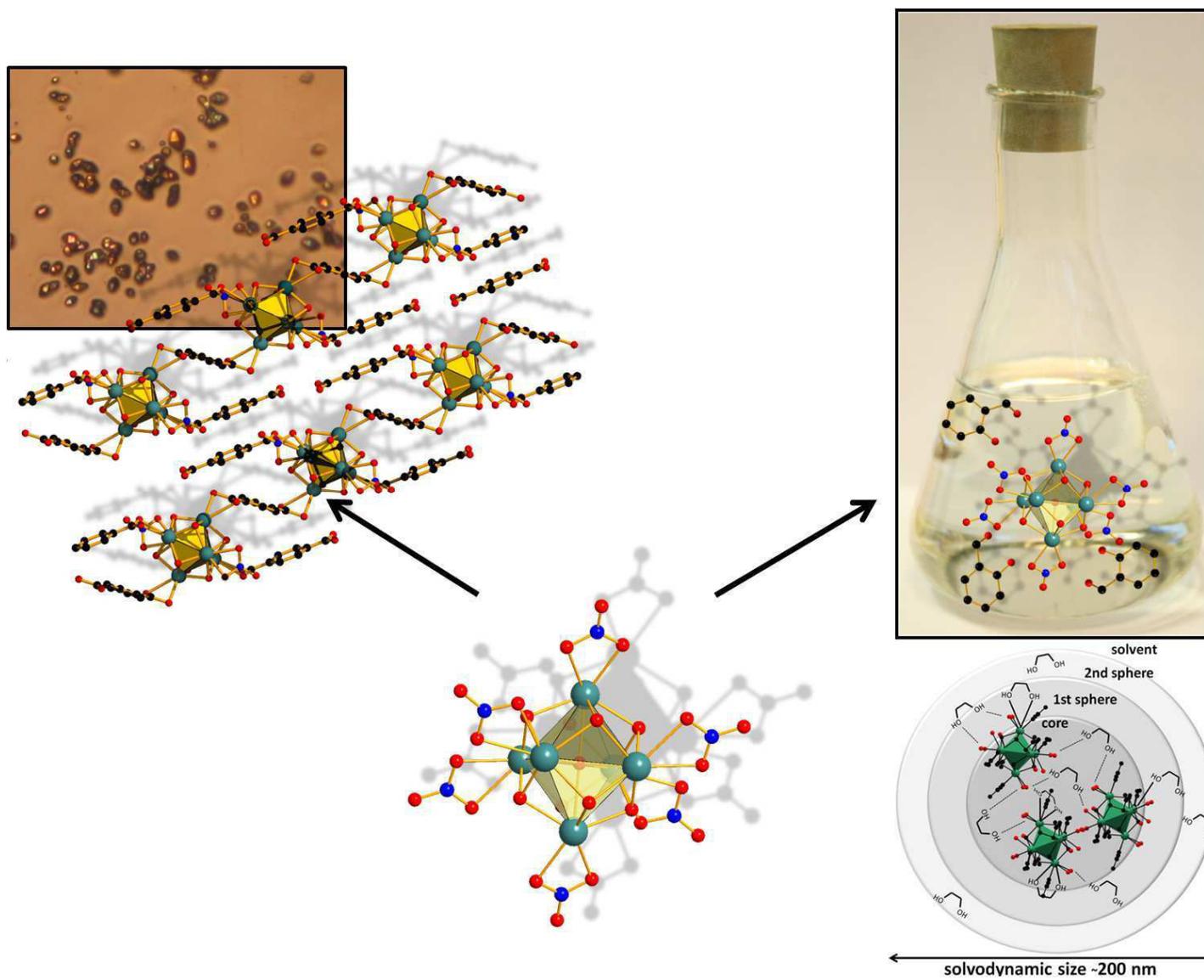


Figure 143 : Assemblage modulaire et fonctionnalisation de complexes hexanucléaires de terres rares.

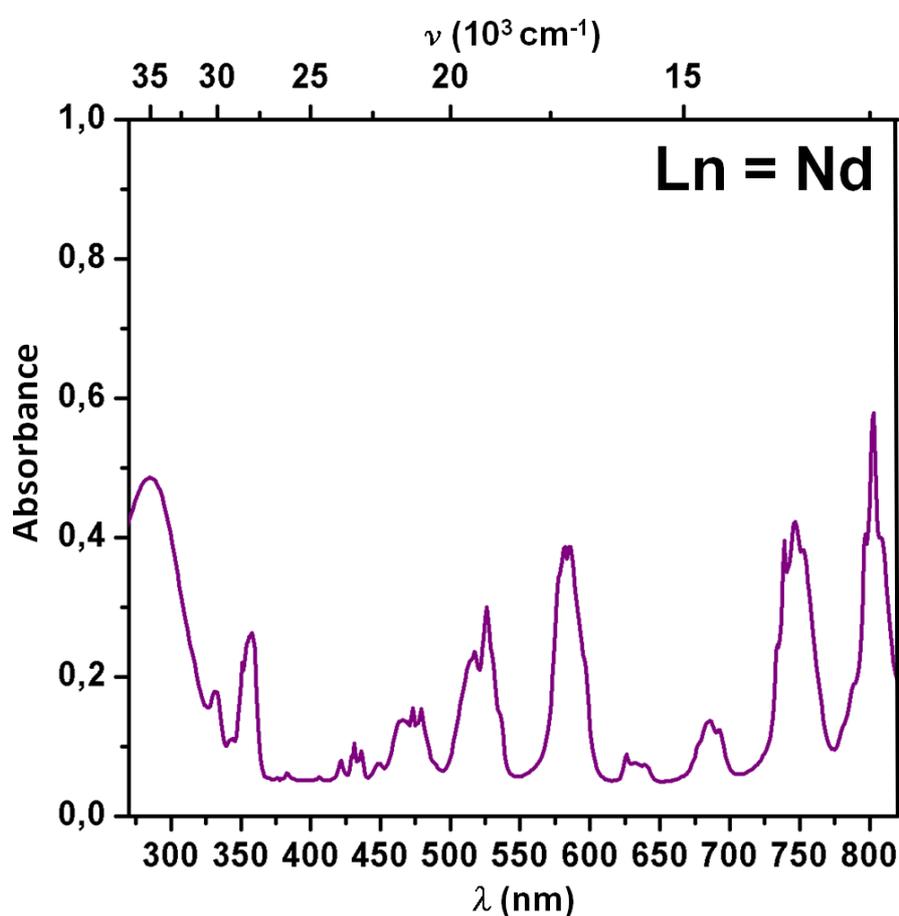
Annexes

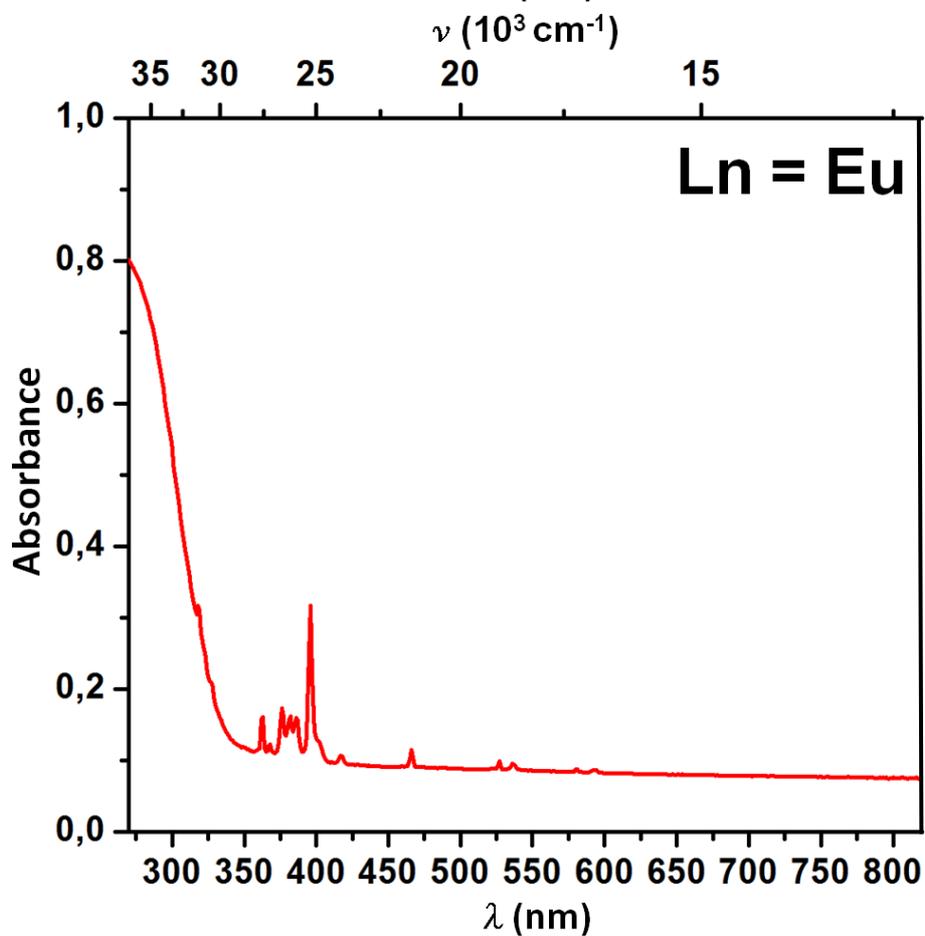
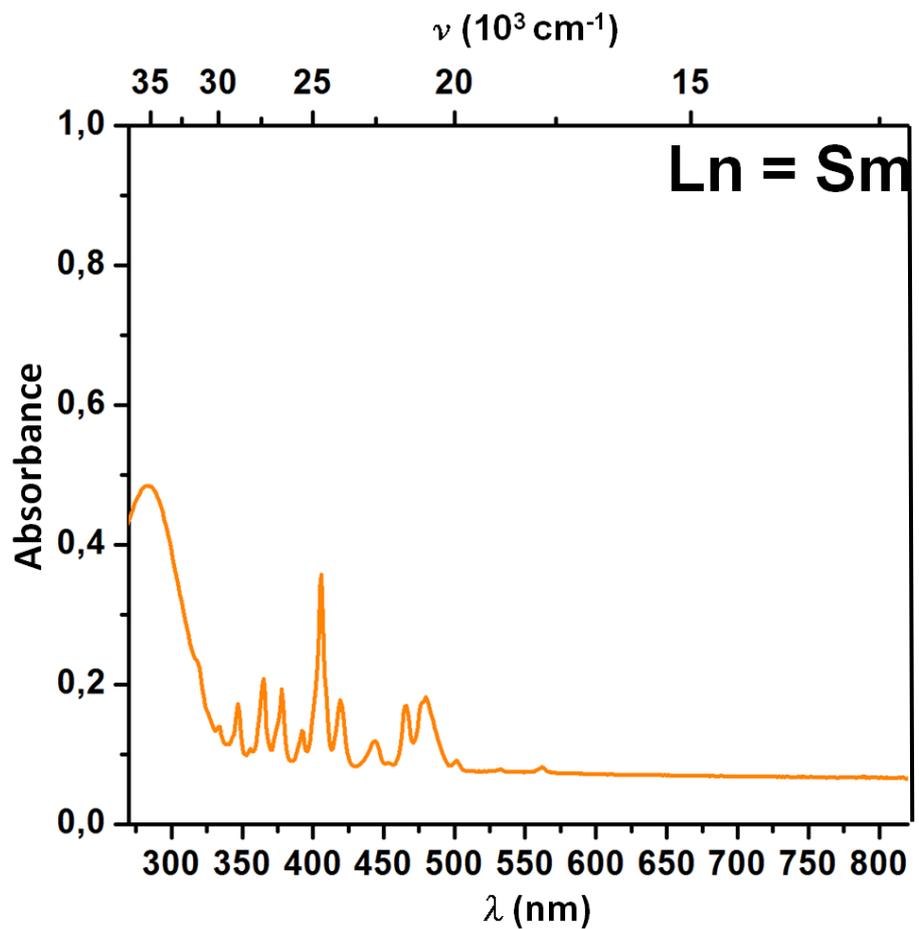
Annexe 1 : Spectres d'absorption UV-Vis des complexes homo-hexanucléaires.....	1A
A1.1. Phase solide 12 : 2	1A
A1.2. En solution dans l'éthylène glycol.....	7A
Annexe 2 : Spectres de luminescence des complexes homo-hexanucléaires.	13A
A3.1. Phase solide 12 : 2	13A
A3.2. En solution dans l'éthylène glycol.....	18A
Annexe 3 : Paramètres structuraux	21A
A3.1. $\{[Y_6O(OH)_8](NO_3)_2(bdc)(Hbdc)_2.2NO_3.H_2bdc\}_\infty$	21A
A3.2. $[Y_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_8(H_2O)_{24}]I_8.8H_2O$	22A
A3.3. $[Dy(bza)_3(EG)]_n$	26A
A3.4. $[Yb(bza)_3(EG)]_n$	29A
A3.5. $\{[Tb(BDC)_{1.5}(H_2O)](DMF)(H_2O)\}_\infty$	33A
Annexe 4 : Abaques de correction de composition des complexes hétéro-hexanucléaires	36A
Annexe 5 : Coefficient d'absorption molaire du complexe hexanucléaire d'erbium à 525 nm en solution dans l'éthylène glycol (C = 0.03M)	44A
Annexe 6 : Viscosité des solutions diluées EG : EtOH de complexes hexanucléaires Ln = Eu	45A
Annexe 6 : Profil spectral des lampes UV utilisées.....	46A
Annexe 7 : Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre de la phase 12 : 2 et 14 : 2 en fonction de la terre rare	48A
Annexe 8 : TGIR RMN Très Hauts Champs.....	49A
Annexe 8 : Publication $\{Dy(bza)_3(EG)\}_n$ version soumise	51A
Annexe 9 : Diagramme d'OM du ligand HBA	58A
Annexe 9 : Liste des publications et brevets.....	59A

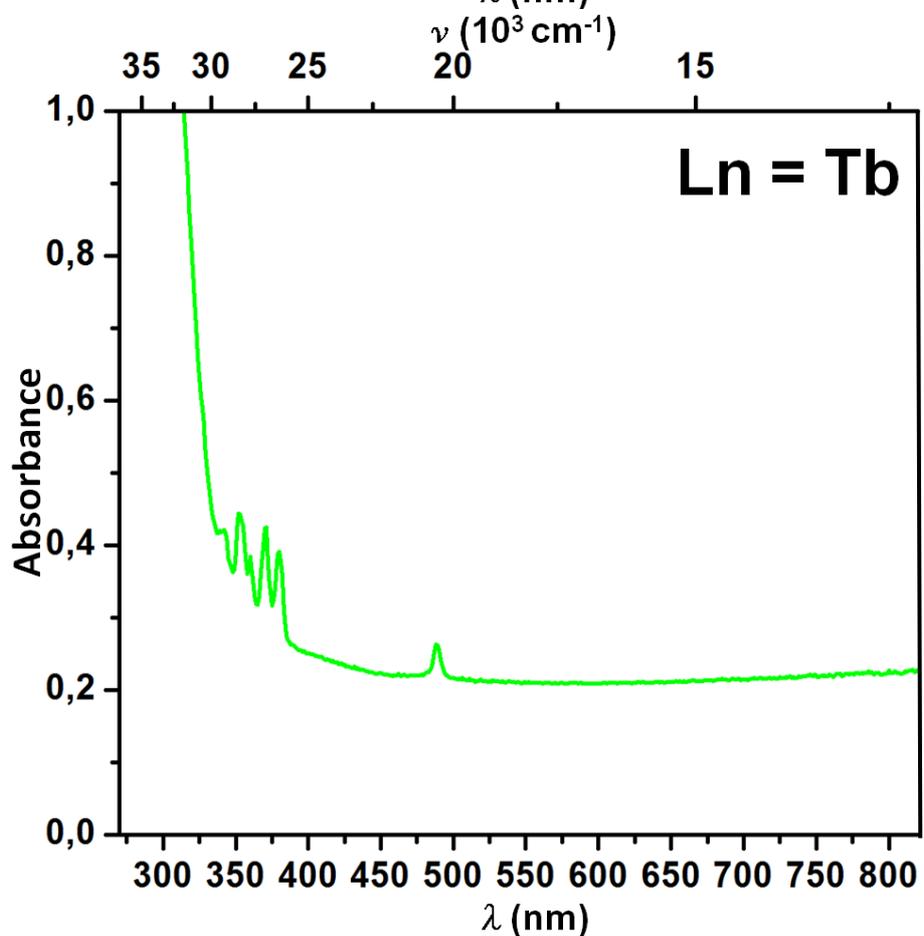
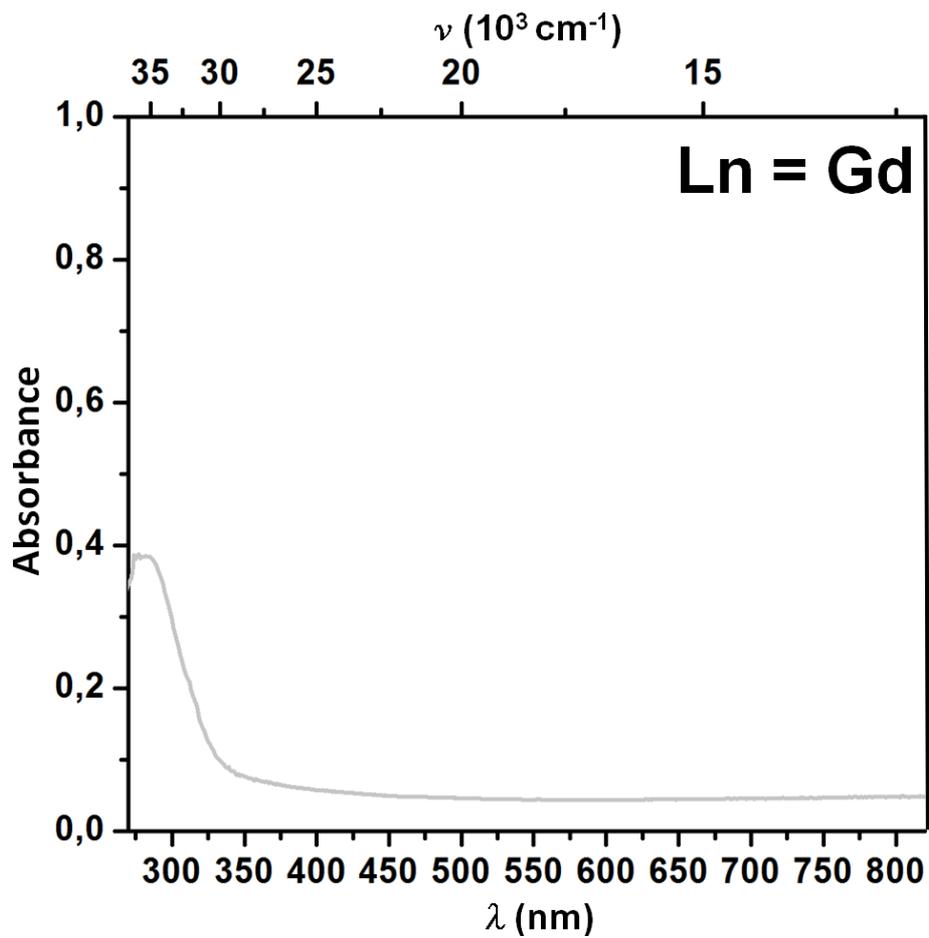
Annexe 1 : Spectres d'absorption UV-Vis des complexes homo-hexanucléaires.

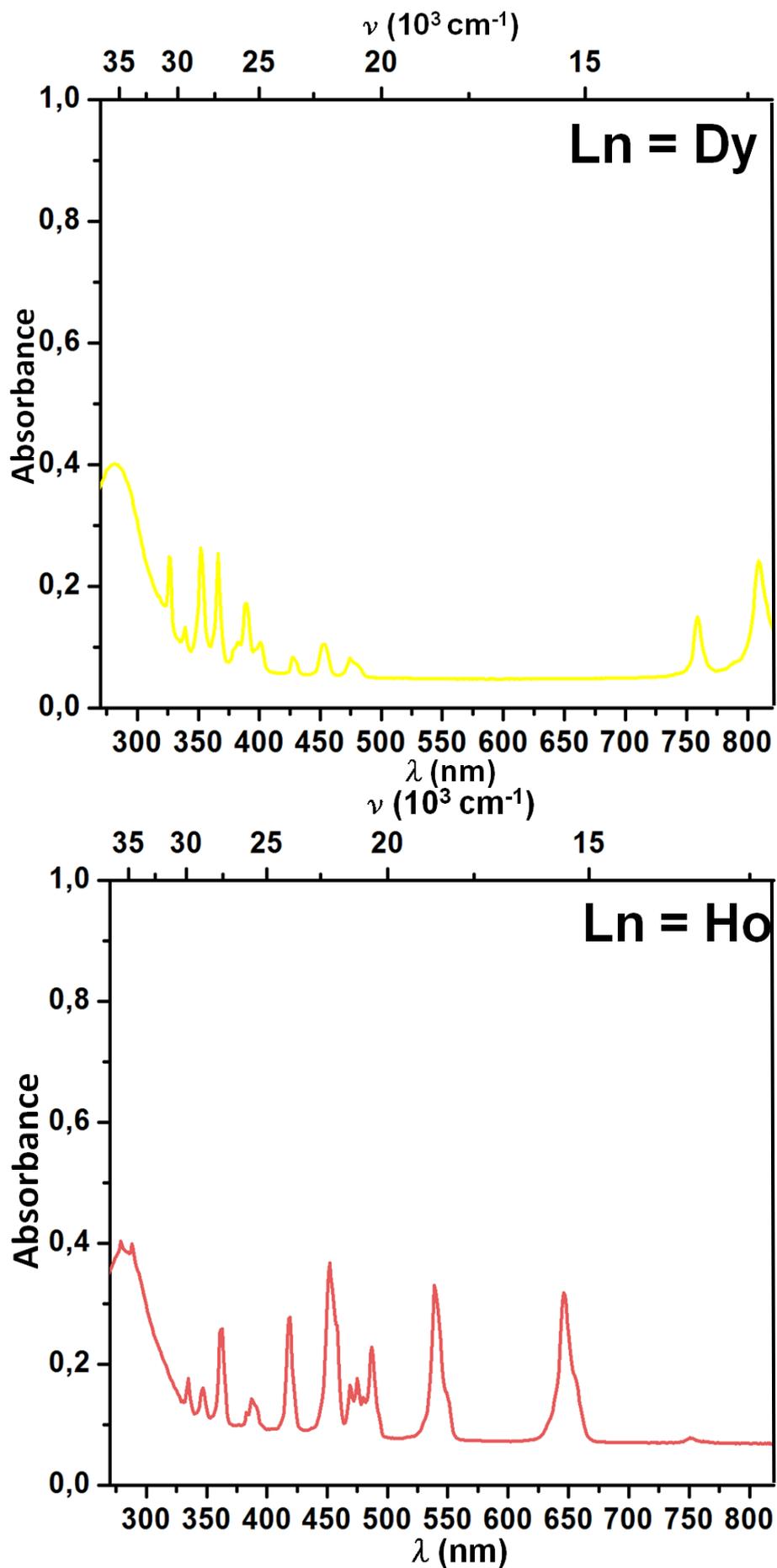
Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés en mode double faisceau à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 650. La plage spectrale a été fixée de 270 à 820 nm par pas de 1 nm. Les mesures sur solide pulvérulent ont été effectuées en réflectance diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration Perkin-Elmer couverte de Spectralon. Pour les mesures en solution, la concentration en complexes hexanucléaires est fixée à 0.003M ($C_0/10$).

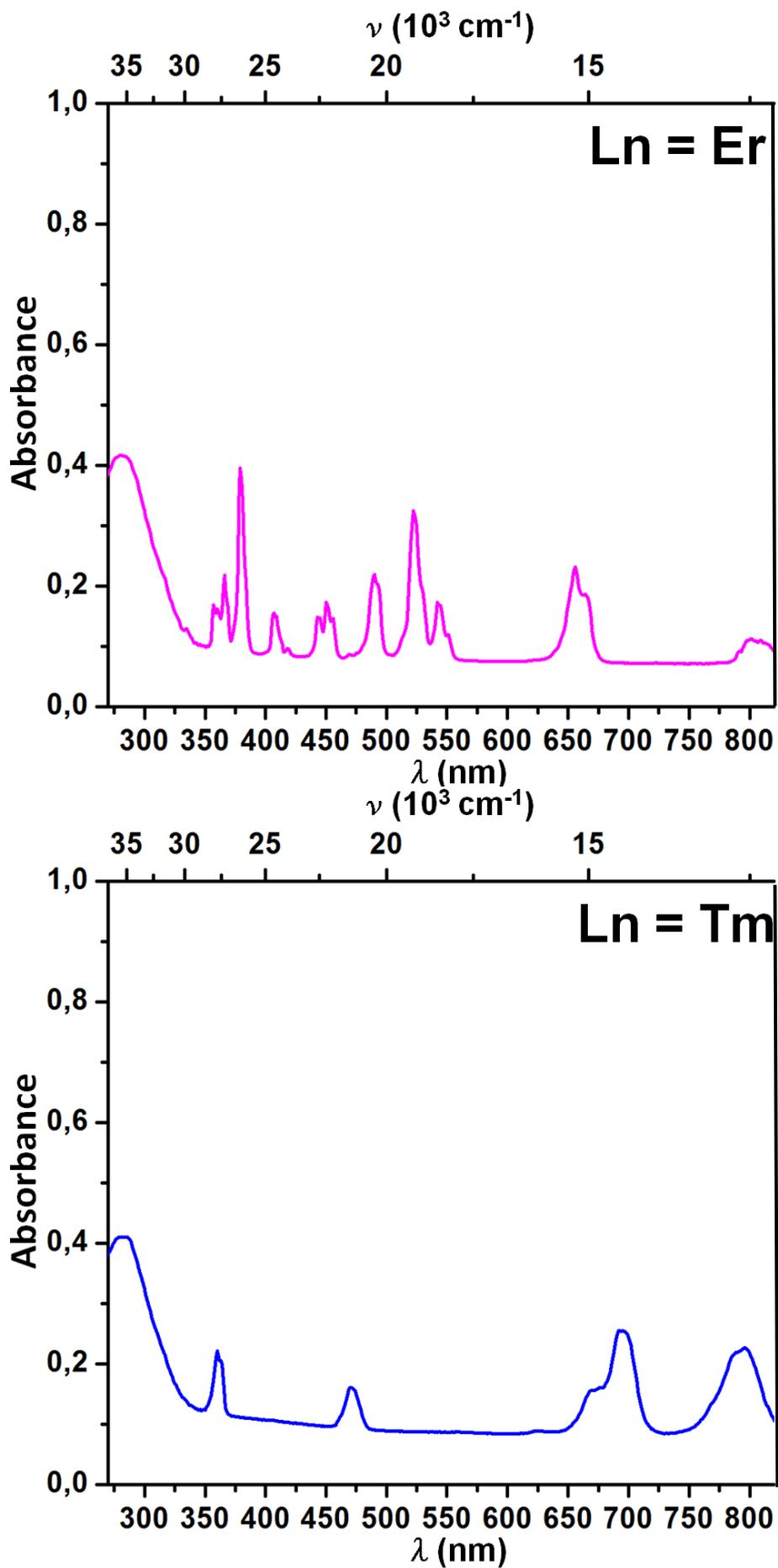
A1.1. Phase solide 12 : 2

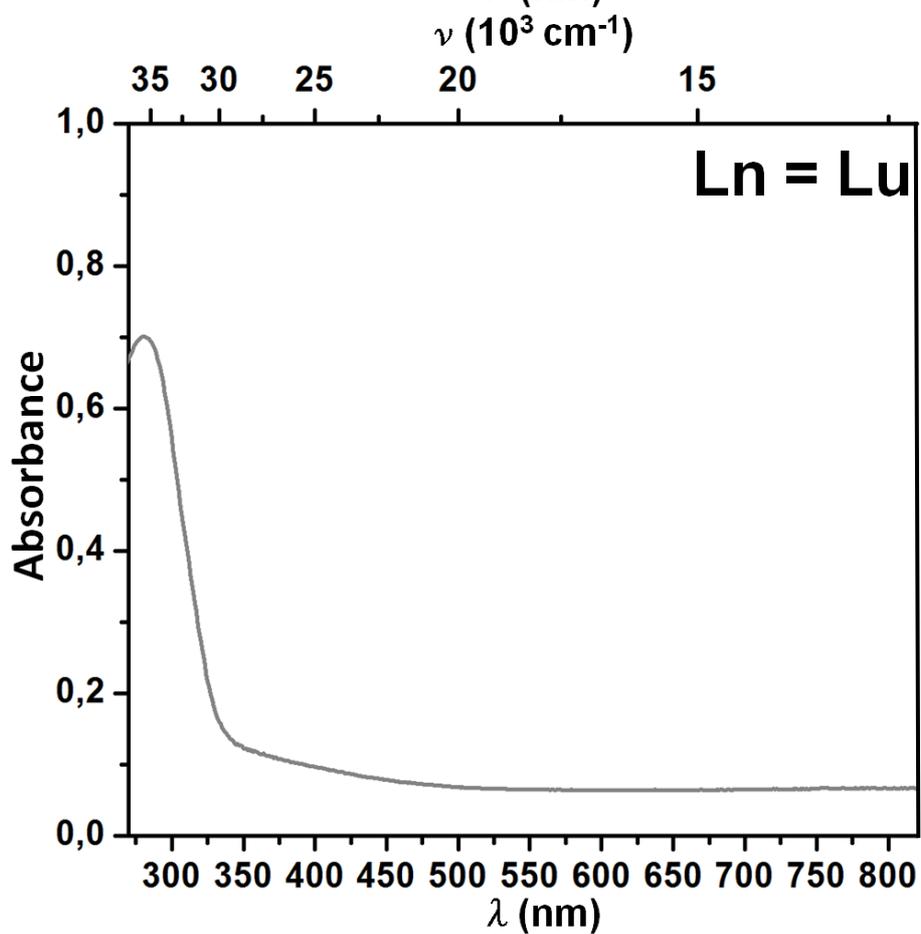
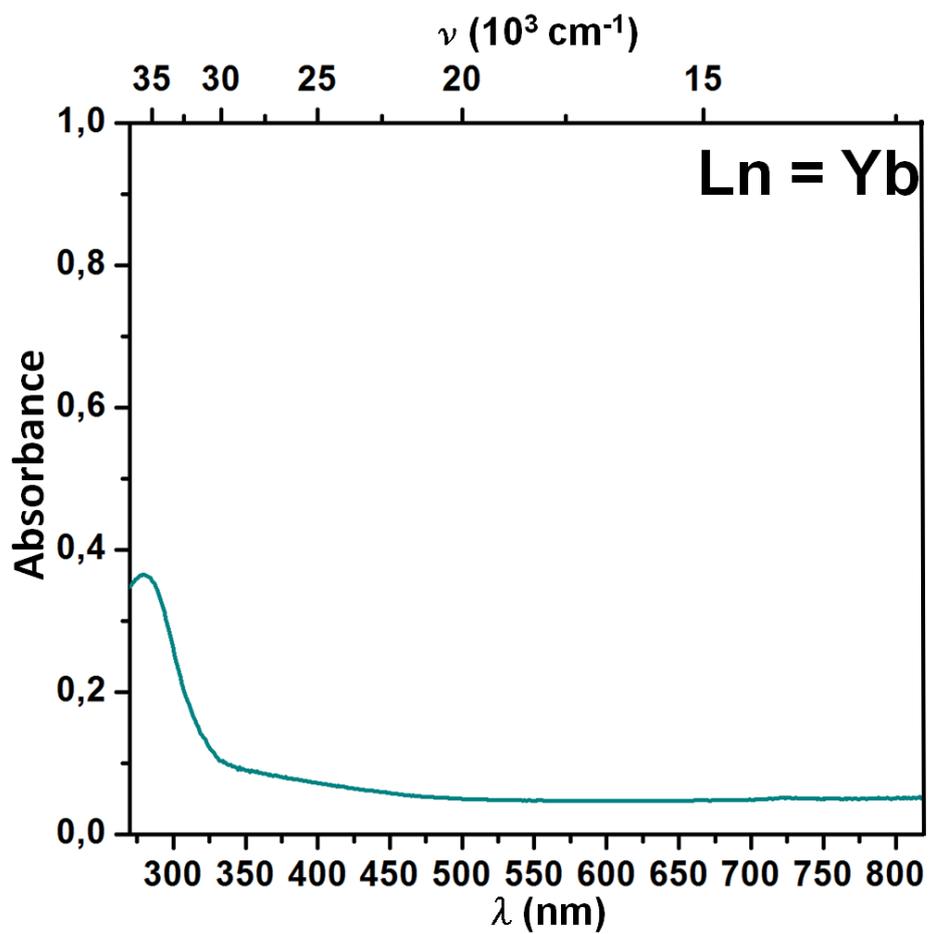


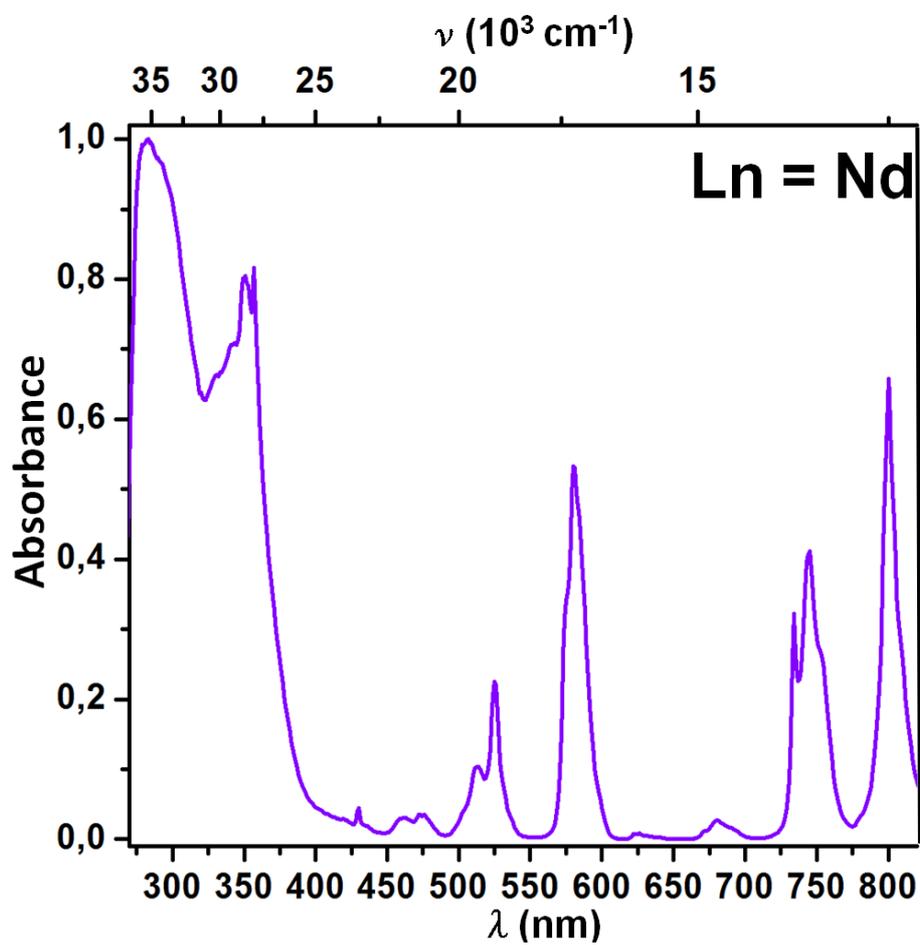
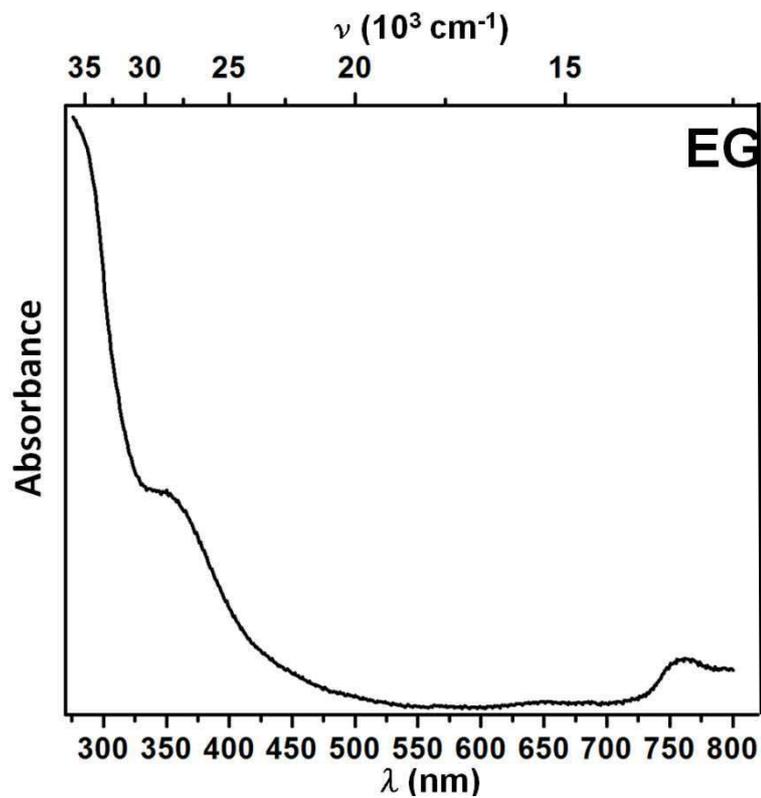


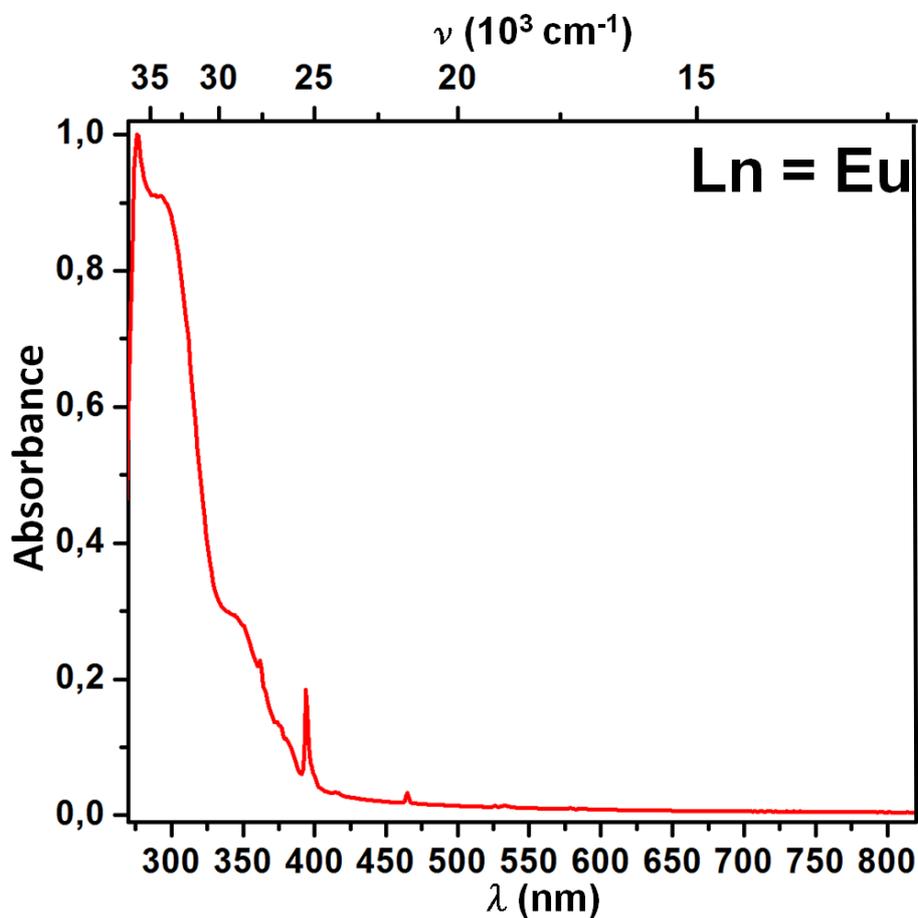
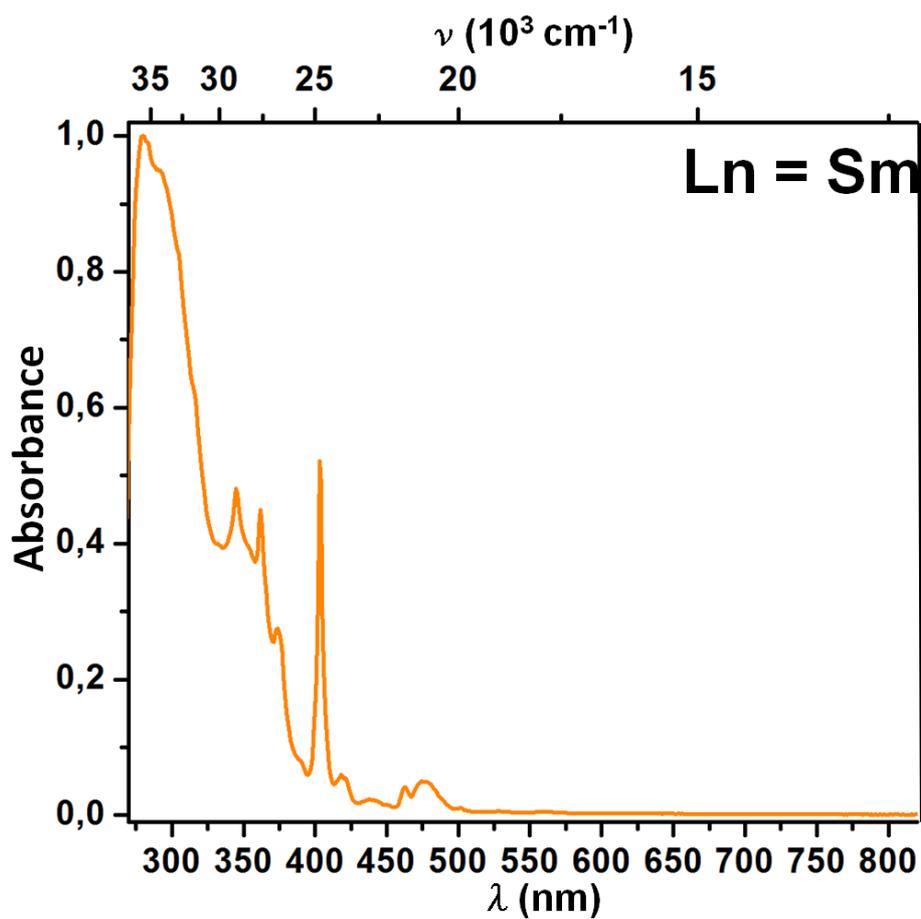


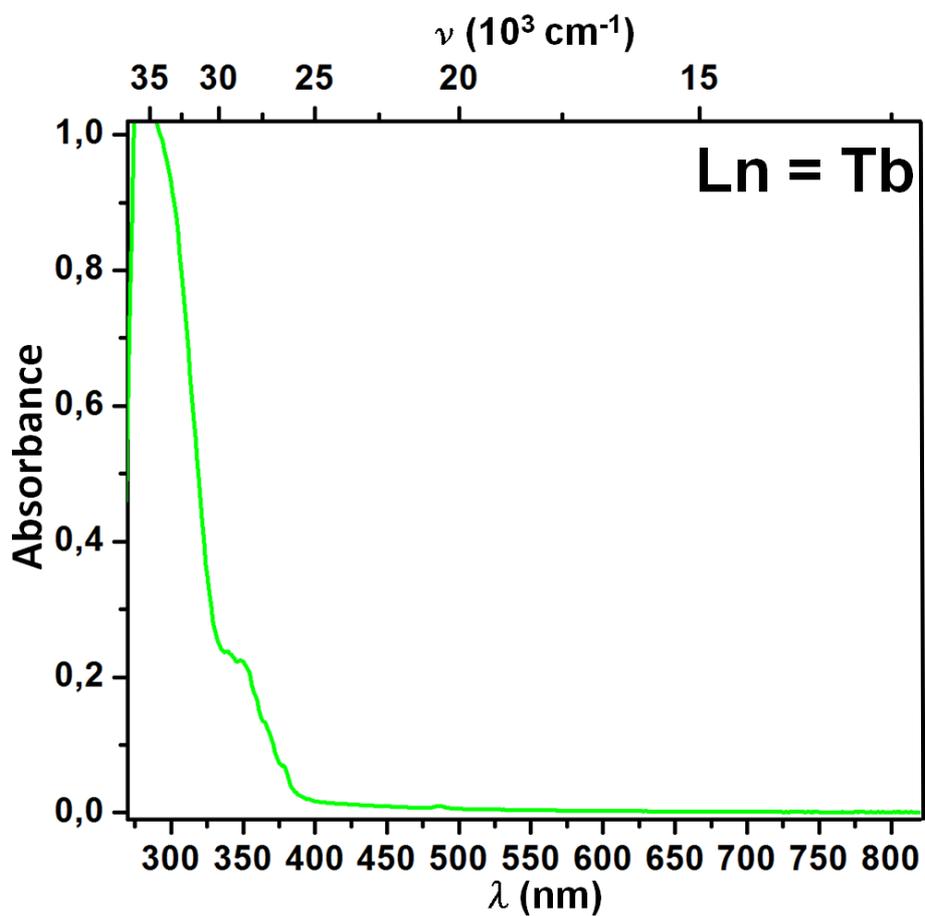
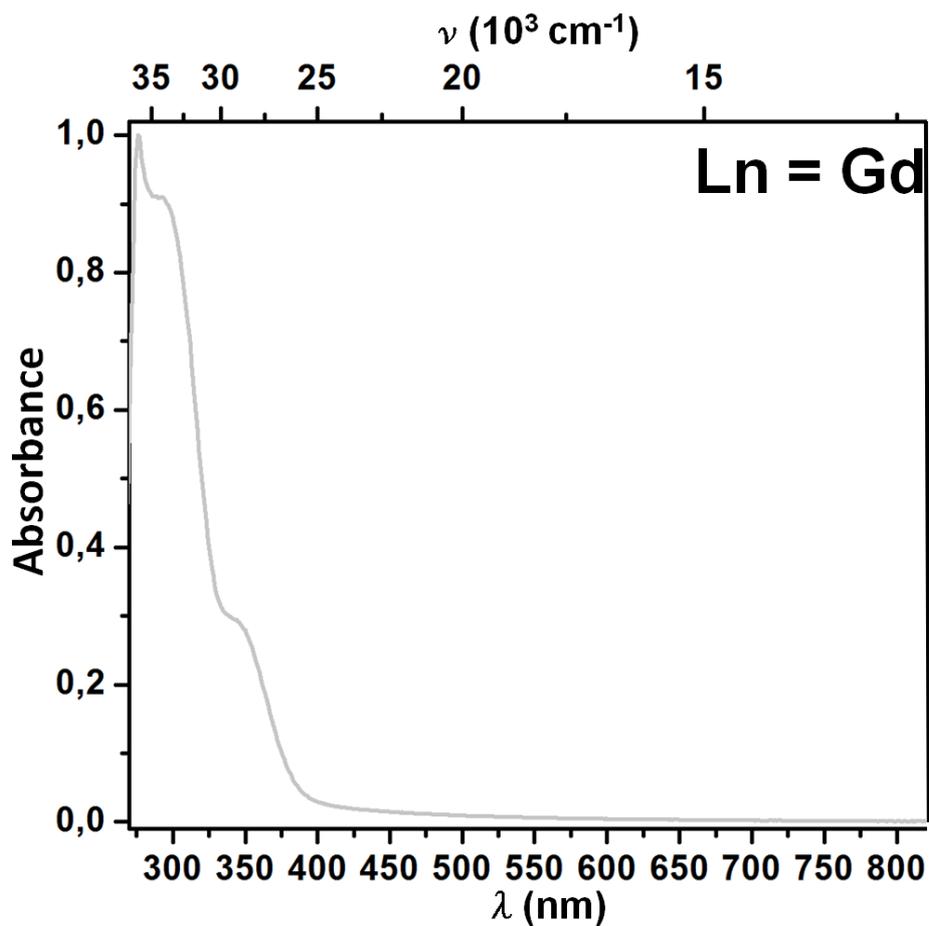


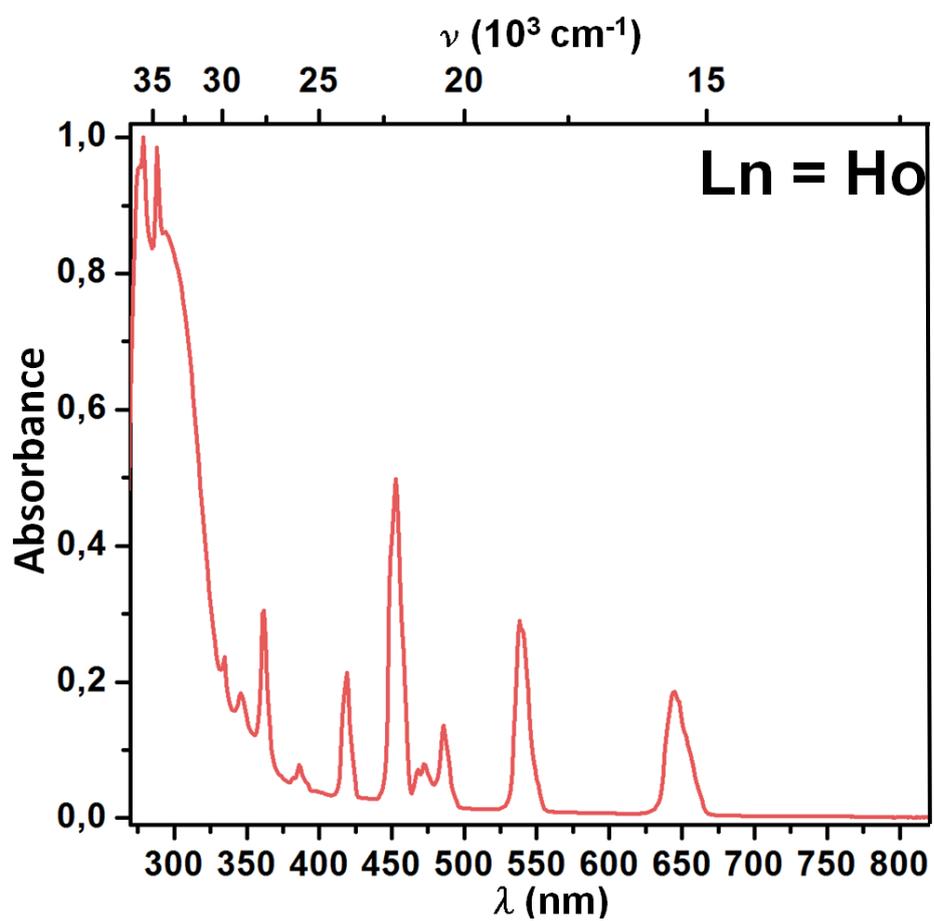
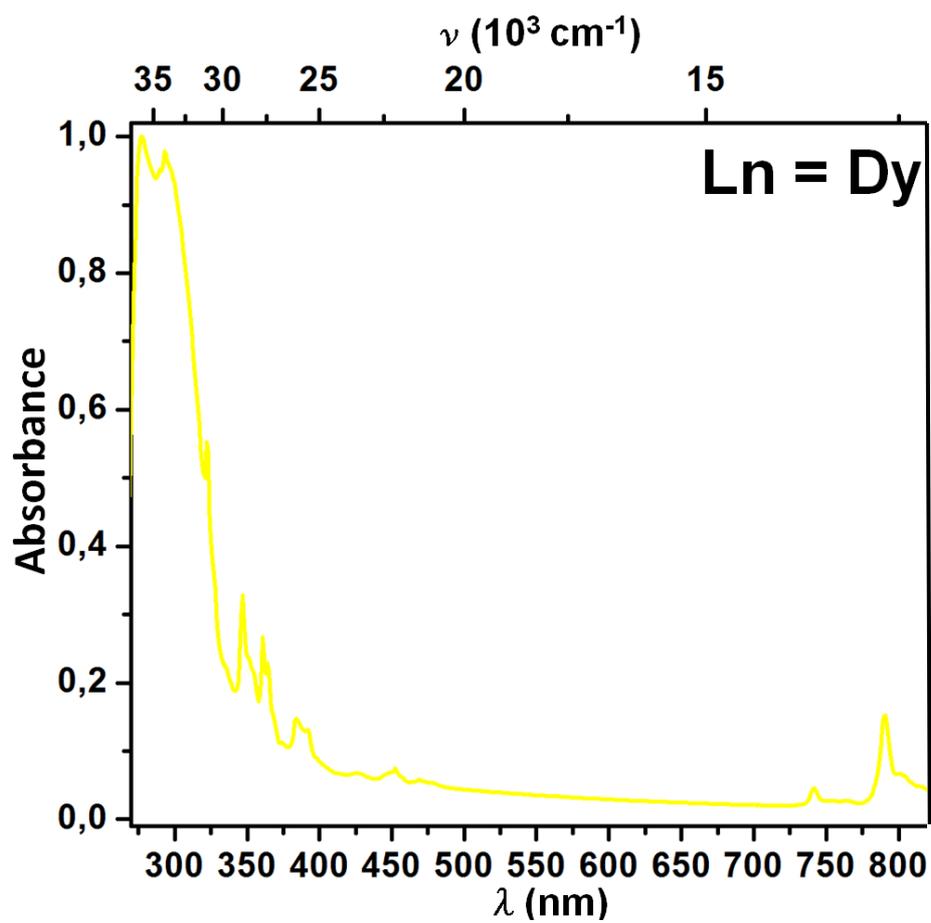


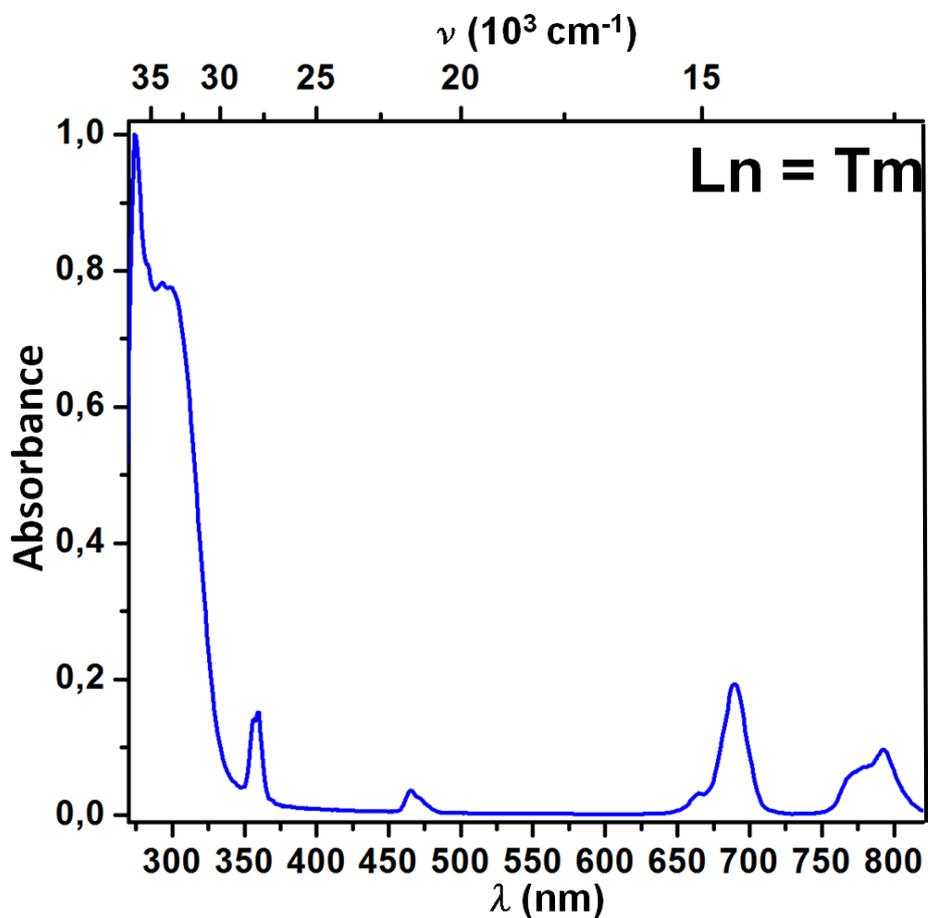
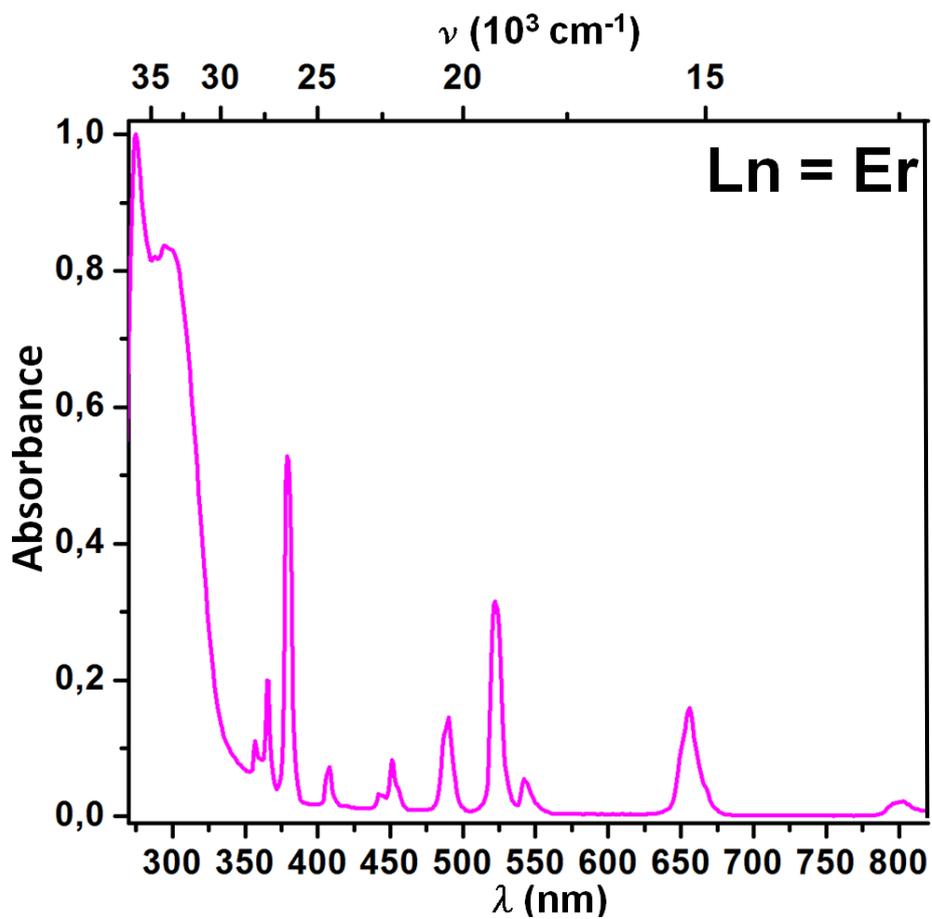


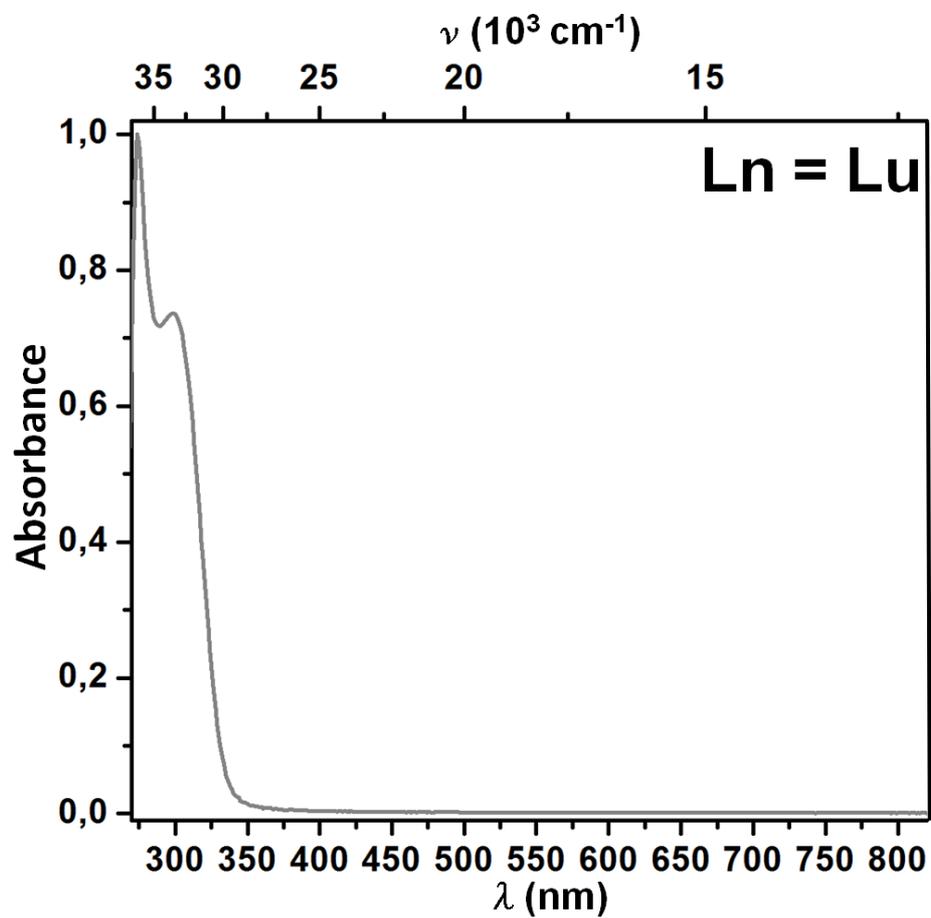
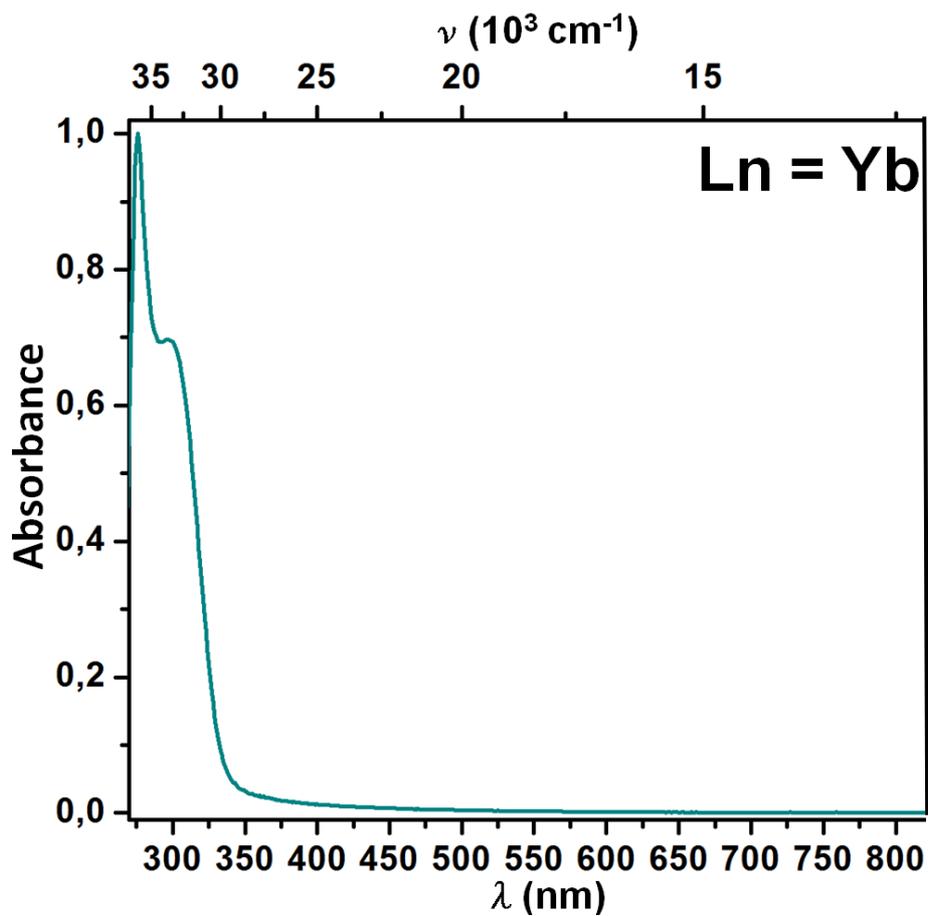
A1.2. En solution dans l'éthylène glycol







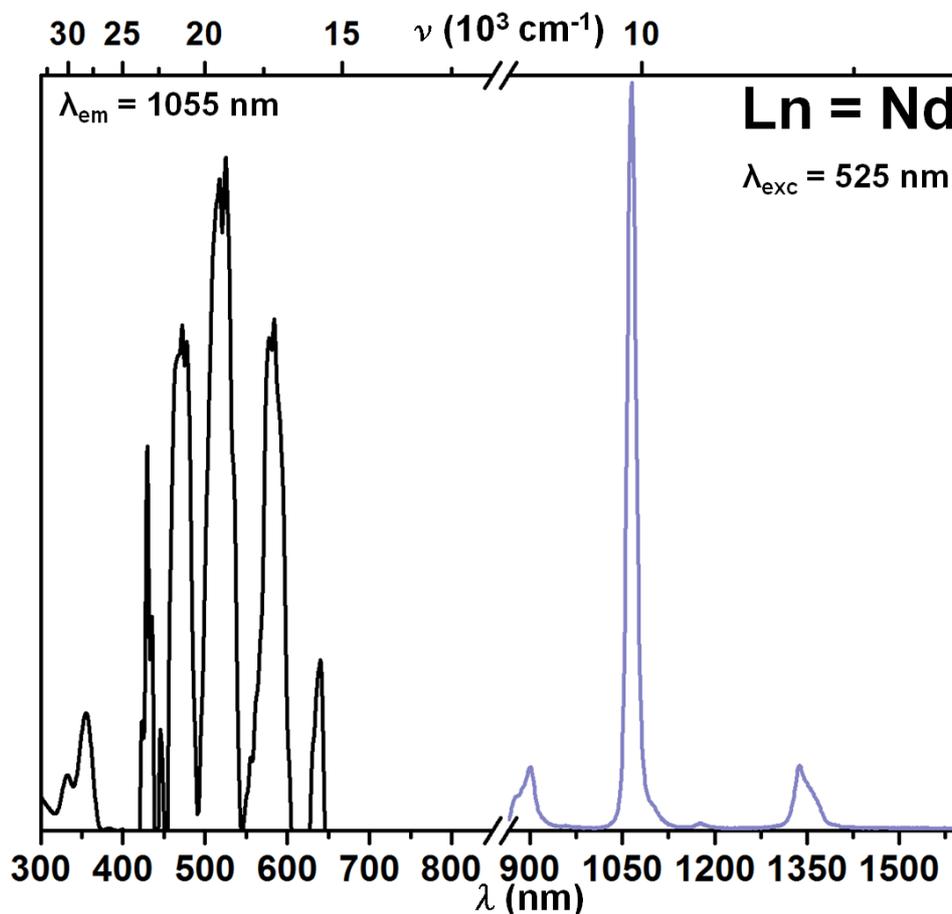


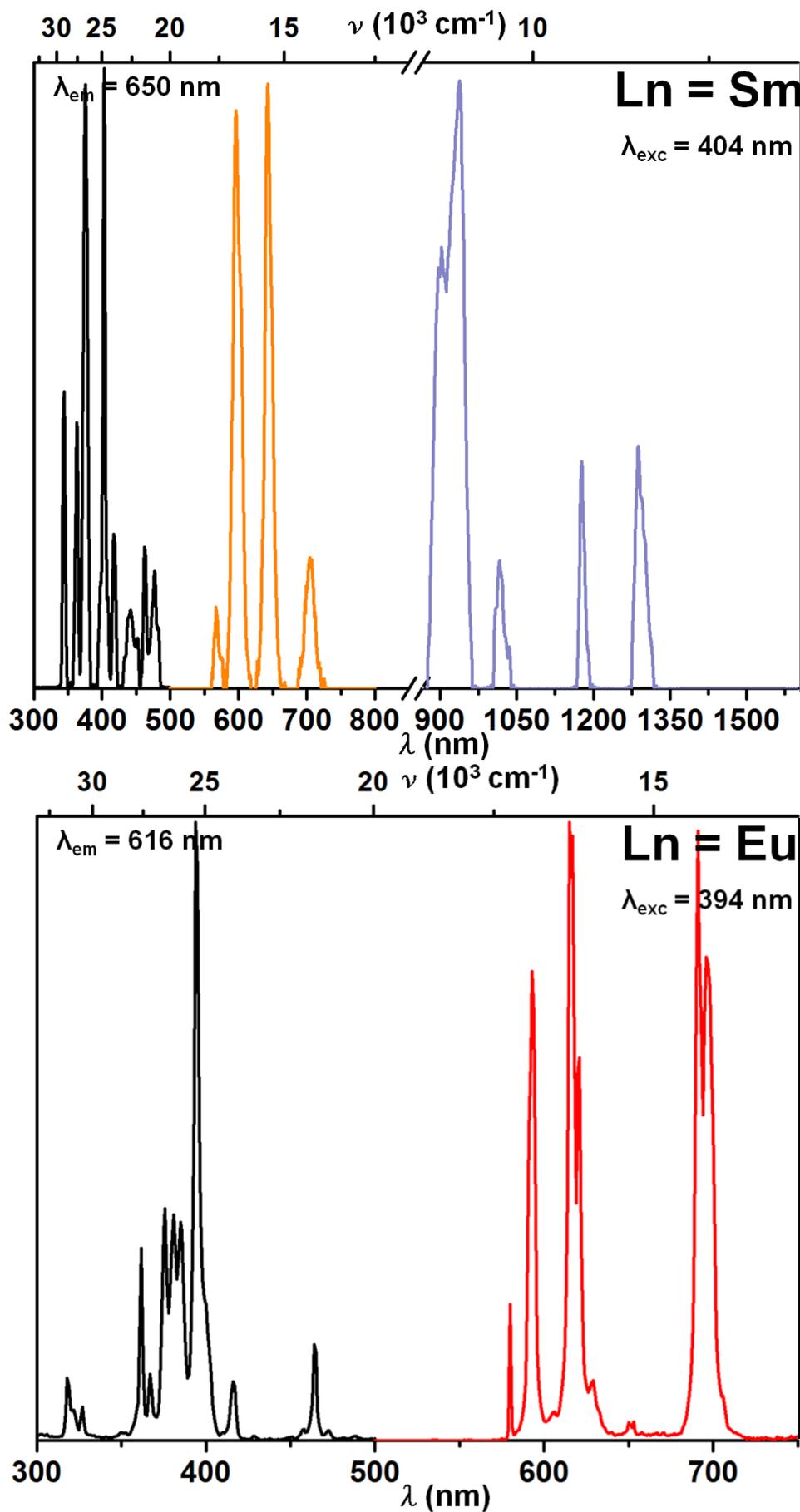


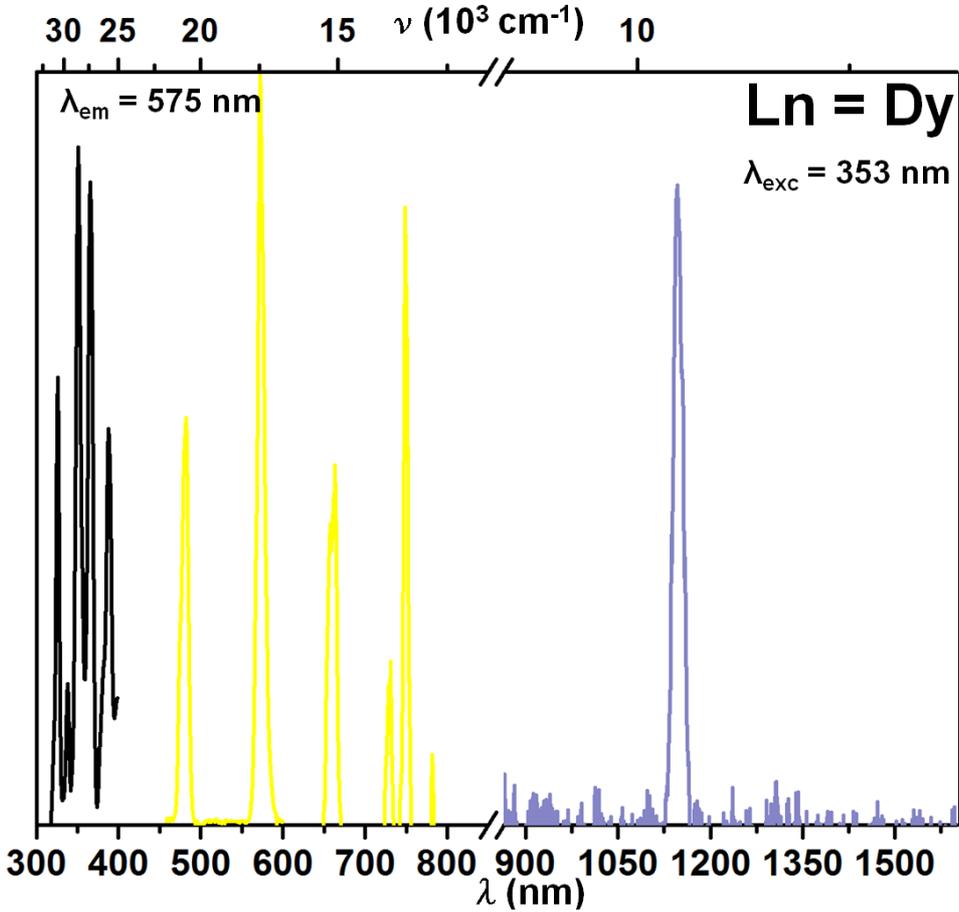
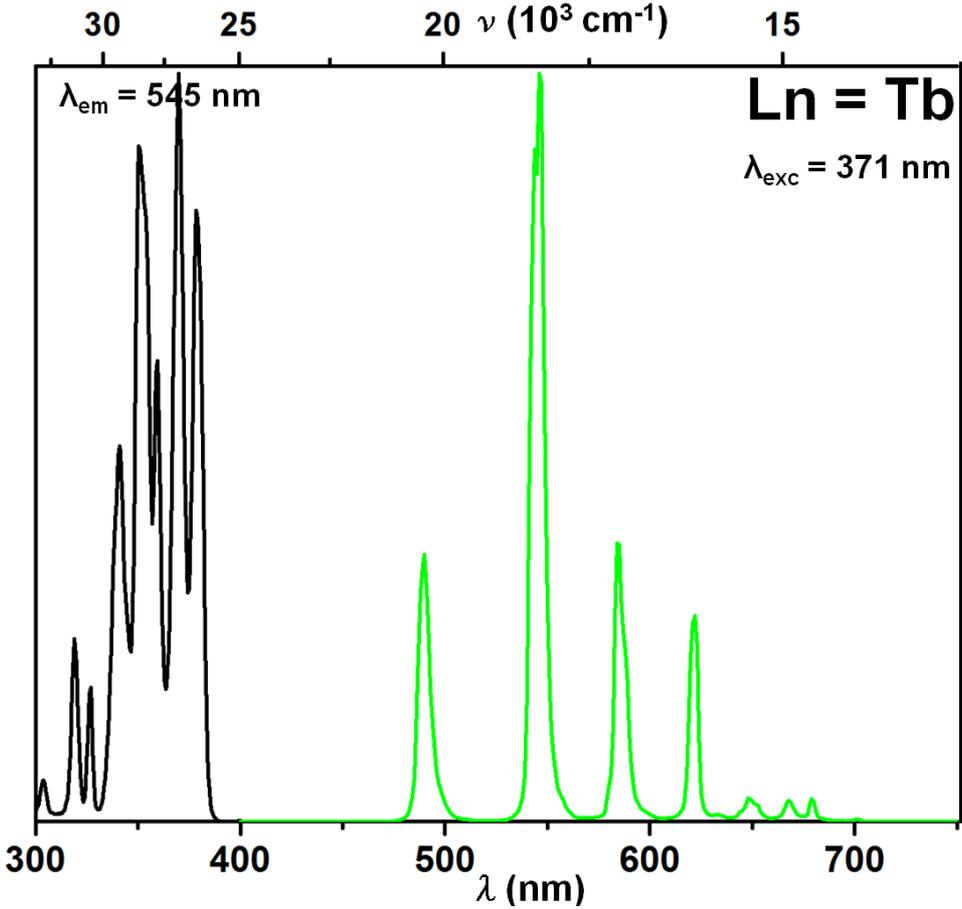
Annexe 2 : Spectres de luminescence des complexes homo-hexanucléaires.

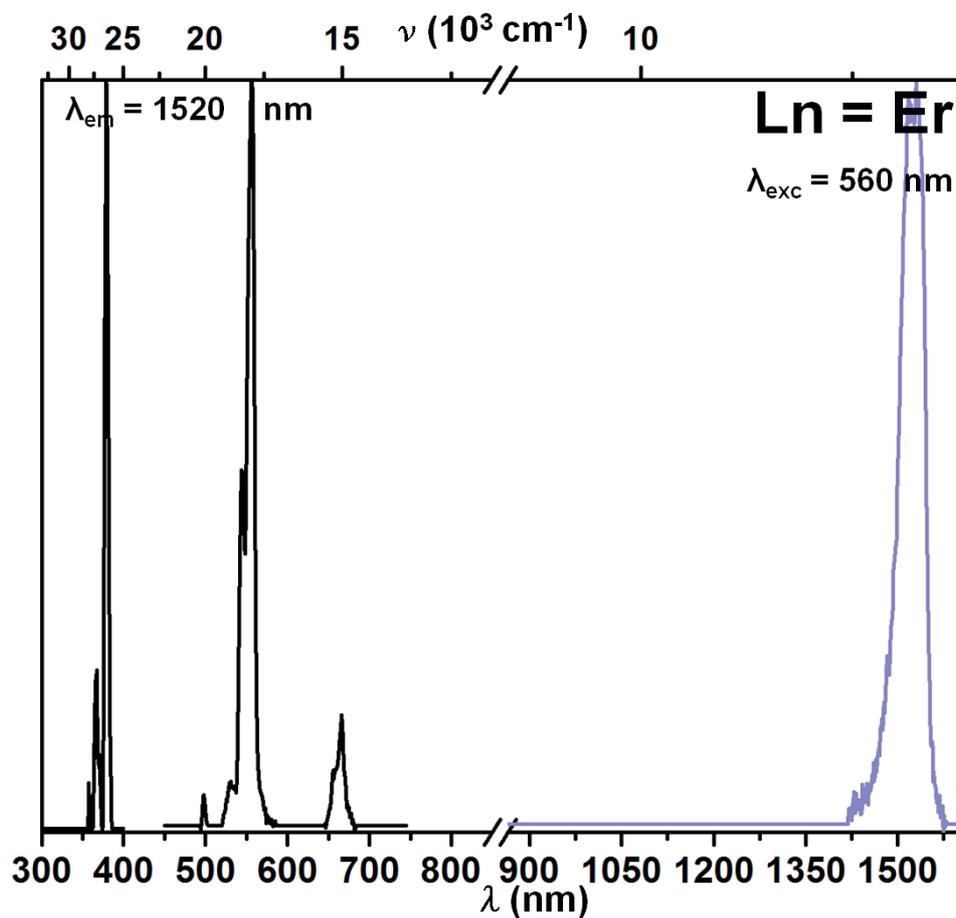
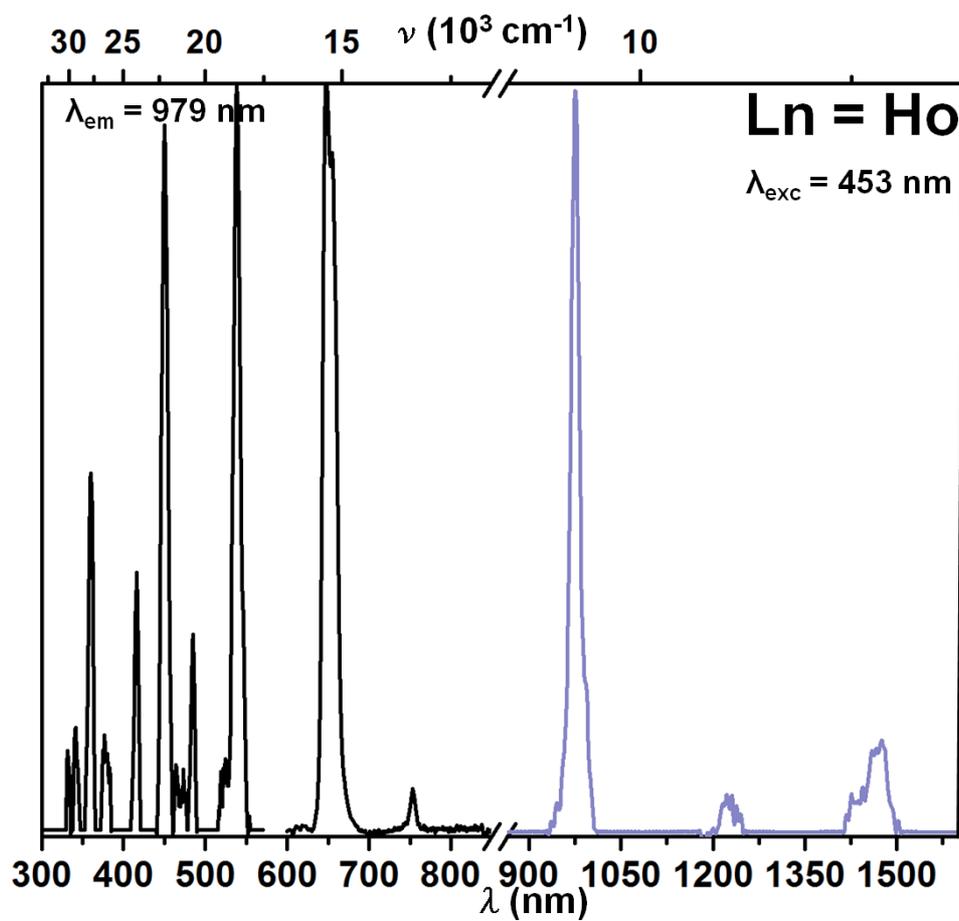
A3.1. Phase solide 12 : 2

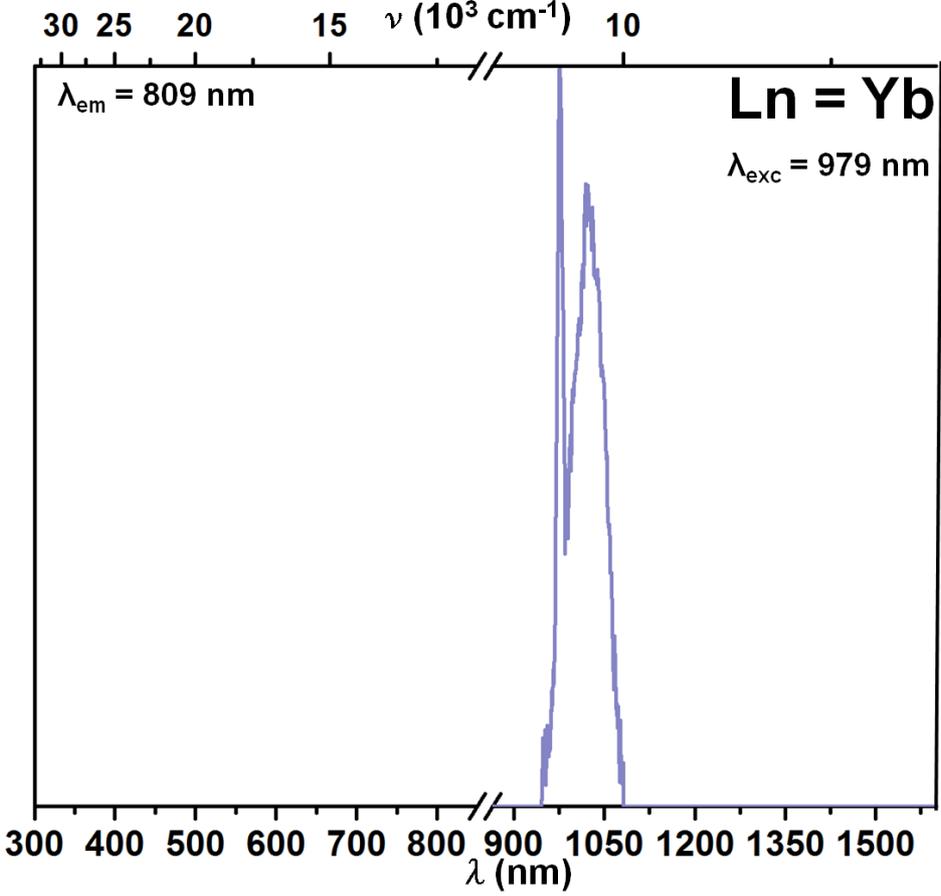
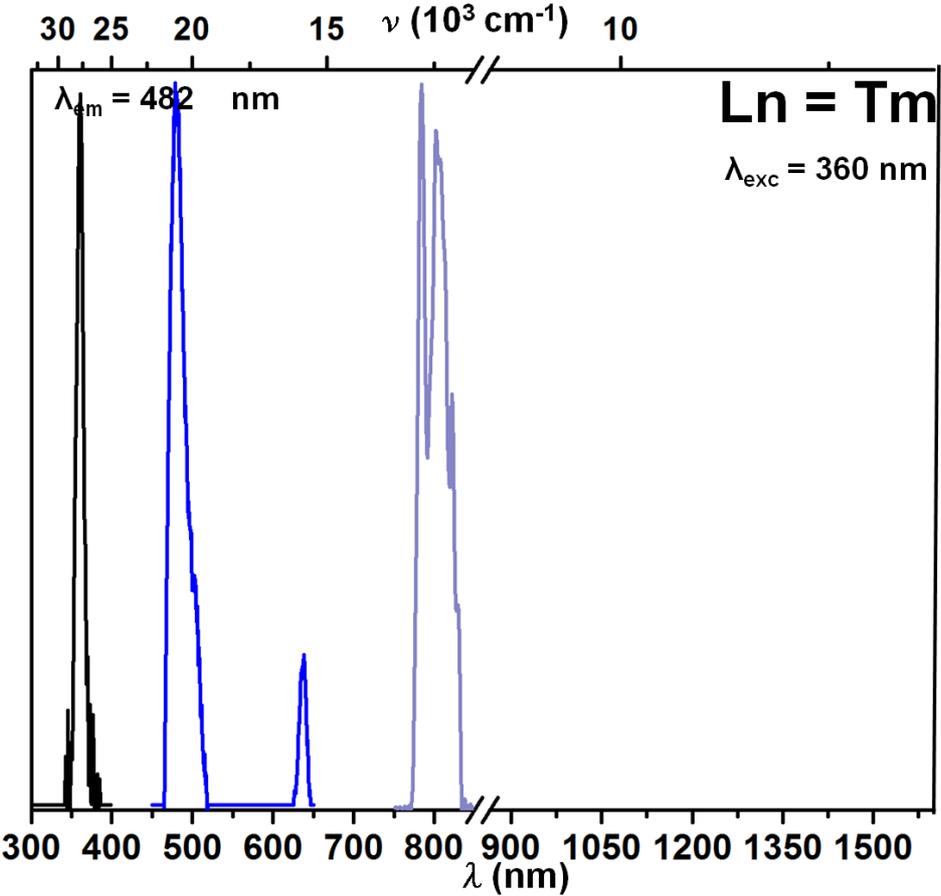
Les spectres de luminescence pour Ln = Nd-Yb (sauf Gd) ont été mesurés à l'ambiante directement sur solide pulvérulent avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III équipé d'une lampe pulsée au Xe. Les rendements quantiques ont été mesurés par méthode absolue dans une sphère d'intégration Jobin-Yvon.





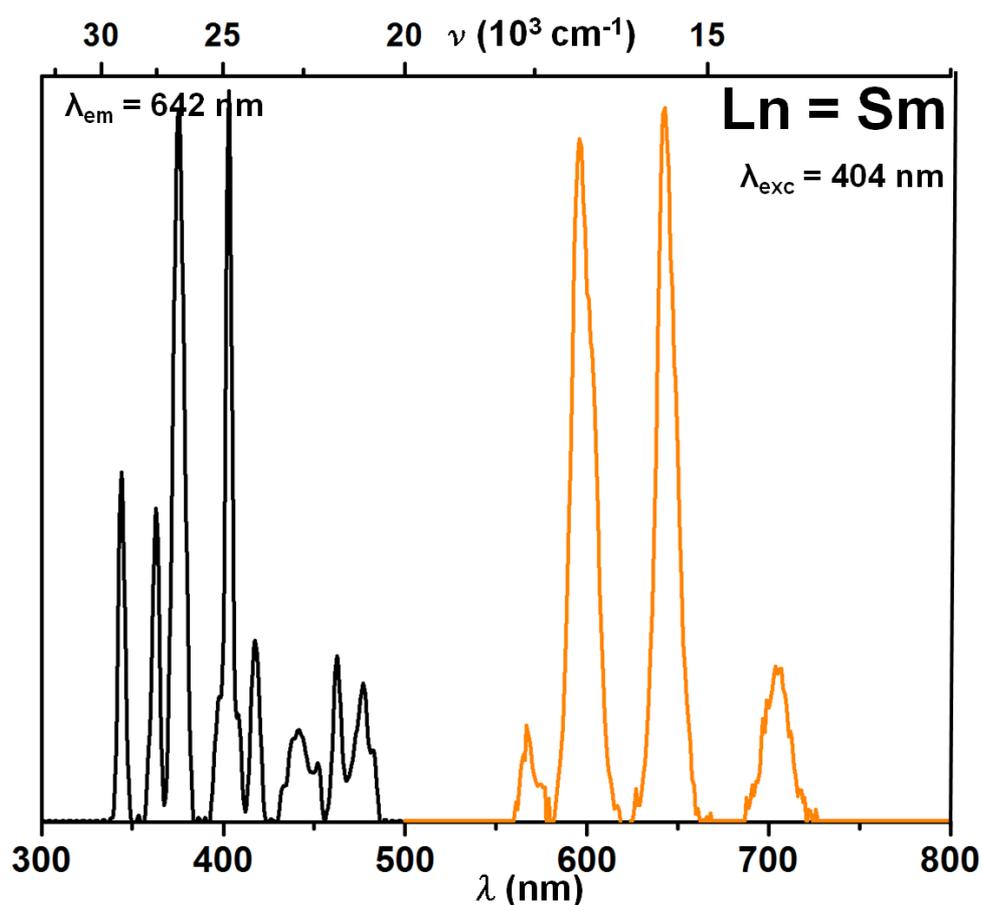


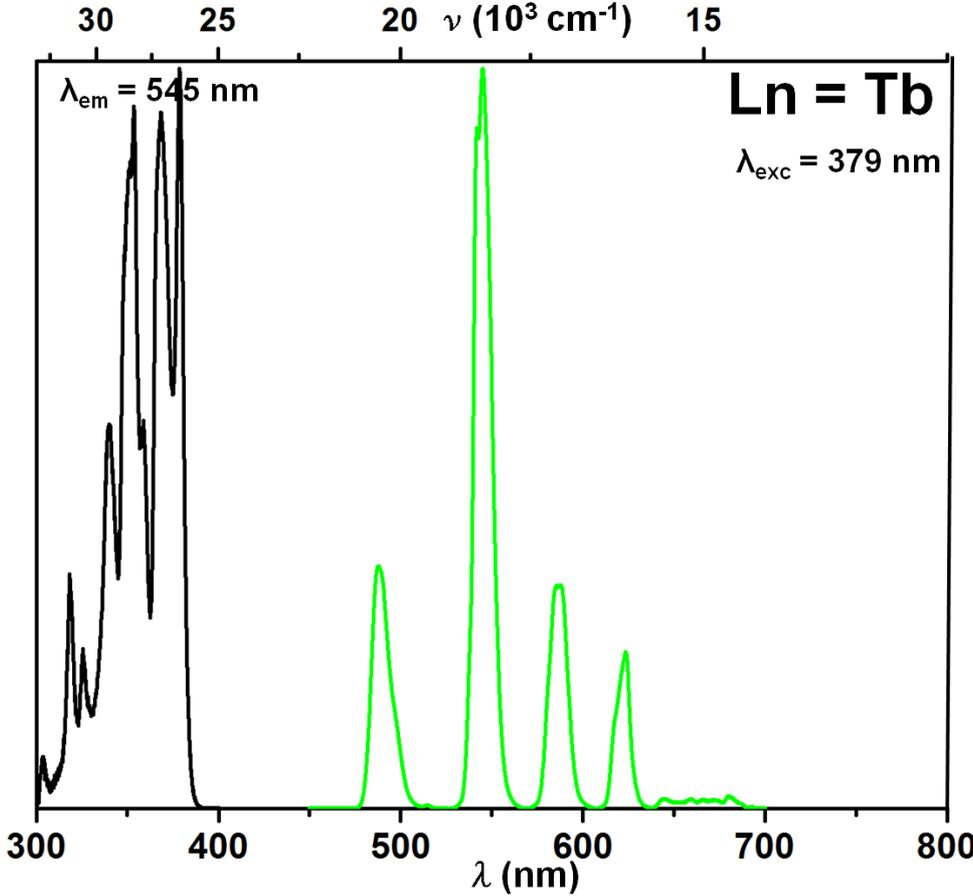
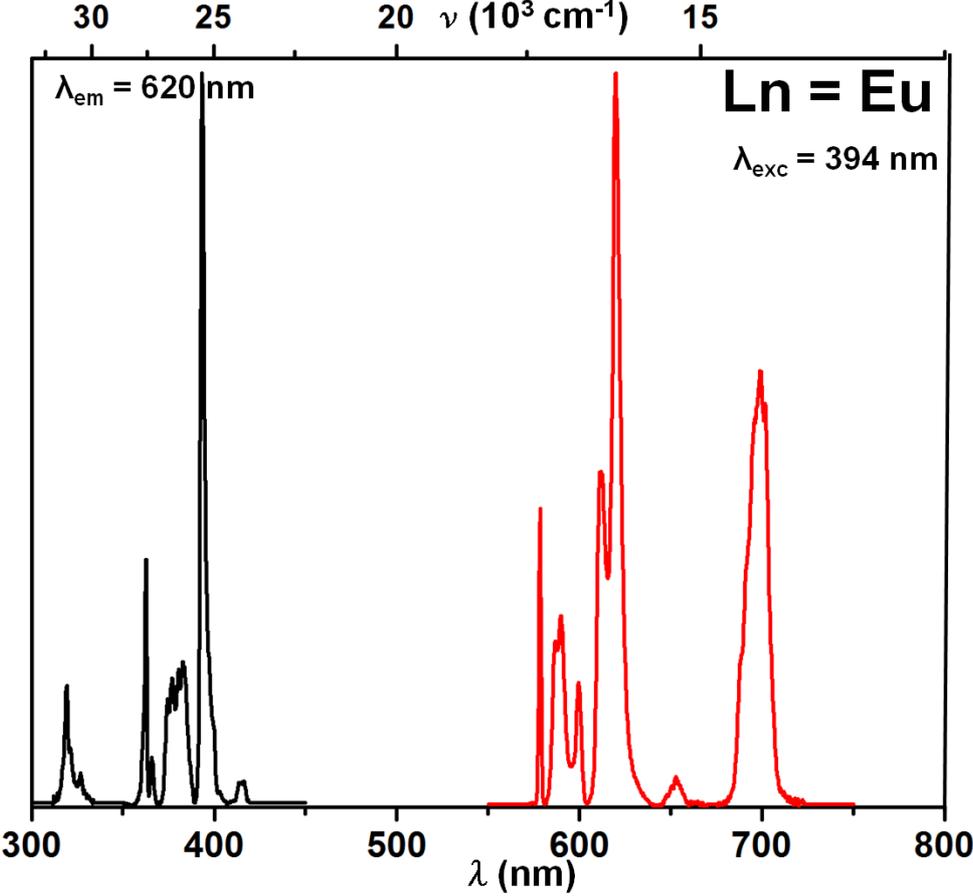


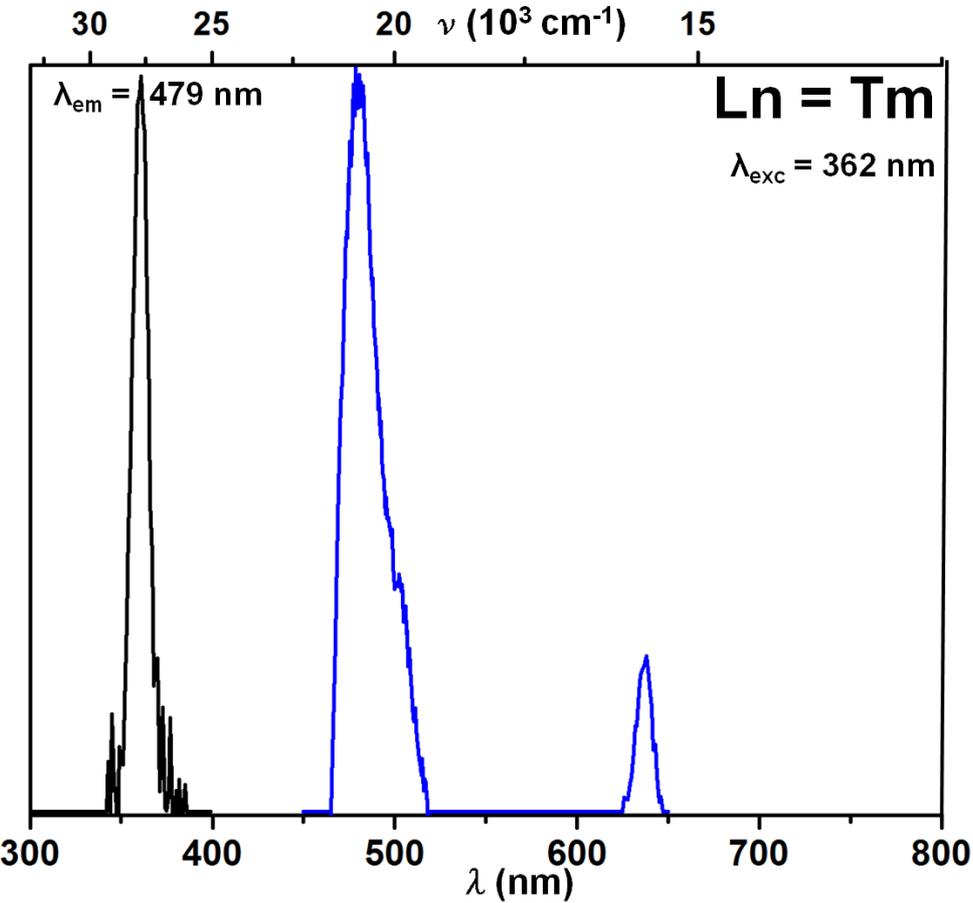
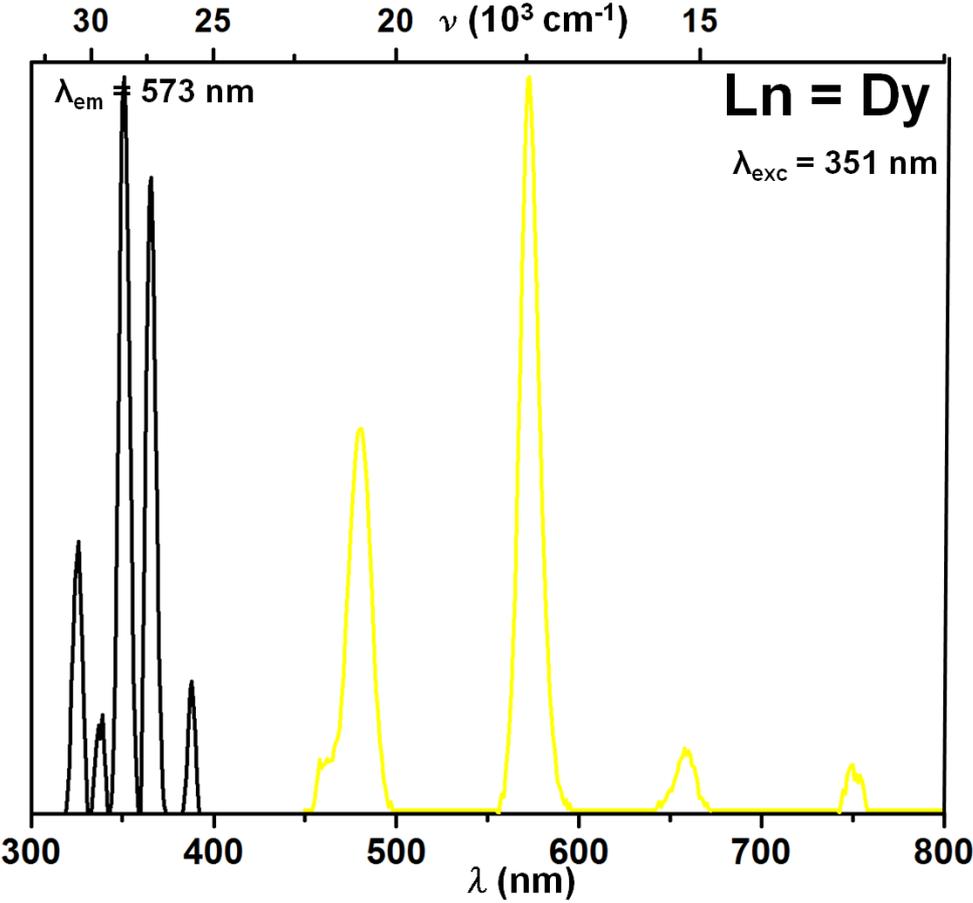


A3.2. En solution dans l'éthylène glycol

Les spectres de luminescence pour Ln = Nd-Yb (sauf Gd) ont été mesurés à l'ambiante, avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III équipé d'une lampe pulsée au Xe. Les rendements quantiques ont été mesurés par méthode absolue dans une sphère d'intégration Jobin-Yvon. Les solutions contenant les complexes dissous sont placées dans des cuves standards en quartz.







Annexe 3 : Paramètres structuraux

A3.1. $\{[Y_6O(OH)_8](NO_3)_2(bdc)(Hbdc)_2.2NO_3.H_2bdc\}_\infty$

Selected intermetallic distances between Y atoms belonging to the same hexanuclear entity in $\{[Y_6O(OH)_8](NO_3)_2(bdc)(Hbdc)_2.2NO_3.H_2bdc\}_\infty$.			
Atom1	Atom2	Symmetry	Distance (Å)
Y1	Y2	x, y, z	2.981
Y1	Y3	x, y, z	2.976
Y1	Y2	2-x, 1-y, 1-z	2.992
Y1	Y3	2-x, 1-y, 1-z	3.007
Y1	Y1	2-x, 1-y, 1-z	4.225
Y2	Y3	2-x, 1-y, 1-z	3.005
Y2	Y3	x, y, z	2.975
Y2	Y2	2-x, 1-y, 1-z	4.222
Y3	Y3	2-x, 1-y, 1-z	4.236

Selected inter-metallic distances (<10Å) between atoms belonging to adjacent hexanuclear entities in $\{[Y_6O(OH)_8](NO_3)_2(bdc)(Hbdc)_2.2NO_3.H_2bdc\}_\infty$.			
Atom1	Atom2	Symmetry	Distance (Å)
Y3	Y2	x, y, -1+z	9.454
Y2	Y2	2-x, 1-y, 2-z	9.636
Y2	Y3	x, y, 1+z	9.454
Y2	Y1	3-x, 1-y, 2-z	9.533
Y2	Y2	3-x, 1-y, 2-z	9.622
Y1	Y2	3-x, 1-y, 2-z	9.533
Y1	Y1	3-x, -y, 1-z	9.860
Y3	Y1	x, 1+y, z	9.639
Y2	Y1	x, 1+y, z	9.443
Y1	Y3	x, -1+y, z	9.639
Y2	Y3	2-x, 2-y, 1-z	8.864
Y2	Y2	2-x, 2-y, 1-z	9.144
Y1	Y2	x, -1+y, z	9.443
Y3	Y2	2-x, 2-y, 1-z	8.864
Y3	Y3	2-x, 2-y, 1-z	9.552
Y3	Y2	3-x, 1-y, 1-z	8.950
Y1	Y2	3-x, 1-y, 1-z	9.621
Y3	Y1	3-x, 1-y, 1-z	7.574
Y2	Y1	-1+x, y, z	9.813
Y2	Y1	3-x, 1-y, 1-z	9.621
Y2	Y3	-1+x, y, z	9.151
Y3	Y3	3-x, 1-y, 1-z	7.331
Y1	Y3	3-x, 1-y, 1-z	7.574
Y2	Y3	3-x, 1-y, 1-z	8.950
Y3	Y2	1+x, y, z	9.151
Y1	Y2	1+x, y, z	9.813
Y1	Y1	3-x, 1-y, 1-z	8.872

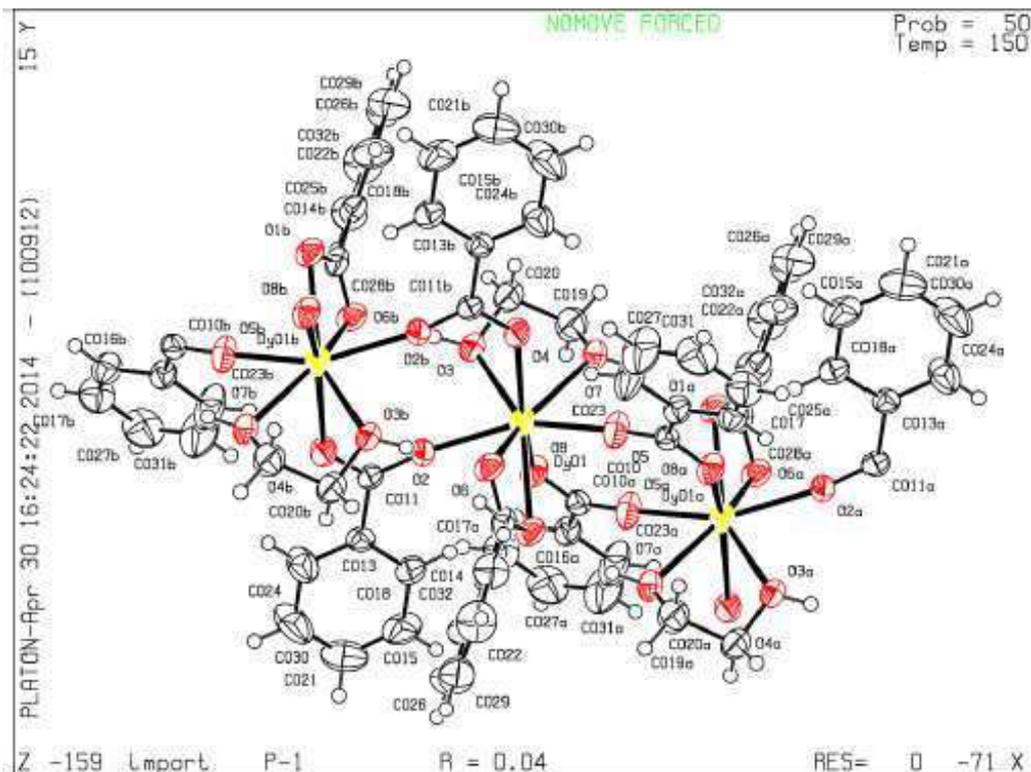
Atom	Anisotropic displacement parameters, in Å ²					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
I04	0.0621(5)	0.0598(5)	0.0729(6)	-0.0068(4)	0.0145(4)	0.0202(4)
Y3	0.0294(4)	0.0290(4)	0.0379(5)	-0.0001(3)	-0.0011(3)	0.0003(3)
I003	0.0645(6)	0.0769(7)	0.0948(8)	0.0062(5)	-0.0238(5)	0.0377(6)
I3	0.0797(7)	0.0739(7)	0.0578(5)	0.0010(5)	-0.0028(4)	-0.0014(4)
Y2	0.0311(4)	0.0270(4)	0.0365(5)	-0.0001(3)	-0.0011(3)	0.0003(3)
Y1	0.0378(5)	0.0305(5)	0.0316(4)	0.0014(3)	-0.0006(3)	0.0000(3)
I1	0.1623(13)	0.0471(5)	0.0699(7)	-0.0081(6)	0.0073(7)	0.0003(4)
O008	0.034(4)	0.021(4)	0.032(4)	0.001(3)	-0.002(3)	0.002(3)
O009	0.029(3)	0.033(3)	0.038(3)	0.000(3)	-0.006(3)	0.000(3)
O010	0.029(3)	0.023(3)	0.041(3)	0.001(2)	0.000(3)	0.005(3)
O011	0.031(3)	0.028(3)	0.039(3)	-0.001(2)	0.001(3)	-0.003(3)
O012	0.029(3)	0.033(3)	0.034(3)	-0.001(2)	-0.004(2)	0.003(3)
O013	0.064(6)	0.051(5)	0.078(6)	-0.003(4)	0.004(5)	-0.020(5)
O014	0.051(5)	0.086(7)	0.072(6)	0.006(5)	-0.003(4)	0.009(5)
O015	0.040(4)	0.073(6)	0.061(5)	0.000(4)	0.005(4)	0.011(4)
O016	0.052(5)	0.086(7)	0.068(6)	-0.010(5)	-0.006(4)	0.010(5)
O017	0.040(4)	0.078(6)	0.070(6)	0.023(4)	0.002(4)	-0.006(5)
O018	0.057(5)	0.047(5)	0.075(6)	0.002(4)	-0.006(4)	0.020(4)
O019	0.044(4)	0.075(6)	0.057(5)	-0.004(4)	-0.018(4)	-0.005(4)
O020	0.101(8)	0.057(6)	0.050(5)	0.001(5)	0.000(5)	-0.018(4)
O022	0.066(6)	0.048(5)	0.082(7)	-0.007(4)	-0.004(5)	0.007(5)
O023	0.054(5)	0.052(5)	0.089(7)	0.018(4)	-0.004(5)	0.005(5)
O024	0.062(6)	0.065(6)	0.097(8)	-0.027(5)	-0.003(5)	0.002(6)
O025	0.125(11)	0.119(11)	0.070(7)	-0.041(9)	0.026(7)	-0.004(7)
O026	0.099(11)	0.26(2)	0.09(1)	0.010(13)	-0.001(8)	-0.022(13)
O032	0.156(15)	0.171(17)	0.081(9)	0.027(12)	0.002(9)	0.066(10)
O3W	0.160(19)	0.091(13)	0.39(4)	0.026(13)	0.09(2)	0.003(19)
O4W	0.19(2)	0.19(2)	0.114(14)	0.013(17)	0.024(13)	-0.005(14)

Selected geometric informations			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Y3—O010	2.3368(62)	Y2—O008	2.5069(9)
Y3—O012	2.3478(61)	Y2—Y1 ⁱ	3.5028(13)
Y3—O009	2.3474(62)	Y2—Y1	3.5073(13)
Y3—O011	2.3626(60)	Y1—O010	2.3208(61)
Y3—O019	2.4442(86)	Y1—O012 ⁱ	2.3270(64)
Y3—O017	2.4632(89)	Y1—O011	2.3279(63)
Y3—O015	2.4688(87)	Y1—O009 ⁱ	2.3329(62)
Y3—O024	2.4773(104)	Y1—O020	2.3794(98)
Y3—O008	2.5443(9)	Y1—O032	2.3940(173)
Y3—Y1	3.5237(22)	Y1—O008	2.4497(9)
Y3—Y1 ⁱ	3.5403(21)	Y1—O025	2.5527(149)
Y3—Y2	3.5642(13)	Y1—O026	2.5602(167)
Y2—O012	2.3415(62)	Y1—Y2 ⁱ	3.5028(13)
Y2—O010 ⁱ	2.3415(64)	O008—Y1 ⁱ	2.4497(9)
Y2—O009 ⁱ	2.3448(63)	O008—Y2 ⁱ	2.5069(9)
Y2—O011	2.3474(62)	O008—Y3 ⁱ	2.5443(9)
Y2—O023	2.4380(91)	O009—Y1 ⁱ	2.3329(62)
Y2—O018	2.4607(99)	O009—Y2 ⁱ	2.3448(63)
Y2—O013	2.4912(99)	O010—Y2 ⁱ	2.3415(64)
Y2—O022	2.5047(95)	O012—Y1 ⁱ	2.3270(64)
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O010—Y3—O012	127.140(209)	O009 ⁱ —Y2—Y1	41.300(148)
O010—Y3—O009	78.060(214)	O011—Y2—Y1	41.183(146)
O012—Y3—O009	78.68(21)	O023—Y2—Y1	116.148(222)
O010—Y3—O011	79.087(210)	O018—Y2—Y1	171.809(228)

O012—Y3—O011	78.804(208)	O013—Y2—Y1	83.033(226)
O009—Y3—O011	127.551(208)	O022—Y2—Y1	116.962(215)
O010—Y3—O019	140.404(252)	O008—Y2—Y1	44.304(20)
O012—Y3—O019	75.832(265)	Y1 ⁱ —Y2—Y1	88.680(29)
O009—Y3—O019	76.049(258)	O012—Y2—Y3	40.596(150)
O011—Y3—O019	140.455(258)	O010 ⁱ —Y2—Y3	98.804(153)
O010—Y3—O017	140.384(258)	O009 ⁱ —Y2—Y3	98.738(153)
O012—Y3—O017	78.747(283)	O011—Y2—Y3	40.983(150)
O009—Y3—O017	141.033(258)	O023—Y2—Y3	82.514(212)
O011—Y3—O017	77.838(283)	O018—Y2—Y3	116.221(212)
O019—Y3—O017	67.852(281)	O013—Y2—Y3	115.519(213)
O010—Y3—O015	76.730(256)	O022—Y2—Y3	175.319(216)
O012—Y3—O015	139.309(256)	O008—Y2—Y3	45.55(2)
O009—Y3—O015	141.992(250)	Y1 ⁱ —Y2—Y3	60.120(25)
O011—Y3—O015	74.261(263)	Y1—Y2—Y3	59.768(25)
O019—Y3—O015	107.353(289)	O010—Y1—O012 ⁱ	80.521(213)
O017—Y3—O015	66.242(279)	O010—Y1—O011	80.123(217)
O010—Y3—O024	76.255(291)	O012 ⁱ —Y1—O011	131.557(222)
O012—Y3—O024	141.241(287)	O010—Y1—O009 ⁱ	130.462(215)
O009—Y3—O024	77.235(290)	O012 ⁱ —Y1—O009 ⁱ	79.392(217)
O011—Y3—O024	139.765(286)	O011—Y1—O009 ⁱ	80.376(213)
O019—Y3—O024	69.175(334)	O010—Y1—O020	140.260(282)
O017—Y3—O024	102.223(337)	O012 ⁱ —Y1—O020	137.795(288)
O015—Y3—O024	69.462(333)	O011—Y1—O020	78.216(301)
O010—Y3—O008	63.491(159)	O009 ⁱ —Y1—O020	77.670(292)
O012—Y3—O008	63.651(156)	O010—Y1—O032	79.464(467)
O009—Y3—O008	63.488(158)	O012 ⁱ —Y1—O032	78.507(460)
O011—Y3—O008	64.064(155)	O011—Y1—O032	139.360(438)
O019—Y3—O008	126.556(189)	O009 ⁱ —Y1—O032	138.332(442)
O017—Y3—O008	130.010(185)	O020—Y1—O032	96.134(478)
O015—Y3—O008	126.074(187)	O010—Y1—O008	65.249(148)
O024—Y3—O008	127.756(242)	O012 ⁱ —Y1—O008	65.472(148)
O010—Y3—Y1	40.671(152)	O011—Y1—O008	66.088(148)
O012—Y3—Y1	97.032(153)	O009 ⁱ —Y1—O008	65.213(148)
O009—Y3—Y1	96.724(152)	O020—Y1—O008	131.455(220)
O011—Y3—Y1	40.931(149)	O032—Y1—O008	132.383(363)
O019—Y3—Y1	170.6(2)	O010—Y1—O025	73.781(387)
O017—Y3—Y1	117.257(197)	O012 ⁱ —Y1—O025	137.137(369)
O015—Y3—Y1	82.045(198)	O011—Y1—O025	77.071(381)
O024—Y3—Y1	115.541(250)	O009 ⁱ —Y1—O025	142.867(370)
O008—Y3—Y1	44.045(20)	O020—Y1—O025	69.132(402)
O010—Y3—Y1 ⁱ	96.508(153)	O032—Y1—O025	63.619(505)
O012—Y3—Y1 ⁱ	40.553(150)	O008—Y1—O025	128.146(306)
O009—Y3—Y1 ⁱ	40.697(152)	O010—Y1—O026	138.431(433)
O011—Y3—Y1 ⁱ	97.082(152)	O012 ⁱ —Y1—O026	73.846(425)
O019—Y3—Y1 ⁱ	82.771(199)	O011—Y1—O026	140.929(410)
O017—Y3—Y1 ⁱ	117.923(196)	O009 ⁱ —Y1—O026	76.229(471)
O015—Y3—Y1 ⁱ	169.769(197)	O020—Y1—O026	66.549(483)
O024—Y3—Y1 ⁱ	116.805(250)	O032—Y1—O026	63.877(555)
O008—Y3—Y1 ⁱ	43.785(20)	O008—Y1—O026	127.541(367)
Y1—Y3—Y1 ⁱ	87.829(29)	O025—Y1—O026	104.134(508)
O010—Y3—Y2	97.506(151)	O010—Y1—Y2 ⁱ	41.519(148)
O012—Y3—Y2	40.465(149)	O012 ⁱ —Y1—Y2 ⁱ	41.54(15)
O009—Y3—Y2	97.418(150)	O011—Y1—Y2 ⁱ	100.471(150)
O011—Y3—Y2	40.663(148)	O009 ⁱ —Y1—Y2 ⁱ	99.372(149)
O019—Y3—Y2	115.069(211)	O020—Y1—Y2 ⁱ	176.902(235)
O017—Y3—Y2	85.316(223)	O032—Y1—Y2 ⁱ	86.688(406)
O015—Y3—Y2	113.666(209)	O008—Y1—Y2 ⁱ	45.697(21)
O024—Y3—Y2	172.425(242)	O025—Y1—Y2 ⁱ	113.417(321)
O008—Y3—Y2	44.696(20)	O026—Y1—Y2 ⁱ	113.821(416)

Y1—Y3—Y2	59.315(25)	O010—Y1—Y2	99.376(150)
Y1 ⁱ —Y3—Y2	59.081(25)	O012 ⁱ —Y1—Y2	99.65(15)
O012—Y2—O010 ⁱ	79.794(211)	O011—Y1—Y2	41.604(149)
O012—Y2—O009 ⁱ	128.462(216)	O009 ⁱ —Y1—Y2	41.558(147)
O010 ⁱ —Y2—O009 ⁱ	78.018(218)	O020—Y1—Y2	85.845(234)
O012—Y2—O011	79.236(213)	O032—Y1—Y2	177.942(400)
O010 ⁱ —Y2—O011	128.903(217)	O008—Y1—Y2	45.623(21)
O009 ⁱ —Y2—O011	79.730(211)	O025—Y1—Y2	117.770(322)
O012—Y2—O023	76.239(272)	O026—Y1—Y2	116.604(397)
O010 ⁱ —Y2—O023	140.811(268)	Y2 ⁱ —Y1—Y2	91.320(29)
O009 ⁱ —Y2—O023	140.856(268)	O010—Y1—Y3	41.010(153)
O011—Y2—O023	76.058(272)	O012 ⁱ —Y1—Y3	100.436(157)
O012—Y2—O018	76.907(270)	O011—Y1—Y3	41.676(155)
O010 ⁱ —Y2—O018	75.888(270)	O009 ⁱ —Y1—Y3	100.096(156)
O009 ⁱ —Y2—O018	138.851(272)	O020—Y1—Y3	118.127(233)
O011—Y2—O018	141.169(270)	O032—Y1—Y3	118.371(380)
O023—Y2—O018	68.798(308)	O008—Y1—Y3	46.226(21)
O012—Y2—O013	140.685(269)	O025—Y1—Y3	81.989(329)
O010 ⁱ —Y2—O013	139.363(275)	O026—Y1—Y3	173.595(374)
O009 ⁱ —Y2—O013	75.943(279)	Y2 ⁱ —Y1—Y3	61.251(25)
O011—Y2—O013	75.795(275)	Y2—Y1—Y3	60.918(25)
O023—Y2—O013	68.606(318)	Y1—O008—Y1 ⁱ	179.994(30)
O018—Y2—O013	105.084(331)	Y1—O008—Y2 ⁱ	89.927(29)
O012—Y2—O022	140.768(268)	Y1 ⁱ —O008—Y2 ⁱ	90.073(29)
O010 ⁱ —Y2—O022	78.005(281)	Y1—O008—Y2	90.073(29)
O009 ⁱ —Y2—O022	77.319(281)	Y1 ⁱ —O008—Y2	89.927(29)
O011—Y2—O022	139.247(268)	Y2 ⁱ —O008—Y2	180.000(29)
O023—Y2—O022	102.131(316)	Y1—O008—Y3	89.730(29)
O018—Y2—O022	66.542(302)	Y1 ⁱ —O008—Y3	90.270(29)
O013—Y2—O022	66.229(304)	Y2 ⁱ —O008—Y3	90.246(29)
O012—Y2—O008	64.339(147)	Y2—O008—Y3	89.754(29)
O010 ⁱ —Y2—O008	64.033(149)	Y1—O008—Y3 ⁱ	90.270(29)
O009 ⁱ —Y2—O008	64.124(148)	Y1 ⁱ —O008—Y3 ⁱ	89.730(29)
O011—Y2—O008	64.874(146)	Y2 ⁱ —O008—Y3 ⁱ	89.754(29)
O023—Y2—O008	128.064(213)	Y2—O008—Y3 ⁱ	90.246(29)
O018—Y2—O008	127.557(213)	Y3—O008—Y3 ⁱ	179.989(28)
O013—Y2—O008	127.333(211)	Y1 ⁱ —O009—Y2 ⁱ	97.142(220)
O022—Y2—O008	129.804(207)	Y1 ⁱ —O009—Y3	98.298(231)
O012—Y2—Y1 ⁱ	41.226(147)	Y2 ⁱ —O009—Y3	99.433(236)
O010 ⁱ —Y2—Y1 ⁱ	41.073(148)	Y1—O010—Y3	98.320(232)
O009 ⁱ —Y2—Y1 ⁱ	97.328(148)	Y1—O010—Y2 ⁱ	97.408(221)
O011—Y2—Y1 ⁱ	98.384(148)	Y3—O010—Y2 ⁱ	99.839(237)
O023—Y2—Y1 ⁱ	116.181(221)	Y1—O011—Y2	97.213(220)
O018—Y2—Y1 ⁱ	83.190(227)	Y1—O011—Y3	97.393(228)
O013—Y2—Y1 ⁱ	171.682(225)	Y2—O011—Y3	98.354(226)
O022—Y2—Y1 ⁱ	117.536(214)	Y1 ⁱ —O012—Y2	97.234(221)
O008—Y2—Y1 ⁱ	44.375(20)	Y1 ⁱ —O012—Y3	98.455(231)
O012—Y2—Y1	97.592(149)	Y2—O012—Y3	98.939(228)
O010 ⁱ —Y2—Y1	97.297(148)		

(i) 1-x, 2-y, 2-z.

A3.3. $[\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})]_n$ 

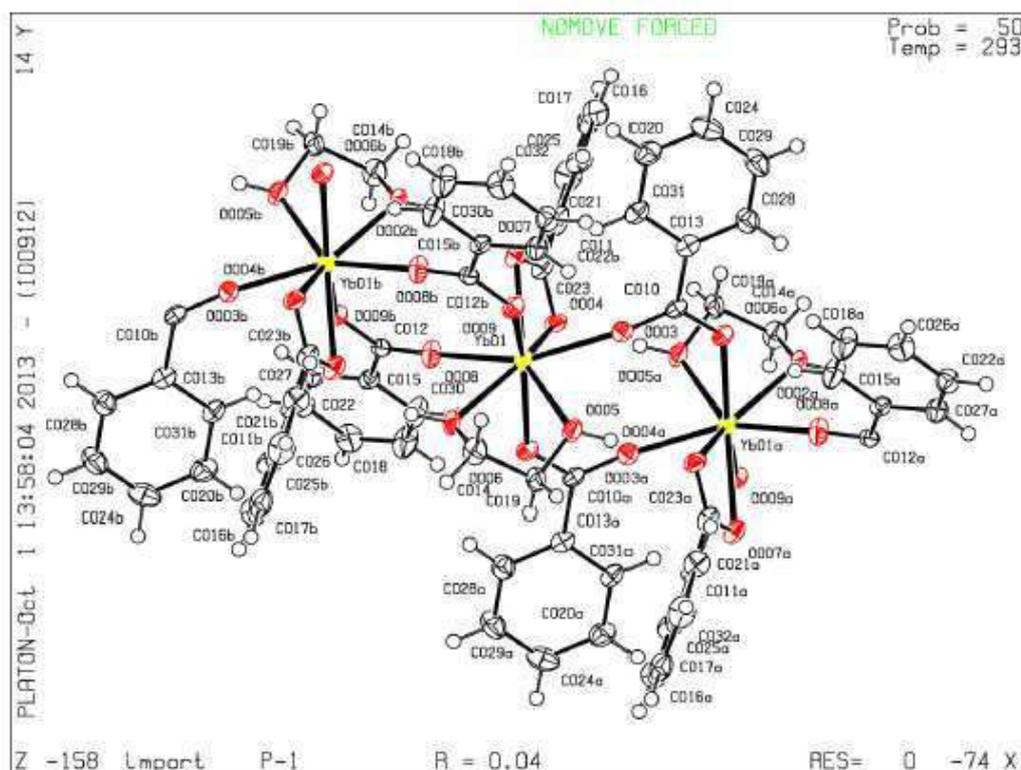
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	Atomic parameters			U [\AA^2]
					x/a	y/b	z/c	
Dy01		2i	1		0.75213(2)	0.48209(2)	0.01086(2)	
O2		2i	1		0.8729(3)	0.4358(4)	-0.1186(3)	
O3		2i	1		0.8557(3)	0.2768(4)	0.0472(3)	
O4		2i	1		0.9299(3)	0.5463(4)	0.1770(3)	
O5		2i	1		0.6290(4)	0.6125(4)	0.0959(3)	
O6		2i	1		0.8605(3)	0.7038(3)	-0.0248(3)	
O7		2i	1		0.6487(3)	0.3497(4)	0.1349(3)	
O8		2i	1		0.5751(3)	0.3234(3)	-0.1101(3)	
O1		2i	1		0.6413(3)	0.6188(3)	-0.1308(3)	
C010		2i	1		0.5598(4)	0.6886(4)	0.1373(3)	
C011		2i	1		0.9344(4)	0.4348(4)	-0.1948(3)	
C012		2i	1		0.6415(5)	0.8038(5)	0.2248(4)	
C013		2i	1		0.8453(5)	0.4085(4)	-0.3143(3)	
C014		2i	1		0.7594(5)	0.8193(5)	-0.1771(4)	
C015		2i	1		0.6139(6)	0.3713(7)	-0.4491(5)	
H015		2i	1		0.51330	0.36090	-0.46550	0.0740
C016		2i	1		0.5691(5)	0.8894(5)	0.2753(4)	0.0550
H016		2i	1		0.46820	0.87630	0.25400	0.0550
C017		2i	1		0.6431(7)	0.9941(6)	0.3567(5)	0.0690
H017		2i	1		0.59230	1.05020	0.39010	0.0690
C018		2i	1		0.6955(5)	0.3918(5)	-0.3389(4)	0.0540
H018		2i	1		0.64990	0.39430	-0.28160	0.0540
C019		2i	1		0.6687(7)	0.2110(6)	0.1319(6)	0.0700
H01A		2i	1		0.60780	0.15860	0.06330	0.0700
H01B		2i	1		0.64450	0.17320	0.19460	0.0700
C020		2i	1		0.8289(6)	0.2106(6)	0.1382(5)	0.0670
H02A		2i	1		0.88950	0.25840	0.20880	0.0670
H02B		2i	1		0.84940	0.11900	0.13120	0.0670

C021	2i	1	0.6802(8)	0.3663(7)	-0.5346(5)	
H021	2i	1	0.62500	0.35530	-0.60840	0.0880
C022	2i	1	0.7005(6)	0.7928(6)	-0.2912(5)	
H022	2i	1	0.65560	0.70630	-0.32360	0.0660
C023	2i	1	0.7917(6)	0.8292(8)	0.2558(6)	
H023	2i	1	0.84390	0.77540	0.22150	0.0890
C024	2i	1	0.9109(6)	0.3968(7)	-0.3993(5)	
H024	2i	1	1.01110	0.40170	-0.38280	0.0720
C025	2i	1	0.8243(7)	0.9494(5)	-0.1305(5)	
H025	2i	1	0.86630	0.96840	-0.05400	0.0650
C026	2i	1	0.7080(8)	0.8934(7)	-0.3571(6)	
H026	2i	1	0.67070	0.87430	-0.43410	0.0810
C027	2i	1	0.7921(8)	1.0153(7)	0.3885(6)	
H027	2i	1	0.84270	1.08470	0.44430	0.0840
C028	2i	1	0.7526(5)	0.7085(5)	-0.1070(4)	
C029	2i	1	0.7711(7)	1.0235(6)	-0.3088(6)	
H029	2i	1	0.77500	1.09210	-0.35320	0.0760
C030	2i	1	0.8297(9)	0.3778(9)	-0.5097(5)	
H030	2i	1	0.87550	0.37280	-0.56680	0.0960
C031	2i	1	0.8641(7)	0.9345(10)	0.3378(7)	
H031	2i	1	0.96500	0.95000	0.35840	0.1090
C032	2i	1	0.8271(8)	1.0499(6)	-0.1963(7)	
H032	2i	1	0.86780	1.13750	-0.16370	0.0820
H88	2i	1	0.940(4)	0.270(9)	0.038(7)	0.1020
H89	2i	1	0.562(4)	0.356(9)	0.140(7)	0.1020

Atom	Anisotropic displacement parameters, in Å ²					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Dy01	0.02603(13)	0.05385(15)	0.03963(14)	0.00510(9)	0.00741(9)	0.00359(9)
O2	0.0287(15)	0.066(2)	0.0302(15)	0.0111(14)	0.0090(12)	0.0051(14)
O3	0.0306(16)	0.0550(19)	0.0478(18)	0.0151(14)	0.0138(14)	0.0159(15)
O4	0.0215(14)	0.078(2)	0.0365(16)	0.0007(15)	0.0046(12)	0.0034(16)
O5	0.0345(17)	0.058(2)	0.057(2)	0.0088(15)	0.0162(16)	-0.0097(17)
O6	0.0264(15)	0.0488(18)	0.0452(18)	0.0031(13)	0.0019(13)	0.0068(14)
O7	0.0279(15)	0.063(2)	0.0494(19)	0.0077(14)	0.0165(14)	0.0147(16)
O8	0.0225(14)	0.0486(17)	0.0458(18)	-0.0007(12)	0.0038(13)	-0.0035(14)
O1	0.0239(14)	0.0463(17)	0.0463(18)	0.0029(12)	0.0047(12)	0.0075(14)
C010	0.0284(19)	0.041(2)	0.0297(19)	0.0031(16)	0.0080(15)	0.0082(16)
C011	0.0254(18)	0.0339(19)	0.031(2)	0.0020(15)	0.0038(15)	0.0024(15)
C012	0.0252(19)	0.046(2)	0.038(2)	-0.0011(17)	0.0053(16)	-0.0004(18)
C013	0.029(2)	0.038(2)	0.0292(19)	-0.0002(16)	0.0015(15)	0.0021(16)
C014	0.026(2)	0.042(2)	0.047(2)	0.0083(16)	0.0080(17)	0.0078(19)
C015	0.041(3)	0.075(4)	0.050(3)	0.003(3)	-0.014(2)	-0.005(3)
C016	0.036(2)	0.048(3)	0.050(3)	0.0042(19)	0.008(2)	0.001(2)
C017	0.063(4)	0.053(3)	0.052(3)	0.005(3)	0.012(3)	-0.004(2)
C018	0.032(2)	0.056(3)	0.040(2)	0.0054(19)	0.0015(18)	0.003(2)
C019	0.050(3)	0.066(3)	0.072(4)	0.013(3)	0.028(3)	0.033(3)
C020	0.046(3)	0.069(3)	0.065(3)	0.024(3)	0.023(3)	0.031(3)
C021	0.079(5)	0.077(4)	0.042(3)	-0.002(3)	-0.014(3)	0.001(3)
C022	0.052(3)	0.049(3)	0.052(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	0.008(2)
C023	0.027(3)	0.095(5)	0.087(5)	0.003(3)	0.008(3)	-0.024(4)
C024	0.046(3)	0.087(4)	0.041(3)	-0.008(3)	0.013(2)	-0.004(3)
C025	0.059(3)	0.047(3)	0.053(3)	0.004(2)	0.011(3)	0.000(2)
C026	0.072(4)	0.071(4)	0.052(3)	0.003(3)	0.005(3)	0.019(3)
C027	0.067(4)	0.075(4)	0.050(3)	-0.012(3)	0.002(3)	-0.015(3)
C028	0.026(2)	0.043(2)	0.043(2)	0.0067(16)	0.0106(17)	0.0043(19)
C029	0.068(4)	0.055(3)	0.078(4)	0.017(3)	0.028(3)	0.024(3)
C030	0.081(5)	0.114(6)	0.037(3)	-0.013(4)	0.019(3)	-0.006(3)
C031	0.034(3)	0.121(7)	0.091(5)	-0.009(4)	-0.002(3)	-0.029(5)
C032	0.081(4)	0.035(3)	0.091(5)	0.005(3)	0.029(4)	0.010(3)

Selected geometric informations			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Dy01—O5	2.244(3)	C012—C016	1.380(7)
Dy01—O2	2.265(3)	C012—C023	1.386(7)
Dy01—O8	2.306(3)	C013—C024	1.369(7)
Dy01—O4	2.310(3)	C013—C018	1.384(6)
Dy01—O3	2.444(3)	C014—C022	1.380(7)
Dy01—O7	2.452(3)	C014—C025	1.386(7)
Dy01—O1	2.461(3)	C014—C028	1.490(7)
Dy01—O6	2.477(3)	C015—C018	1.384(7)
Dy01—C028	2.834(5)	C015—C021	1.375(10)
O2—C011	1.242(5)	C016—C017	1.379(7)
O3—C020	1.432(6)	C017—C027	1.374(9)
O4—C011 ⁱ	1.258(5)	C019—C020	1.528(8)
O5—C010	1.238(6)	C021—C030	1.384(11)
O6—C028	1.274(6)	C022—C026	1.372(9)
O7—C019	1.437(7)	C023—C031	1.383(9)
O8—C010 ⁱⁱ	1.246(5)	C024—C030	1.385(8)
O1—C028	1.267(5)	C025—C032	1.367(9)
C010—O8 ⁱⁱ	1.246(5)	C026—C029	1.387(9)
C010—C012	1.504(6)	C027—C031	1.347(11)
C011—O4 ⁱ	1.258(5)	C029—C032	1.36(1)
C011—C013	1.502(5)		
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O5—Dy01—O2	152.87(14)	C019—O7—Dy01	116.9(3)
O5—Dy01—O8	104.41(12)	C010 ⁱⁱ —O8—Dy01	132.2(3)
O2—Dy01—O8	81.51(12)	C028—O1—Dy01	93.4(3)
O5—Dy01—O4	82.58(13)	O5—C010—O8 ⁱⁱ	123.8(4)
O2—Dy01—O4	105.20(12)	O5—C010—C012	118.9(4)
O8—Dy01—O4	151.07(14)	O8 ⁱⁱ —C010—C012	117.3(4)
O5—Dy01—O3	135.18(14)	O2—C011—O4 ⁱ	122.9(4)
O2—Dy01—O3	71.71(12)	O2—C011—C013	119.7(4)
O8—Dy01—O3	79.42(12)	O4 ⁱ —C011—C013	117.4(4)
O4—Dy01—O3	76.30(13)	C016—C012—C023	117.7(5)
O5—Dy01—O7	71.95(14)	C016—C012—C010	121.0(4)
O2—Dy01—O7	134.60(13)	C023—C012—C010	121.2(5)
O8—Dy01—O7	76.20(13)	C024—C013—C018	119.5(4)
O4—Dy01—O7	79.59(12)	C024—C013—C011	120.6(4)
O3—Dy01—O7	65.66(11)	C018—C013—C011	119.9(4)
O5—Dy01—O1	74.96(14)	C022—C014—C025	118.8(5)
O2—Dy01—O1	80.50(12)	C022—C014—C028	119.7(4)
O8—Dy01—O1	78.54(12)	C025—C014—C028	121.5(5)
O4—Dy01—O1	130.04(13)	C018—C015—C021	120.6(6)
O3—Dy01—O1	146.64(12)	C017—C016—C012	121.4(5)
O7—Dy01—O1	131.21(11)	C016—C017—C027	120.0(6)
O5—Dy01—O6	81.56(13)	C015—C018—C013	119.8(5)
O2—Dy01—O6	74.47(12)	O7—C019—C020	105.7(5)
O8—Dy01—O6	128.41(12)	O3—C020—C019	106.1(4)
O4—Dy01—O6	80.08(12)	C015—C021—C030	119.4(6)
O3—Dy01—O6	131.35(11)	C026—C022—C014	120.4(5)
O7—Dy01—O6	148.33(12)	C031—C023—C012	120.0(6)
O1—Dy01—O6	53.13(10)	C013—C024—C030	120.8(6)
O5—Dy01—C028	78.22(14)	C032—C025—C014	120.4(6)
O2—Dy01—C028	74.66(13)	C022—C026—C029	120.0(6)
O8—Dy01—C028	103.12(13)	C031—C027—C017	119.3(6)
O4—Dy01—C028	105.79(14)	O1—C028—O6	120.7(4)
O3—Dy01—C028	145.50(12)	O1—C028—C014	119.9(4)
O7—Dy01—C028	148.78(12)	O6—C028—C014	119.3(4)
O1—Dy01—C028	26.50(11)	O1—C028—Dy01	60.1(2)
O6—Dy01—C028	26.69(11)	O6—C028—Dy01	60.9(2)
C011—O2—Dy01	167.7(3)	C014—C028—Dy01	174.0(3)
C020—O3—Dy01	118.2(3)	C032—C029—C026	119.5(6)
C011 ⁱ —O4—Dy01	129.6(3)	C024—C030—C021	119.8(6)
C010—O5—Dy01	176.2(4)	C027—C031—C023	121.6(6)
C028—O6—Dy01	92.5(3)	C029—C032—C025	120.8(6)

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

A3.4. $[\text{Yb}(\text{bza})_3(\text{EG})]_n$ 

Atomic parameters								
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Yb01		2i	1		0.24854(3)	0.01904(3)	0.98924(3)	
O002		2i	1		0.3506(5)	0.1508(5)	0.8658(4)	
O003		2i	1		0.1284(5)	0.0614(5)	1.1162(4)	
O004		2i	1		0.1398(5)	-0.2042(5)	1.0227(4)	
O005		2i	1		0.1456(5)	0.2236(5)	0.9526(4)	
O006		2i	1		0.0728(5)	-0.0440(5)	0.8255(4)	
O007		2i	1		0.3596(5)	-0.1169(5)	1.1303(4)	
O008		2i	1		0.3692(5)	-0.1118(5)	0.9064(4)	
O009		2i	1		0.4235(5)	0.1769(5)	1.1093(4)	
C010		2i	1		0.0654(7)	0.0641(7)	1.1927(6)	
C011		2i	1		0.2425(7)	-0.3205(7)	1.1775(6)	
C012		2i	1		0.4384(7)	-0.1884(7)	0.8645(6)	
C013		2i	1		0.1545(7)	0.0927(6)	1.3136(6)	
C014		2i	1		0.3297(8)	0.2920(7)	0.8677(7)	
H01A		2i	1		0.35350	0.33040	0.80440	0.0360
H01B		2i	1		0.39140	0.34510	0.93630	0.0360
C015		2i	1		0.3558(7)	-0.3049(7)	0.7753(6)	
C016		2i	1		0.2969(9)	-0.3954(8)	1.3619(7)	
H016		2i	1		0.33440	-0.37590	1.43930	0.0390
C017		2i	1		0.2347(8)	-0.5281(8)	1.3129(7)	
H017		2i	1		0.23280	-0.59820	1.35770	0.0390
C018		2i	1		0.1291(8)	-0.4353(9)	0.6635(7)	
H018		2i	1		0.02750	-0.45100	0.64370	0.0500
C019		2i	1		0.1715(8)	0.2925(8)	0.8614(7)	
H01C		2i	1		0.15120	0.38530	0.86880	0.0360
H01D		2i	1		0.10990	0.24520	0.79030	0.0360
C020		2i	1		0.3887(8)	0.1279(8)	1.4513(7)	
H020		2i	1		0.49010	0.13580	1.46890	0.0380

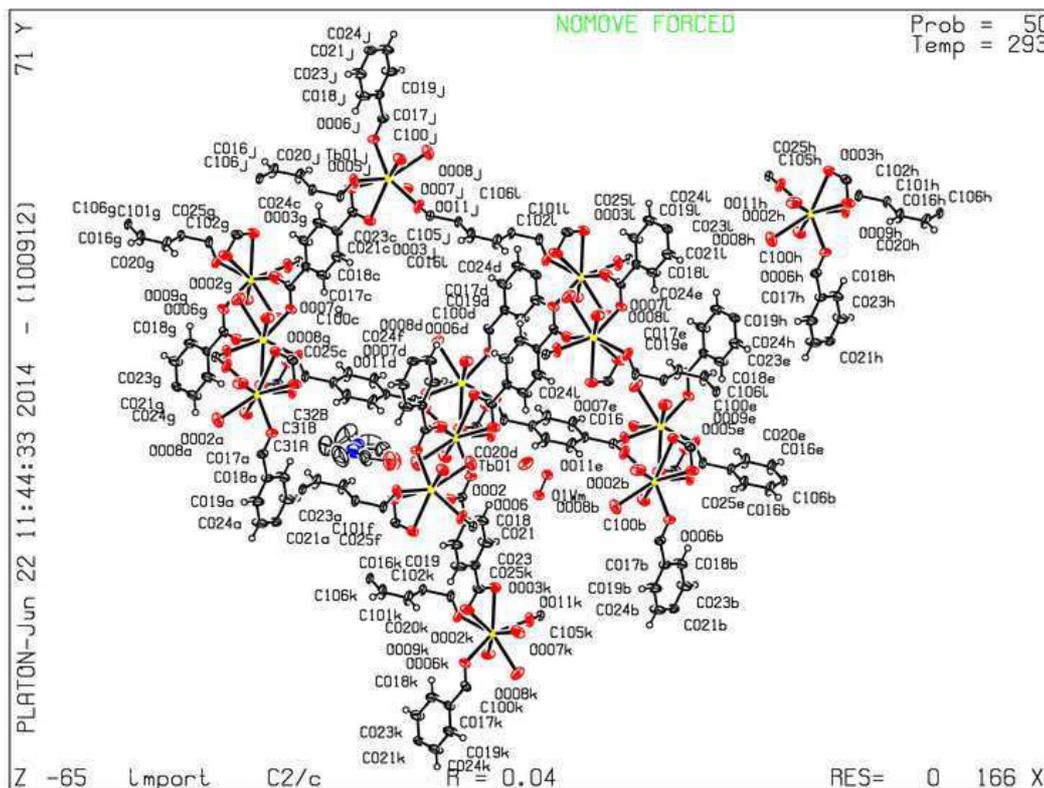
C021	2i	1	0.1788(8)	-0.4533(7)	1.1312(7)	
H021	2i	1	0.13760	-0.47290	1.05420	0.0350
C022	2i	1	0.3528(8)	-0.4931(7)	0.6422(6)	
H022	2i	1	0.40390	-0.54840	0.60780	0.0330
C023	2i	1	0.2479(7)	-0.2092(7)	1.1063(6)	
C024	2i	1	0.3197(9)	0.1376(8)	1.5364(7)	
H024	2i	1	0.37480	0.15240	1.61100	0.0430
C025	2i	1	0.3020(7)	-0.2924(8)	1.2927(7)	
H025	2i	1	0.34560	-0.20410	1.32420	0.0360
C026	2i	1	0.2020(8)	-0.5169(8)	0.6112(7)	
H026	2i	1	0.15080	-0.58720	0.55550	0.0390
C027	2i	1	0.4283(8)	-0.3880(7)	0.7241(6)	
H027	2i	1	0.53000	-0.37360	0.74470	0.0300
C028	2i	1	0.0862(8)	0.1026(7)	1.3998(6)	
H028	2i	1	-0.01520	0.09400	1.38250	0.0330
C029	2i	1	0.1677(9)	0.1250(8)	1.5100(7)	
H029	2i	1	0.12150	0.13180	1.56700	0.0410
C030	2i	1	0.2043(8)	-0.3293(8)	0.7458(7)	
H030	2i	1	0.15330	-0.27480	0.78100	0.0430
C031	2i	1	0.3065(7)	0.1064(7)	1.3397(6)	
H031	2i	1	0.35270	0.10120	1.28270	0.0300
C032	2i	1	0.1763(9)	-0.5558(8)	1.1989(8)	
H032	2i	1	0.13460	-0.64450	1.16700	0.0430
H5	2i	1	0.05630	0.21760	0.96160	0.02(2)
H2	2i	1	0.43040	0.13330	0.84850	0.06(3)

Atom	Anisotropic displacement parameters, in Å ²					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Yb01	0.01141(16)	0.02127(17)	0.02262(18)	0.00066(10)	0.00335(12)	0.00064(12)
O002	0.015(2)	0.033(3)	0.032(3)	0.003(2)	0.013(2)	0.009(2)
O003	0.016(2)	0.033(3)	0.021(3)	0.004(2)	0.005(2)	0.003(2)
O004	0.016(2)	0.026(3)	0.021(3)	0.0035(19)	0.000(2)	0.003(2)
O005	0.017(2)	0.027(3)	0.032(3)	0.006(2)	0.009(2)	0.007(2)
O006	0.012(2)	0.033(3)	0.022(3)	0.000(2)	0.000(2)	0.002(2)
O007	0.016(2)	0.020(2)	0.033(3)	0.0022(19)	0.006(2)	0.004(2)
O008	0.022(3)	0.028(3)	0.032(3)	0.003(2)	0.011(2)	-0.005(2)
O009	0.014(2)	0.022(2)	0.024(3)	-0.0009(19)	0.001(2)	0.000(2)
C010	0.014(3)	0.016(3)	0.022(4)	0.001(2)	0.000(3)	0.001(3)
C011	0.015(3)	0.020(3)	0.030(4)	0.005(3)	0.005(3)	0.007(3)
C012	0.013(3)	0.022(3)	0.017(3)	-0.003(2)	0.003(3)	0.006(3)
C013	0.020(3)	0.012(3)	0.026(4)	0.000(3)	0.002(3)	0.001(3)
C014	0.028(4)	0.024(4)	0.042(5)	0.000(3)	0.016(4)	0.012(4)
C015	0.016(3)	0.020(3)	0.023(4)	0.002(3)	0.003(3)	0.005(3)
C016	0.031(4)	0.032(4)	0.035(5)	0.002(3)	0.009(4)	0.006(4)
C017	0.024(4)	0.030(4)	0.048(5)	0.003(3)	0.016(4)	0.013(4)
C018	0.015(4)	0.057(6)	0.043(5)	-0.006(4)	0.001(4)	-0.018(4)
C019	0.029(4)	0.038(4)	0.033(4)	0.012(3)	0.019(3)	0.017(4)
C020	0.022(4)	0.035(4)	0.031(4)	0.001(3)	-0.001(3)	0.000(3)
C021	0.030(4)	0.023(4)	0.035(5)	0.002(3)	0.008(3)	0.005(3)
C022	0.029(4)	0.026(4)	0.027(4)	0.005(3)	0.008(3)	-0.001(3)
C023	0.016(3)	0.020(3)	0.029(4)	0.003(3)	0.004(3)	0.003(3)
C024	0.044(5)	0.034(4)	0.021(4)	-0.004(4)	-0.001(4)	-0.003(3)
C025	0.018(4)	0.030(4)	0.037(5)	-0.002(3)	0.001(3)	0.005(4)
C026	0.028(4)	0.032(4)	0.029(4)	-0.009(3)	0.003(3)	-0.010(3)
C027	0.020(4)	0.026(4)	0.029(4)	0.000(3)	0.007(3)	0.002(3)
C028	0.024(4)	0.030(4)	0.028(4)	-0.001(3)	0.008(3)	0.003(3)
C029	0.036(5)	0.041(5)	0.024(4)	-0.003(4)	0.011(4)	-0.003(4)
C030	0.020(4)	0.039(5)	0.043(5)	0.004(3)	0.007(4)	-0.014(4)
C031	0.016(3)	0.028(4)	0.031(4)	0.004(3)	0.004(3)	0.004(3)
C032	0.036(5)	0.021(4)	0.051(6)	0.001(3)	0.014(4)	0.000(4)

Selected geometric informations			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Yb01—O008	2.208(5)	C011—C023	1.48(1)
Yb01—O003	2.224(5)	C012—O009 ⁱⁱ	1.266(7)
Yb01—O006	2.263(5)	C012—C015	1.516(9)
Yb01—O009	2.269(5)	C013—C028	1.395(10)
Yb01—O005	2.401(5)	C013—C031	1.394(9)
Yb01—O002	2.412(5)	C014—C019	1.498(10)
Yb01—O007	2.417(5)	C015—C027	1.364(10)
Yb01—O004	2.446(5)	C015—C030	1.386(9)
Yb01—C023	2.799(7)	C016—C025	1.396(11)
O002—C014	1.444(9)	C016—C017	1.396(11)
O003—C010	1.253(8)	C017—C032	1.373(12)
O004—C023	1.273(8)	C018—C026	1.365(11)
O005—C019	1.433(8)	C018—C030	1.386(11)
O006—C010 ⁱ	1.270(7)	C020—C024	1.389(11)
O007—C023	1.271(8)	C020—C031	1.391(10)
O008—C012	1.239(8)	C021—C032	1.378(11)
O009—C012 ⁱⁱ	1.266(7)	C022—C026	1.379(10)
C010—O006 ⁱ	1.270(7)	C022—C027	1.379(10)
C010—C013	1.508(9)	C024—C029	1.395(11)
C011—C025	1.388(10)	C028—C029	1.375(11)
C011—C021	1.391(10)		
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O008—Yb01—O003	151.91(18)	C023—O007—Yb01	93.5(4)
O008—Yb01—O006	82.39(18)	C012—O008—Yb01	176.9(5)
O003—Yb01—O006	105.03(17)	C012 ⁱⁱ —O009—Yb01	131.0(4)
O008—Yb01—O009	105.06(17)	O003—C010—O006 ⁱ	123.3(6)
O003—Yb01—O009	81.67(17)	O003—C010—C013	119.9(6)
O006—Yb01—O009	151.17(18)	O006 ⁱ —C010—C013	116.8(6)
O008—Yb01—O005	135.67(18)	C025—C011—C021	119.2(7)
O003—Yb01—O005	72.08(17)	C025—C011—C023	119.6(6)
O006—Yb01—O005	76.40(17)	C021—C011—C023	121.2(7)
O009—Yb01—O005	79.29(16)	O008—C012—O009 ⁱⁱ	124.5(6)
O008—Yb01—O002	72.08(18)	O008—C012—C015	119.4(6)
O003—Yb01—O002	135.55(17)	O009 ⁱⁱ —C012—C015	116.1(6)
O006—Yb01—O002	79.38(17)	C028—C013—C031	119.7(7)
O009—Yb01—O002	76.73(17)	C028—C013—C010	120.7(6)
O005—Yb01—O002	66.04(16)	C031—C013—C010	119.6(6)
O008—Yb01—O007	74.80(18)	O002—C014—C019	106.1(6)
O003—Yb01—O007	80.14(16)	C027—C015—C030	119.0(7)
O006—Yb01—O007	130.29(17)	C027—C015—C012	121.0(6)
O009—Yb01—O007	78.22(16)	C030—C015—C012	120.0(6)
O005—Yb01—O007	146.35(17)	C025—C016—C017	118.8(8)
O002—Yb01—O007	130.98(15)	C032—C017—C016	120.4(8)
O008—Yb01—O004	80.76(17)	C026—C018—C030	121.0(7)
O003—Yb01—O004	74.26(17)	O005—C019—C014	105.8(6)
O006—Yb01—O004	79.45(17)	C024—C020—C031	120.0(7)
O009—Yb01—O004	128.90(16)	C032—C021—C011	120.3(8)
O005—Yb01—O004	131.20(15)	C026—C022—C027	120.5(7)
O002—Yb01—O004	147.39(18)	O007—C023—O004	120.1(6)
O007—Yb01—O004	53.90(15)	O007—C023—C011	119.7(6)
O008—Yb01—C023	77.7(2)	O004—C023—C011	120.2(6)
O003—Yb01—C023	74.20(19)	O007—C023—Yb01	59.5(3)
O006—Yb01—C023	105.56(19)	O004—C023—Yb01	60.8(3)
O009—Yb01—C023	103.24(19)	C011—C023—Yb01	173.7(5)
O005—Yb01—C023	145.43(18)	C020—C024—C029	120.0(7)
O002—Yb01—C023	148.49(18)	C016—C025—C011	120.7(7)
O007—Yb01—C023	26.95(17)	C018—C026—C022	118.8(7)

O004—Yb01—C023	27.02(17)	C015—C027—C022	120.9(7)
C014—O002—Yb01	116.6(4)	C029—C028—C013	120.4(7)
C010—O003—Yb01	169.4(5)	C028—C029—C024	120.0(8)
C023—O004—Yb01	92.2(4)	C018—C030—C015	119.8(7)
C019—O005—Yb01	118.7(4)	C020—C031—C013	119.8(7)
C010 ⁱ —O006—Yb01	129.4(5)	C021—C032—C017	120.5(8)

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

A3.5. $\{[\text{Tb}(\text{BDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ 

Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	Atomic parameters			U [Å ²]
					x/a	y/b	z/c	
Tb01		8f	1		0.49868(1)	0.04659(1)	0.12647(1)	
O002		8f	1		0.38641(15)	0.0291(3)	0.1042(2)	
O003		8f	1		0.61214(14)	0.0889(3)	0.25622(19)	
C105		4e	2		1/2	-0.1781(4)	1/4	
O005		8f	1		0.58664(15)	0.2047(3)	0.1492(2)	
O006		8f	1		0.44564(14)	0.1534(3)	0.00353(18)	
O007		8f	1		0.57319(17)	-0.0587(3)	0.1082(2)	
O008		8f	1		0.42722(19)	-0.1154(3)	0.0210(2)	
O009		8f	1		0.48112(18)	0.2187(3)	0.1835(2)	
C102		4e	2		1/2	0.2726(4)	1/4	
O011		8f	1		0.51722(18)	-0.1223(3)	0.2090(2)	
C101		4e	2		1/2	0.4146(4)	1/4	
C106		4e	2		1/2	0.6794(4)	1/4	
C100		8f	1		0.40833(17)	0.1271(3)	-0.0729(2)	
C016		8f	1		0.5090(3)	0.6139(3)	0.1964(3)	
H016		8f	1		0.51580	0.65820	0.16100	0.0480
C017		8f	1		0.33605(18)	0.1806(4)	-0.1264(2)	
C018		8f	1		0.3130(2)	0.2614(5)	-0.0918(3)	
H018		8f	1		0.34250	0.28300	-0.03560	0.0480
C019		8f	1		0.2915(2)	0.1497(5)	-0.2104(3)	
C020		8f	1		0.5079(3)	0.4816(3)	0.1951(3)	
H020		8f	1		0.51250	0.43790	0.15770	0.0470
C021		8f	1		0.20155(18)	0.2778(4)	-0.2242(2)	
C023		8f	1		0.2460(2)	0.3101(5)	-0.1413(3)	
H023		8f	1		0.23100	0.36520	-0.11800	0.0520
C024		8f	1		0.2245(2)	0.1962(5)	-0.2585(3)	
H024		8f	1		0.19460	0.17270	-0.31430	0.0530

C025	8f	1		0.62956(19)	0.1702(4)	0.2241(3)	
C30A	8f	1	0.5	0.3383(6)	-0.3458(11)	0.0540(8)	
C31A	8f	1	0.5	0.3094(12)	-0.5420(15)	0.0888(14)	
C32A	8f	1	0.5	0.3002(11)	-0.332(3)	0.1446(13)	
O30A	8f	1	0.5	0.349(2)	-0.2298(14)	0.057(3)	
N1A	8f	1	0.5	0.313(3)	-0.402(2)	0.091(3)	
C30B	8f	1	0.5	0.3270(7)	-0.2634(13)	0.113(1)	
C31B	8f	1	0.5	0.3187(12)	-0.468(2)	0.0503(16)	
C32B	8f	1	0.5	0.2951(15)	-0.445(2)	0.1588(19)	
O30B	8f	1	0.5	0.3388(18)	-0.2058(16)	0.068(2)	
N1B	8f	1	0.5	0.315(3)	-0.3865(19)	0.108(3)	
O2W	8f	1	0.644	0.5694(3)	0.3865(5)	0.0326(3)	
O1W	8f	1	0.356	0.5382(4)	0.5063(7)	0.0242(5)	
H19	8f	1		0.305(3)	0.089(6)	-0.235(4)	0.051(16)

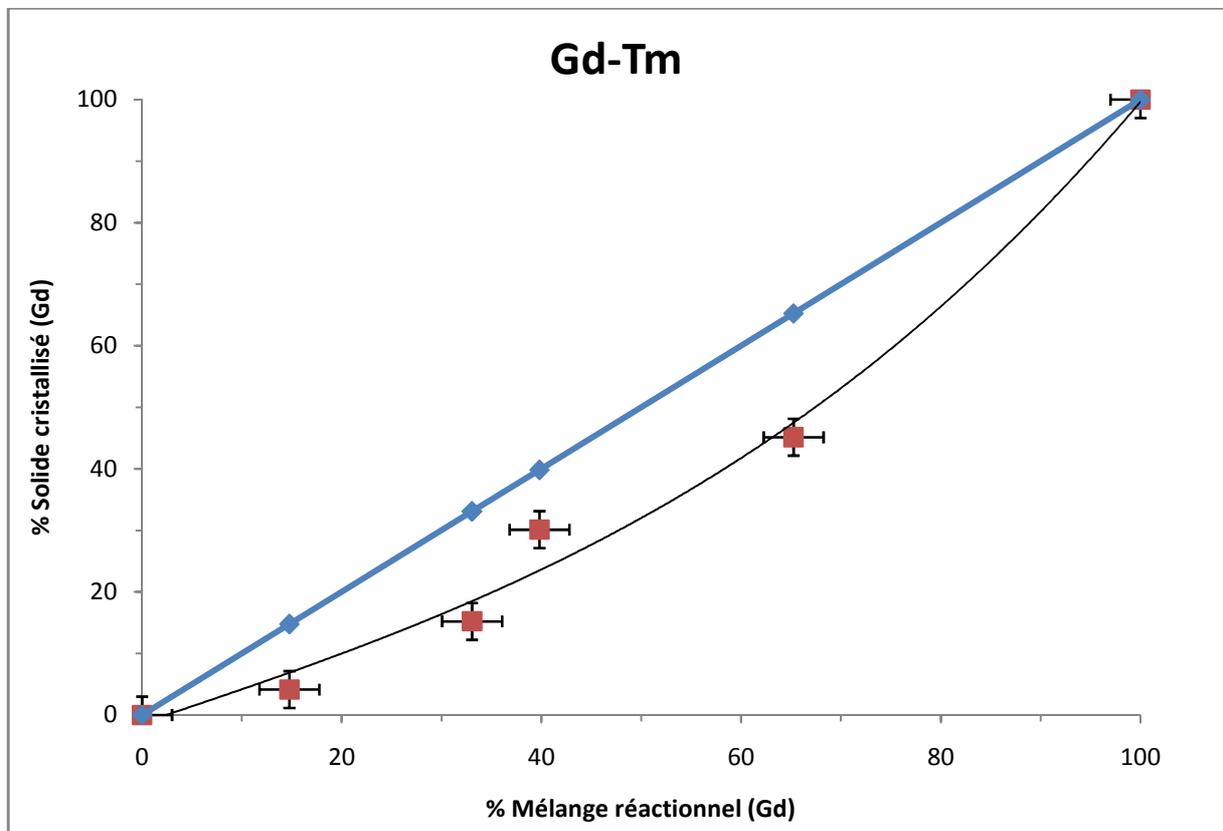
Anisotropic displacement parameters, in Å ²						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Tb01	0.01443(6)	0.01735(6)	0.02044(7)	-0.00037(5)	0.00795(5)	-0.00057(5)
O002	0.0255(13)	0.0469(17)	0.0358(16)	-0.0042(12)	0.0176(13)	-0.0084(13)
O003	0.0232(12)	0.0413(14)	0.0291(14)	-0.0107(11)	0.0107(11)	0.0024(12)
C105	0.030(2)	0.0166(18)	0.030(3)	0.00000	0.012(2)	0.00000
O005	0.0231(13)	0.0499(18)	0.0303(15)	-0.0114(12)	0.0053(12)	0.0097(13)
O006	0.0241(12)	0.0352(14)	0.0244(13)	0.0048(10)	0.0057(11)	0.0054(10)
O007	0.0287(15)	0.062(2)	0.0388(18)	0.0196(13)	0.0195(14)	0.0040(15)
O008	0.049(2)	0.0391(17)	0.051(2)	-0.0101(14)	0.0303(18)	-0.0194(15)
O009	0.0467(19)	0.0229(12)	0.054(2)	-0.0030(11)	0.0278(17)	-0.0141(13)
C102	0.027(2)	0.0122(16)	0.041(3)	0.00000	0.019(2)	0.00000
O011	0.0498(19)	0.0221(12)	0.055(2)	-0.0001(12)	0.0304(18)	0.0110(12)
C101	0.037(3)	0.0127(15)	0.031(2)	0.00000	0.022(2)	0.00000
C106	0.037(3)	0.0123(16)	0.028(2)	0.00000	0.018(2)	0.00000
C100	0.0160(13)	0.0311(16)	0.0277(17)	0.0060(11)	0.0097(13)	0.0061(13)
C016	0.078(3)	0.0180(15)	0.046(2)	0.0033(16)	0.049(3)	0.0048(14)
C017	0.0180(14)	0.0333(16)	0.0247(16)	0.0067(11)	0.0098(13)	0.0021(13)
C018	0.0241(18)	0.055(3)	0.0254(19)	0.0129(16)	0.0054(15)	-0.0098(17)
C019	0.0277(19)	0.064(3)	0.0258(19)	0.0202(19)	0.0089(16)	-0.0051(19)
C020	0.080(3)	0.0174(13)	0.043(2)	0.0018(17)	0.048(3)	-0.0003(14)
C021	0.0172(14)	0.0359(18)	0.0255(17)	0.0084(12)	0.0070(13)	0.0004(13)
C023	0.0256(19)	0.057(3)	0.031(2)	0.0173(17)	0.0077(17)	-0.0109(18)
C024	0.0259(19)	0.064(3)	0.0248(19)	0.0191(18)	0.0051(16)	-0.0054(18)
C025	0.0178(14)	0.0352(18)	0.0283(18)	-0.0067(12)	0.0079(14)	0.0001(14)
C30A	0.057(7)	0.051(6)	0.060(7)	-0.024(5)	0.036(6)	-0.009(5)
C31A	0.131(18)	0.074(12)	0.110(17)	-0.058(11)	0.052(14)	0.01(1)
C32A	0.085(13)	0.24(3)	0.090(15)	0.030(16)	0.072(13)	0.027(17)
O30A	0.073(12)	0.048(7)	0.099(11)	-0.018(7)	0.057(9)	-0.009(8)
N1A	0.056(10)	0.069(11)	0.052(9)	-0.019(10)	0.027(8)	0.005(8)
C30B	0.057(8)	0.066(8)	0.091(12)	-0.010(6)	0.039(8)	0.006(8)
C31B	0.107(17)	0.083(14)	0.14(2)	0.000(12)	0.030(16)	-0.056(15)
C32B	0.15(2)	0.13(2)	0.21(3)	-0.012(15)	0.12(2)	0.08(2)
O30B	0.059(10)	0.053(8)	0.098(15)	-0.019(8)	0.042(8)	-0.001(9)
N1B	0.072(14)	0.060(11)	0.10(3)	-0.022(10)	0.04(2)	0.012(10)
O2W	0.061(4)	0.047(3)	0.041(3)	0.023(2)	0.037(3)	0.014(2)
O1W	0.033(4)	0.032(4)	0.017(3)	-0.006(3)	0.016(3)	0.000(2)

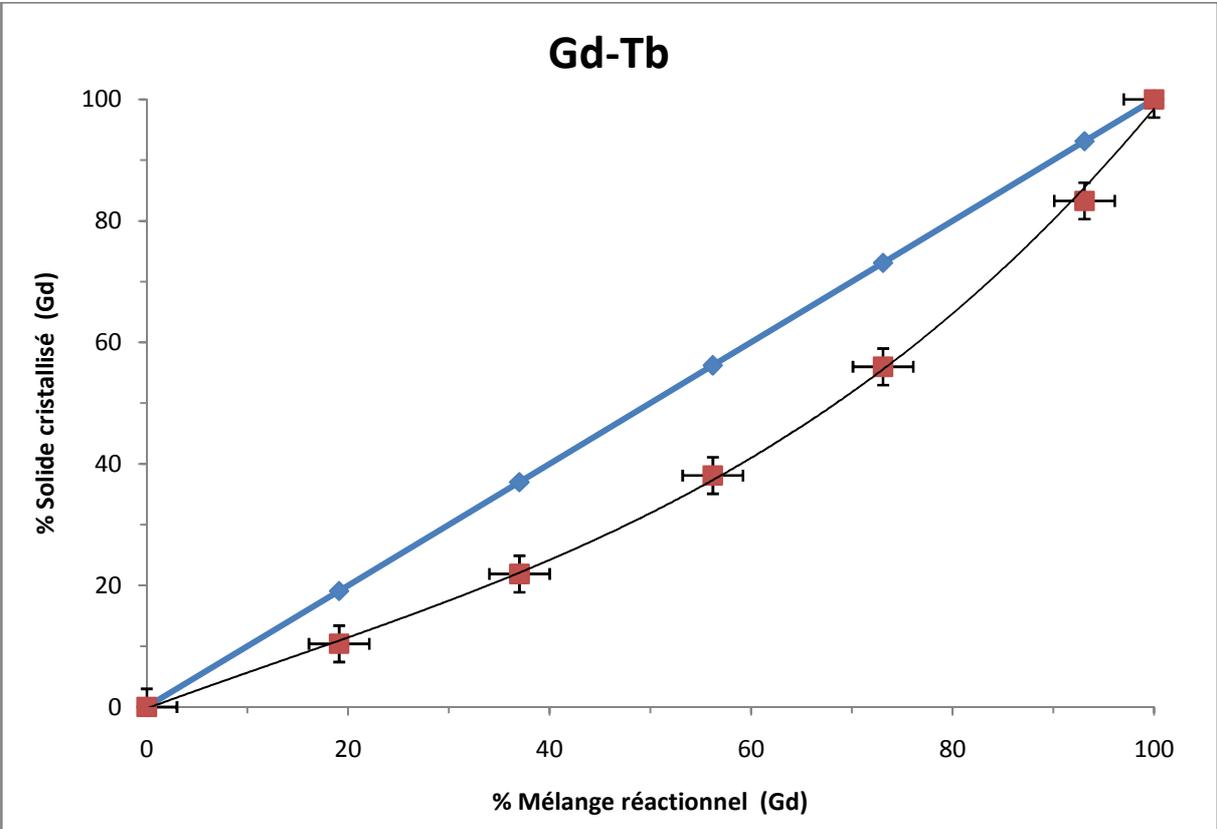
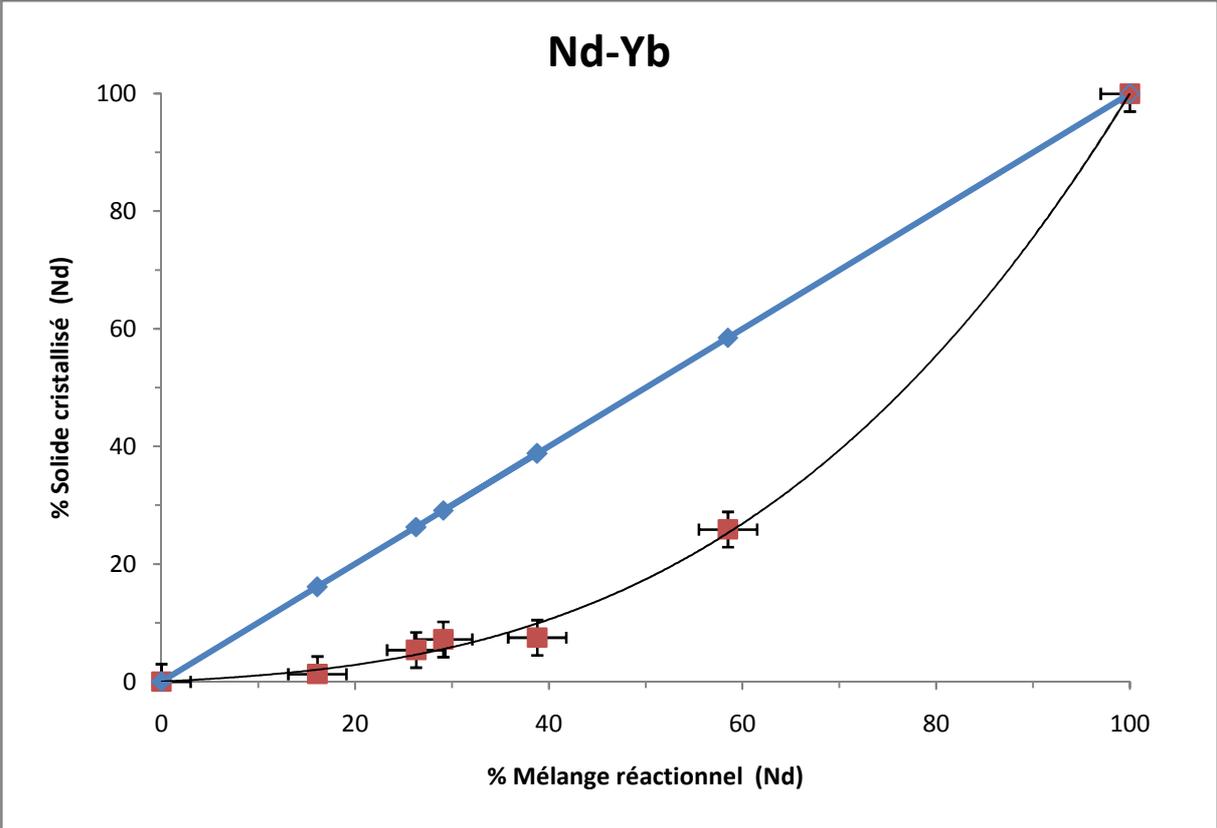
Selected geometric informations			
Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Tb01—O006	2.275(3)	C106—C016 ^l	1.382(5)
Tb01—O011	2.277(3)	C106—C105 ^{iv}	1.501(7)
Tb01—O007	2.290(3)	C100—O007 ⁱⁱⁱ	1.247(5)
Tb01—O009	2.299(3)	C100—C017	1.503(5)
Tb01—O003	2.439(3)	C016—C020	1.395(5)
Tb01—O002	2.443(3)	C017—C019	1.388(6)
Tb01—O008	2.449(3)	C017—C018	1.388(5)
Tb01—O005	2.499(3)	C018—C023	1.391(5)
Tb01—C025	2.840(3)	C019—C024	1.380(6)

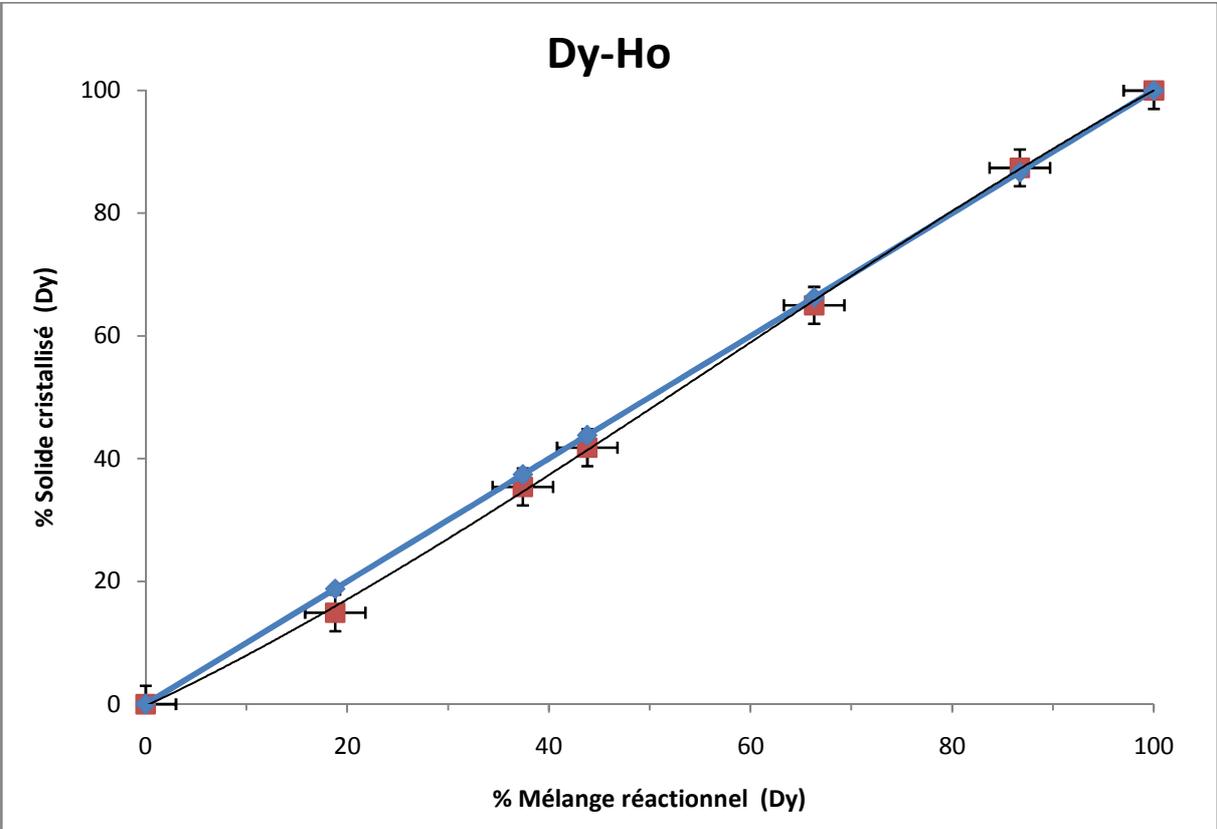
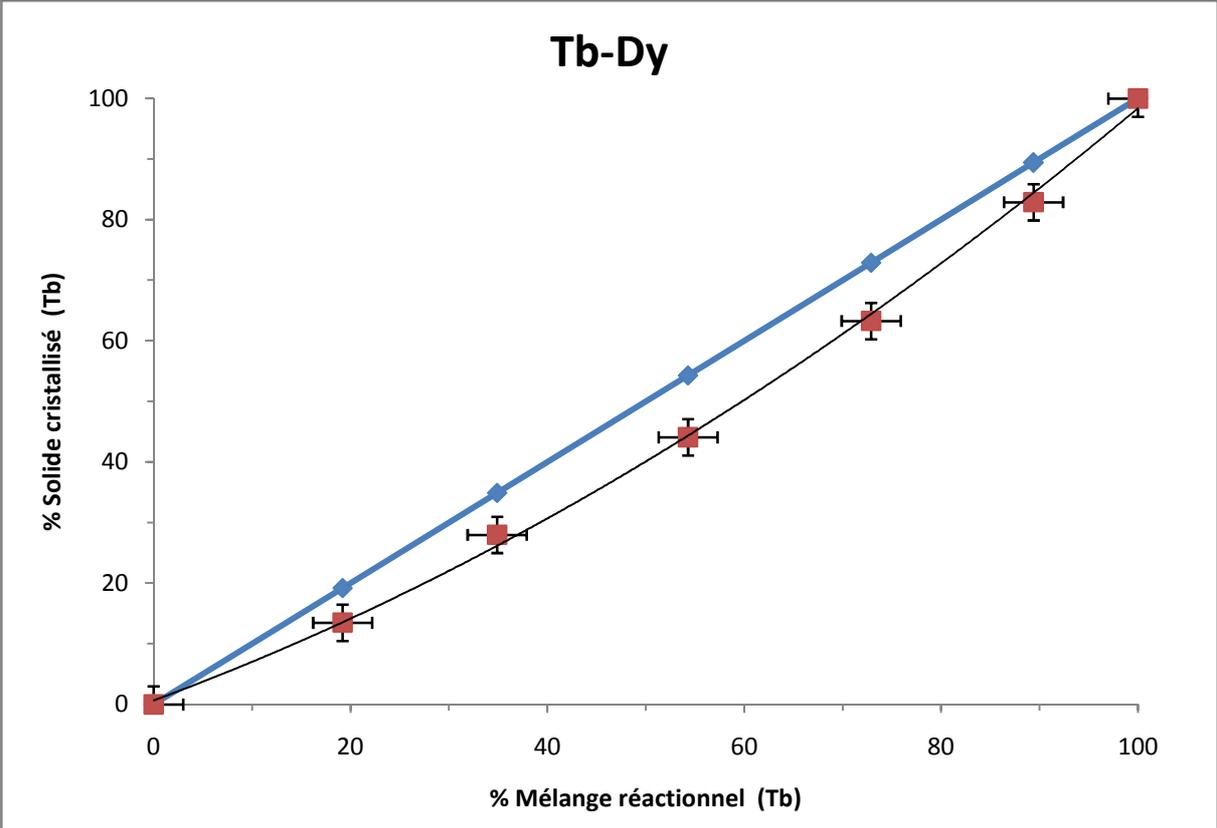
O003—C025	1.272(5)	C021—C023	1.374(6)
C105—O011	1.247(4)	C021—C024	1.390(6)
C105—O011 ⁱ	1.247(4)	C021—C025 ^v	1.491(5)
C105—C106 ⁱⁱ	1.501(7)	C025—C021 ^{vi}	1.491(5)
O005—C025	1.263(5)	C30A—O30A	1.242(17)
O006—C100	1.256(5)	C30A—N1A	1.316(16)
O007—C100 ⁱⁱⁱ	1.247(5)	C31A—N1A	1.47(2)
O009—C102	1.249(4)	C32A—N1A	1.47(2)
C102—O009 ^j	1.249(4)	C30B—O30B	1.236(18)
C102—C101	1.497(7)	C30B—N1B	1.320(16)
C101—C020	1.396(5)	C31B—N1B	1.47(2)
C101—C020 ^j	1.396(5)	C32B—N1B	1.47(2)
C106—C016	1.382(5)	O1W—O1W ^{vii}	1.480(15)
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O006—Tb01—O011	154.98(12)	C100 ⁱⁱⁱ —O007—Tb01	157.7(3)
O006—Tb01—O007	93.87(12)	C102—O009—Tb01	144.9(3)
O011—Tb01—O007	83.74(13)	O009—C102—O009 ^j	125.9(5)
O006—Tb01—O009	89.26(12)	O009—C102—C101	117.0(2)
O011—Tb01—O009	106.27(13)	O009 ⁱ —C102—C101	117.0(2)
O007—Tb01—O009	146.98(12)	C105—O011—Tb01	146.5(3)
O006—Tb01—O003	127.81(10)	C020—C101—C020 ^j	119.3(4)
O011—Tb01—O003	76.01(11)	C020—C101—C102	120.4(2)
O007—Tb01—O003	76.92(12)	C020 ⁱ —C101—C102	120.4(2)
O009—Tb01—O003	75.31(12)	C016—C106—C016 ⁱ	120.0(4)
O006—Tb01—O002	88.89(11)	C016—C106—C105 ^{iv}	120.0(2)
O011—Tb01—O002	78.65(12)	C016 ⁱ —C106—C105 ^{iv}	120.0(2)
O007—Tb01—O002	142.97(12)	O007 ⁱⁱⁱ —C100—O006	124.6(3)
O009—Tb01—O002	69.86(11)	O007 ⁱⁱⁱ —C100—C017	117.1(4)
O003—Tb01—O002	128.44(10)	O006—C100—C017	118.3(3)
O006—Tb01—O008	76.19(12)	C106—C016—C020	120.3(4)
O011—Tb01—O008	79.15(13)	C019—C017—C018	119.2(3)
O007—Tb01—O008	75.11(12)	C019—C017—C100	120.7(3)
O009—Tb01—O008	137.12(12)	C018—C017—C100	120.1(4)
O003—Tb01—O008	144.21(12)	C023—C018—C017	120.0(4)
O002—Tb01—O008	69.74(11)	C024—C019—C017	120.4(4)
O006—Tb01—O005	75.19(10)	C016—C020—C101	120.1(4)
O011—Tb01—O005	126.99(11)	C023—C021—C024	119.2(3)
O007—Tb01—O005	73.08(13)	C023—C021—C025 ^v	119.9(3)
O009—Tb01—O005	76.03(12)	C024—C021—C025 ^v	120.8(4)
O003—Tb01—O005	52.84(10)	C021—C023—C018	120.7(4)
O002—Tb01—O005	142.44(11)	C019—C024—C021	120.4(4)
O008—Tb01—O005	135.07(12)	O005—C025—O003	120.2(3)
O006—Tb01—C025	101.56(11)	O005—C025—C021 ^{vi}	120.9(3)
O011—Tb01—C025	101.32(12)	O003—C025—C021 ^{vi}	118.9(4)
O007—Tb01—C025	71.90(13)	O005—C025—Tb01	61.56(19)
O009—Tb01—C025	75.27(12)	O003—C025—Tb01	58.87(19)
O003—Tb01—C025	26.51(10)	C021 ^{vi} —C025—Tb01	174.0(3)
O002—Tb01—C025	143.41(11)	O30A—C30A—N1A	124.0(17)
O008—Tb01—C025	146.72(12)	C30A—N1A—C31A	119.(2)
O005—Tb01—C025	26.39(10)	C30A—N1A—C32A	121.5(17)
C025—O003—Tb01	94.6(2)	C31A—N1A—C32A	119.0(18)
O011—C105—O011 ⁱ	123.8(5)	O30B—C30B—N1B	124.0(19)
O011—C105—C106 ⁱⁱ	118.1(2)	C30B—N1B—C32B	120.(2)
O011 ⁱ —C105—C106 ⁱⁱ	118.1(2)	C30B—N1B—C31B	121.4(19)
C025—O005—Tb01	92.0(2)	C32B—N1B—C31B	118.5(18)
C100—O006—Tb01	137.4(3)		

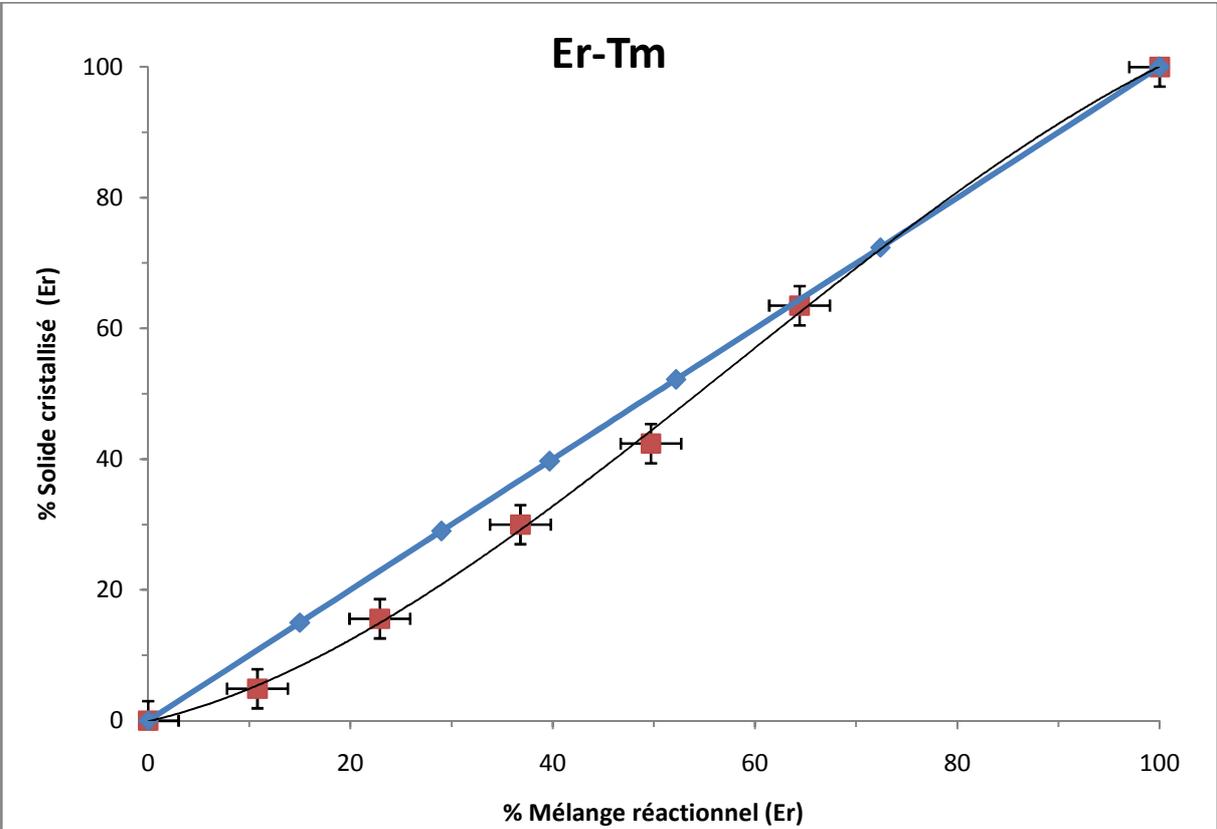
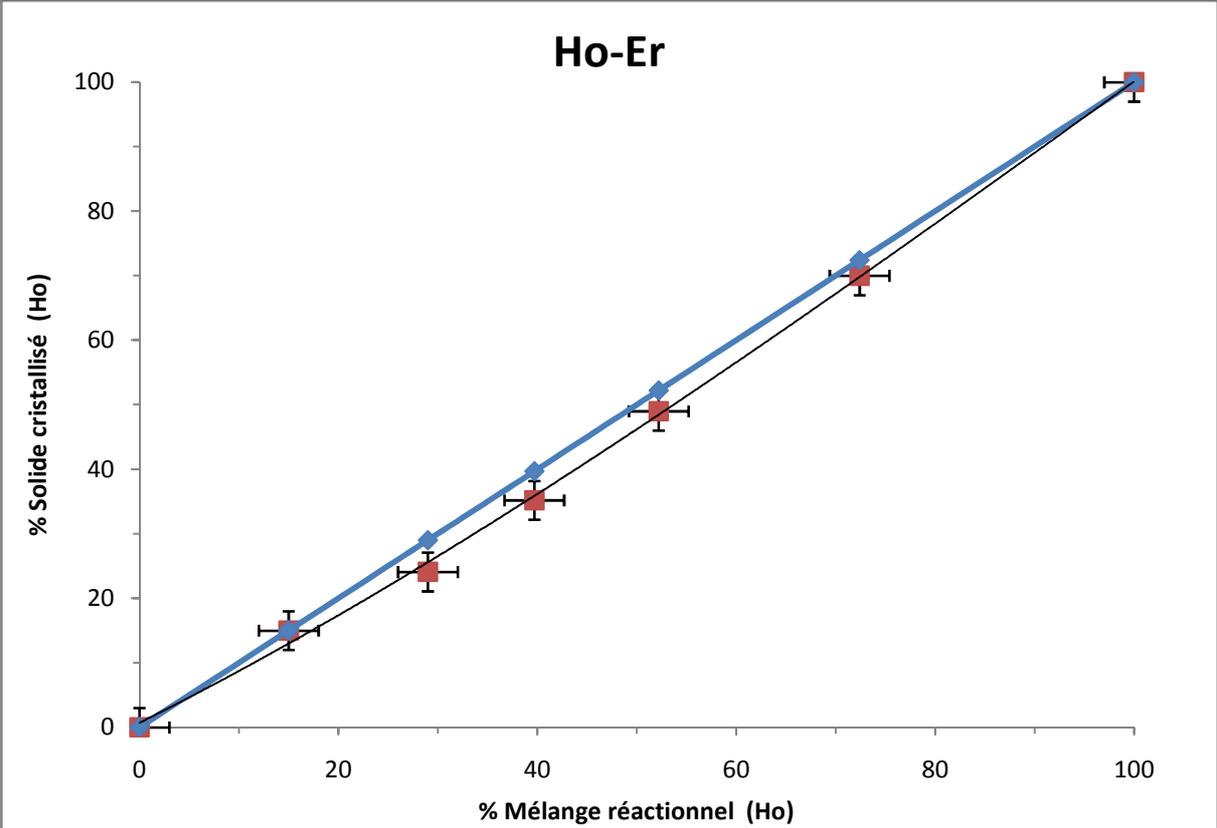
(i) 1-x, y, 0.5-z; (ii) x, -1+y, z; (iii) 1-x, -y, -z; (iv) x, 1+y, z;
(v) -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; (vi) 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; (vii) 1-x, 1-y, -z.

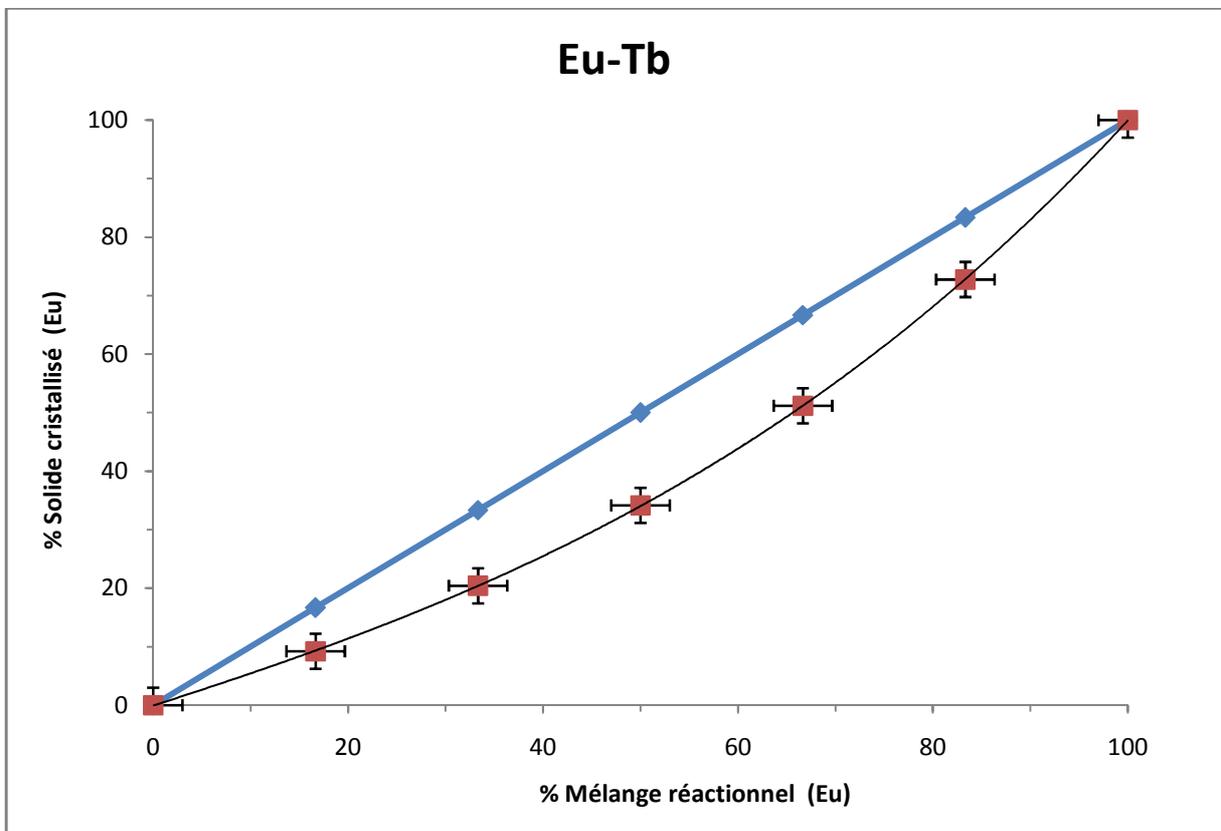
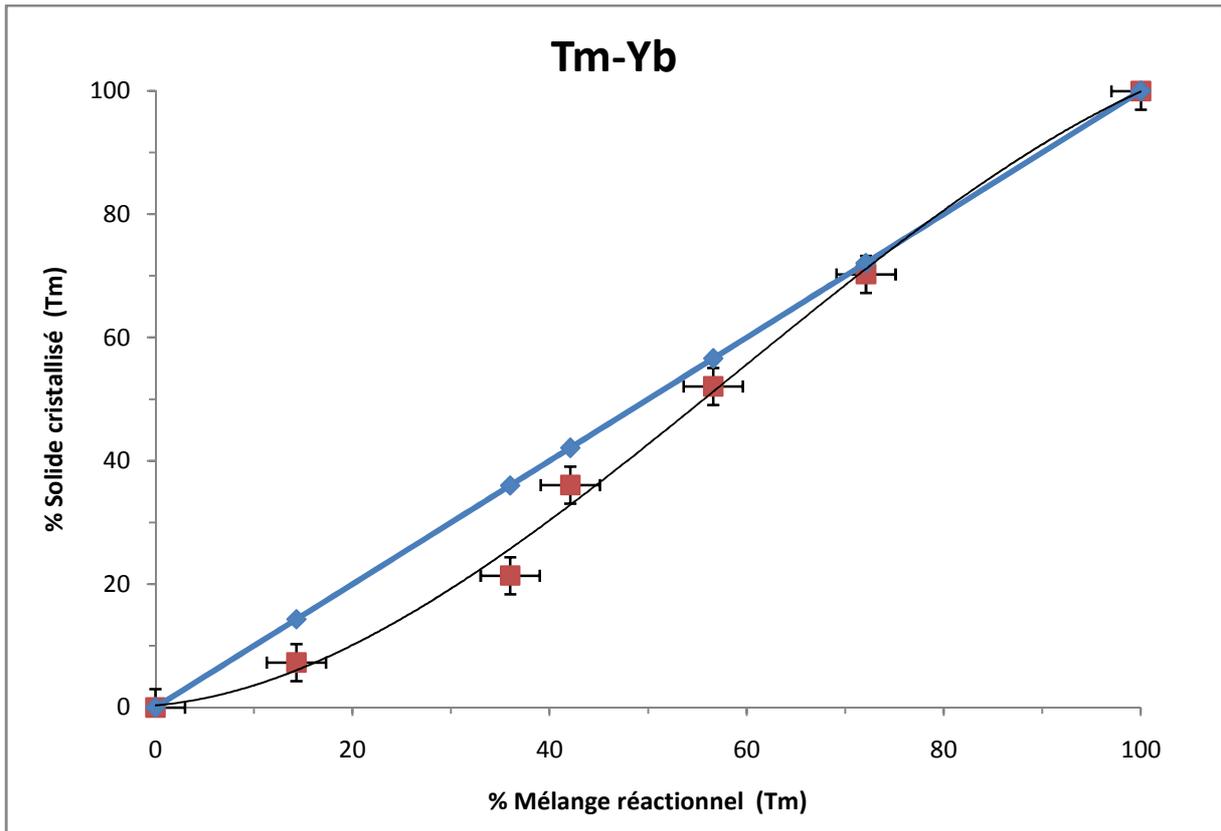
Annexe 4 : Abaques de correction de composition des complexes hétéro-hexanucléaires

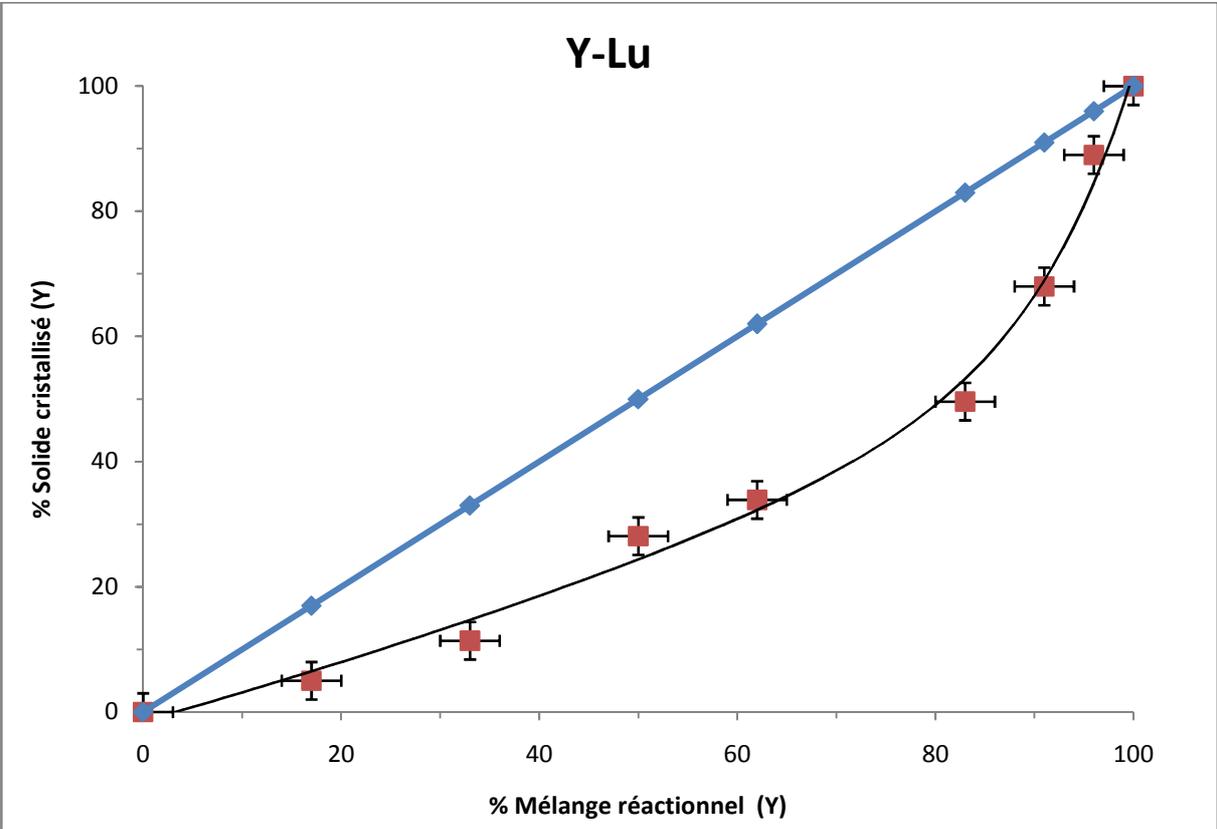
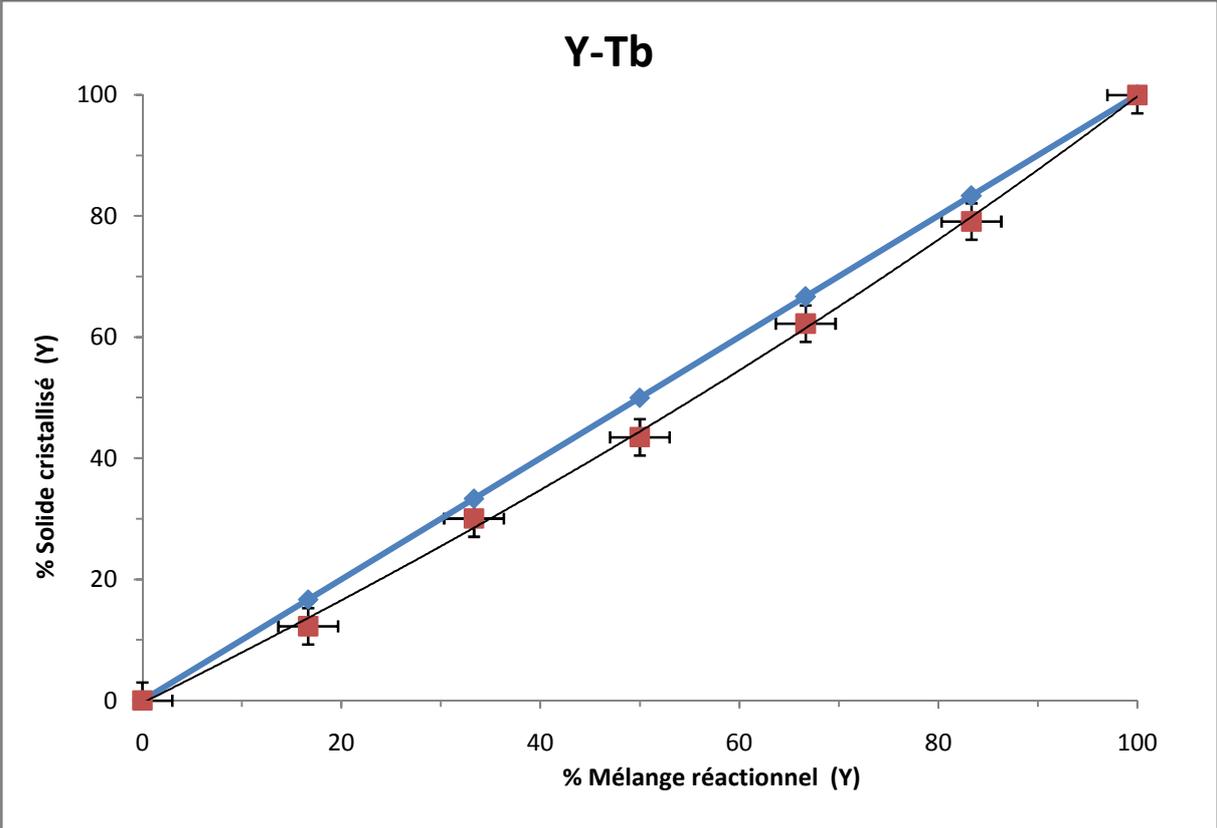


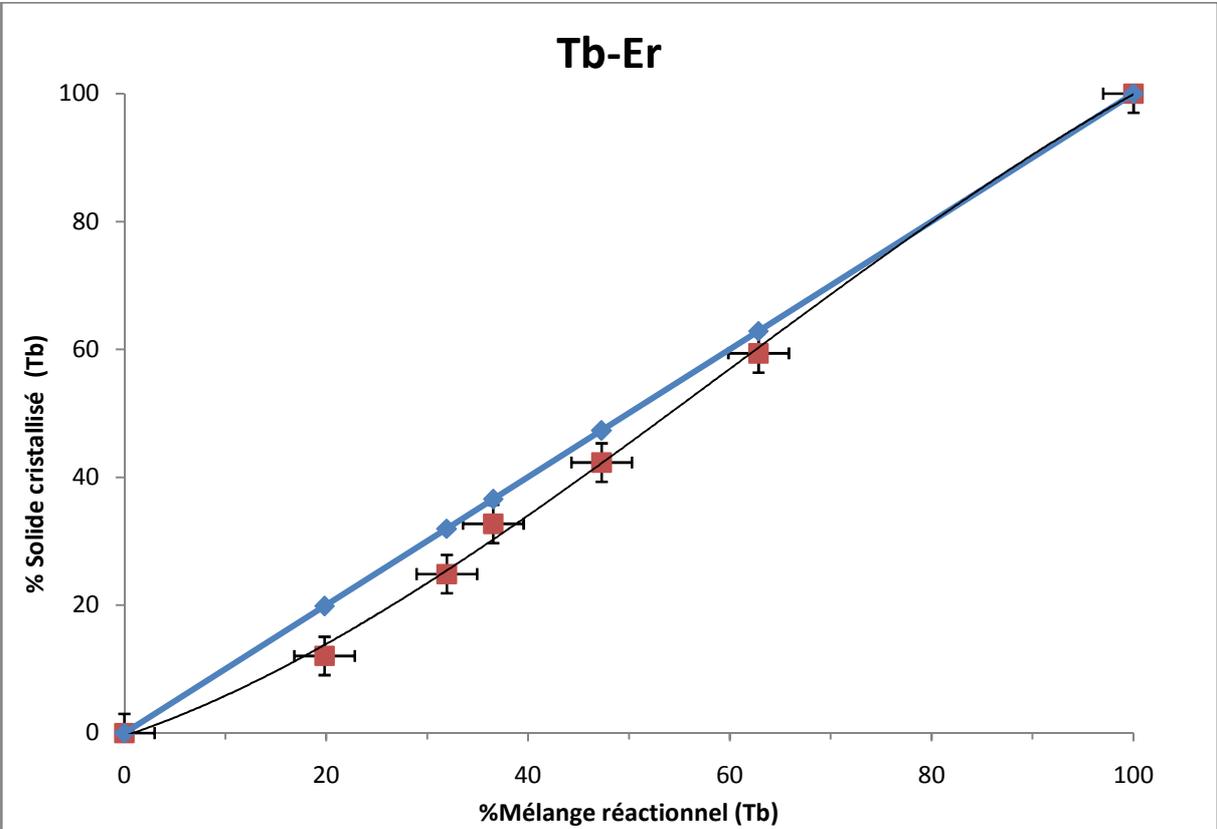
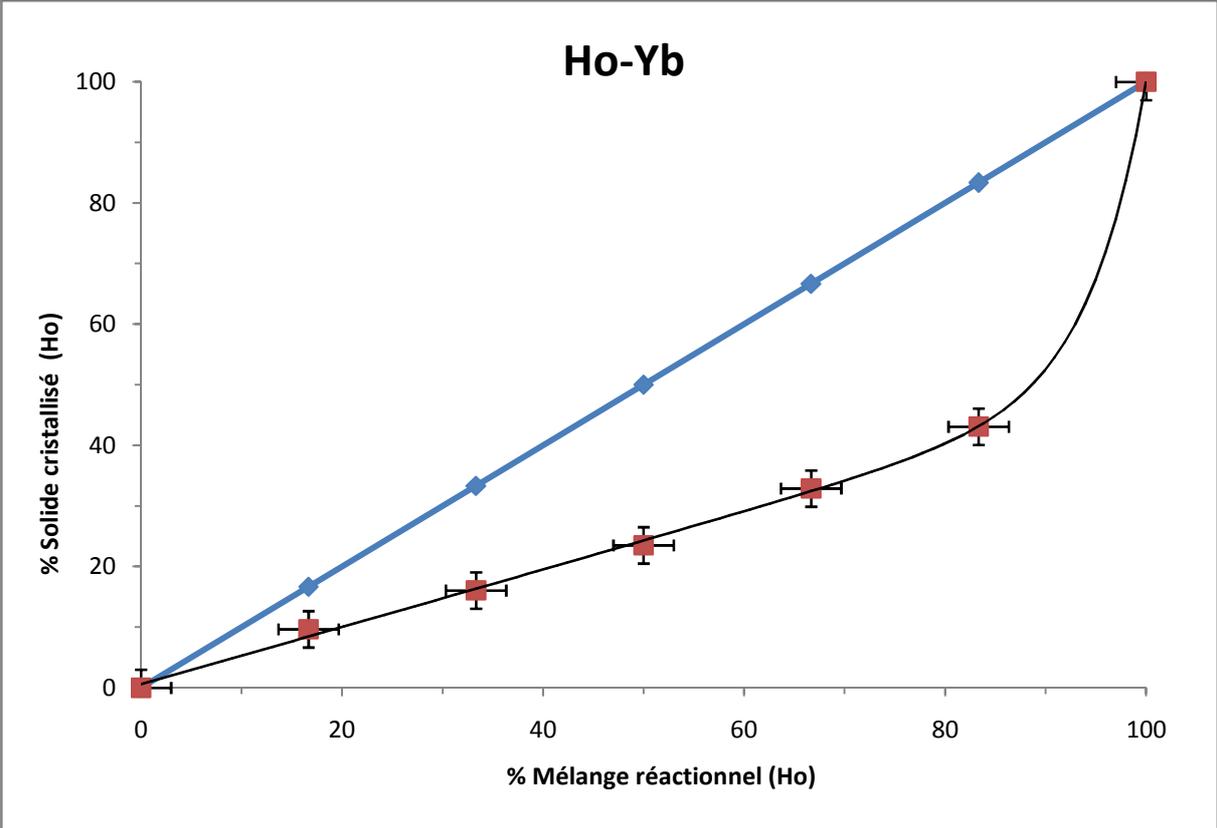


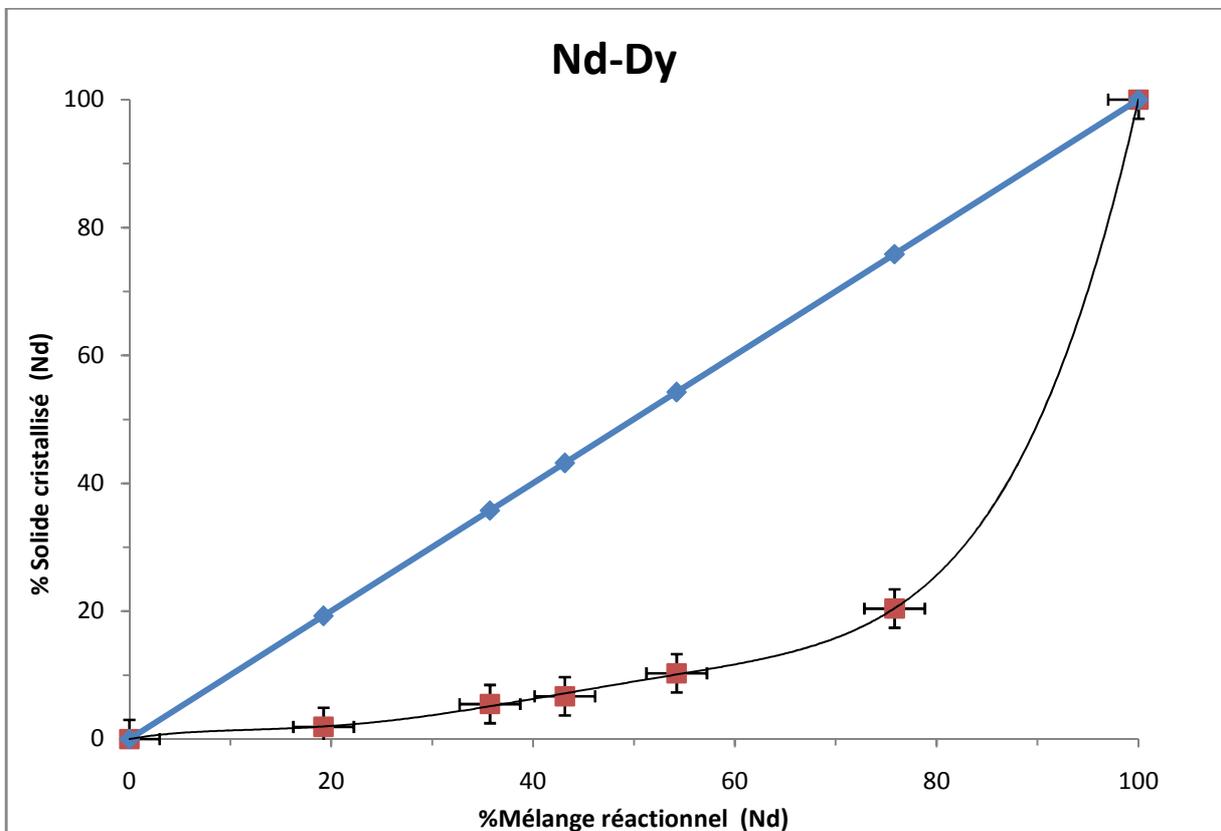
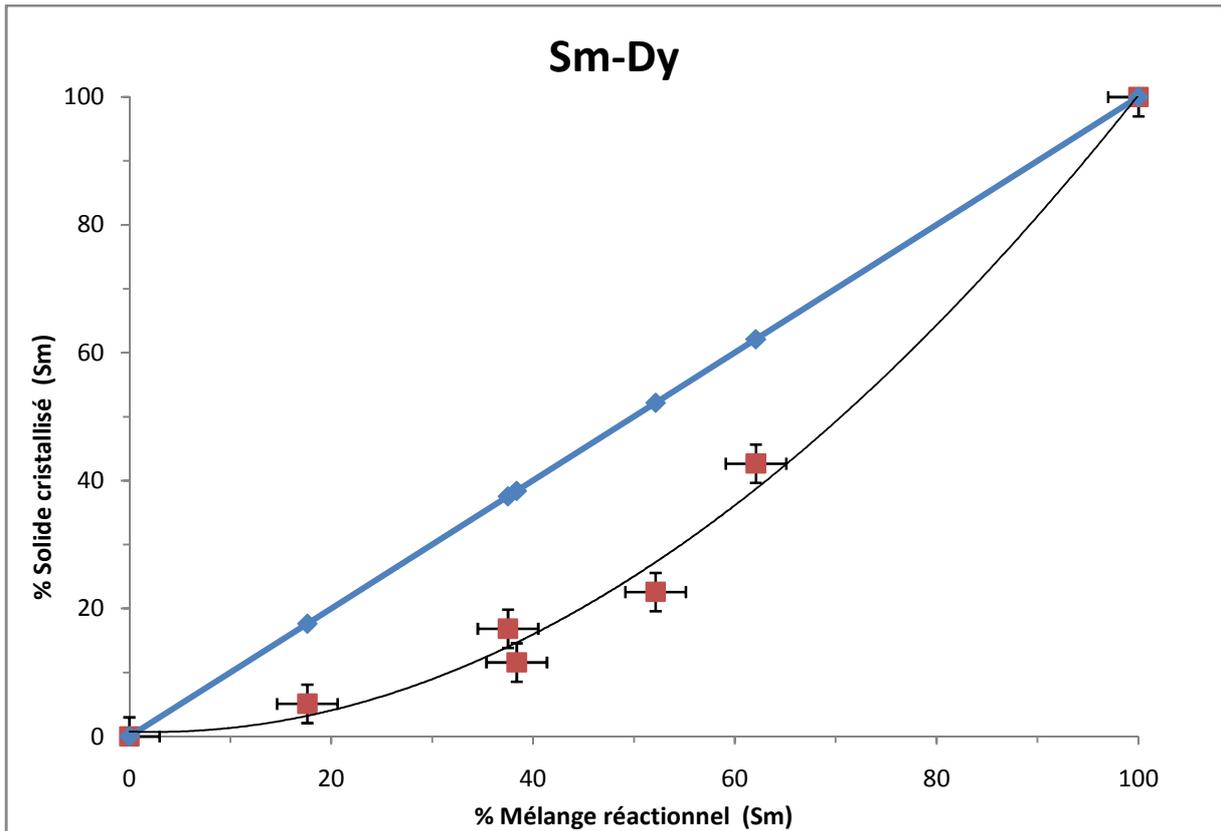




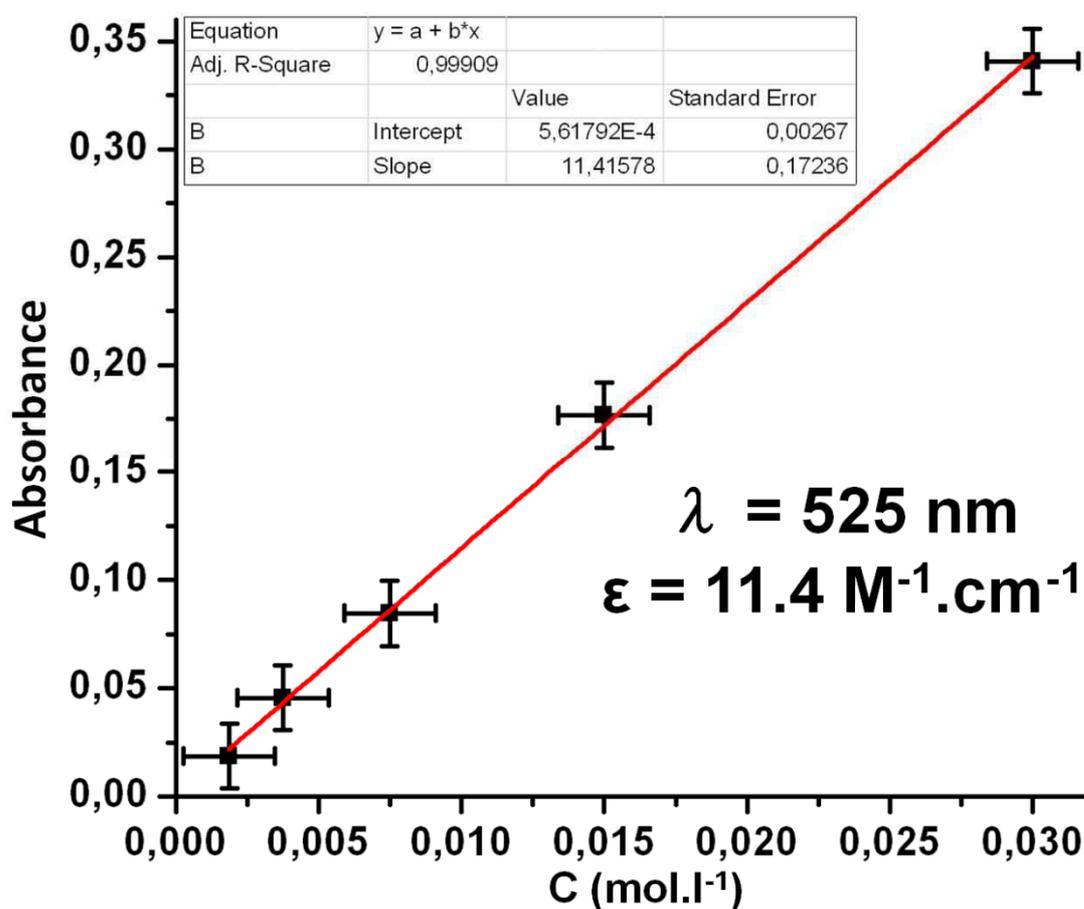




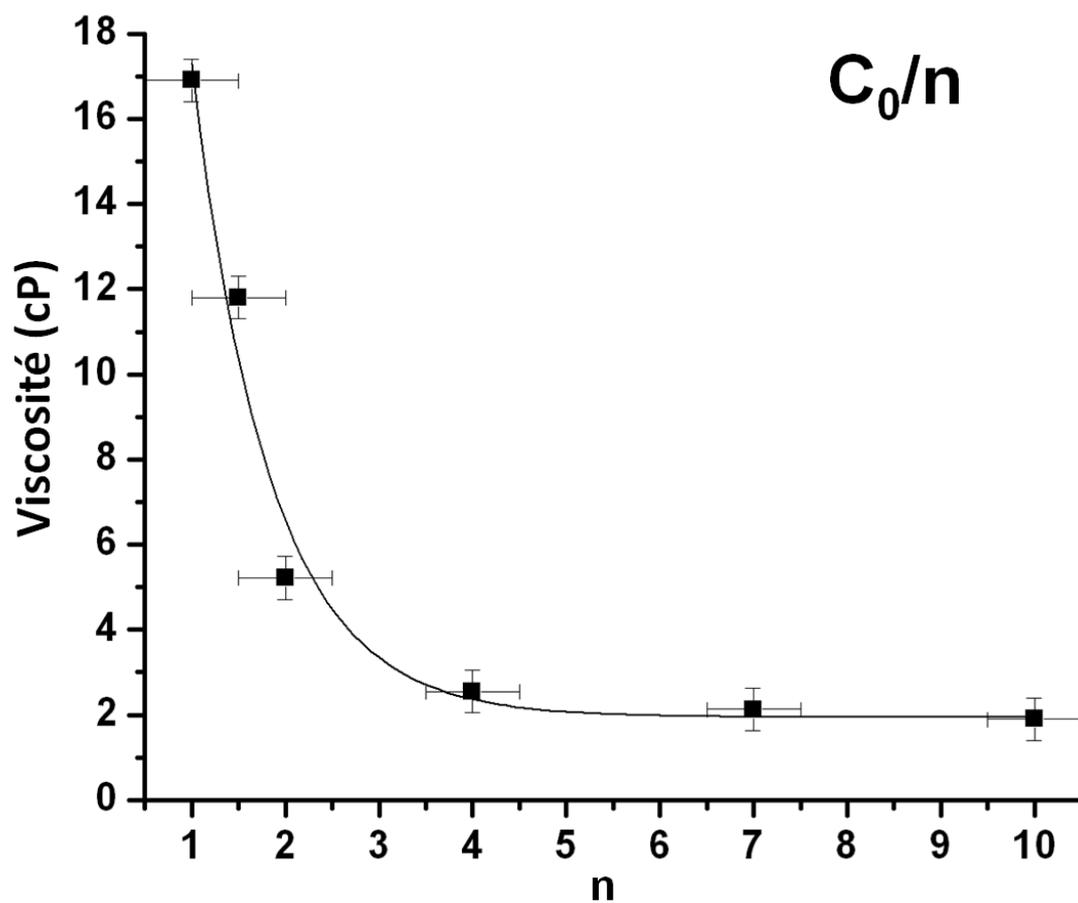




Annexe 5 : Coefficient d'absorption molaire du complexe hexanucléaire d'erbium à 525 nm en solution dans l'éthylène glycol (C = 0.03M)

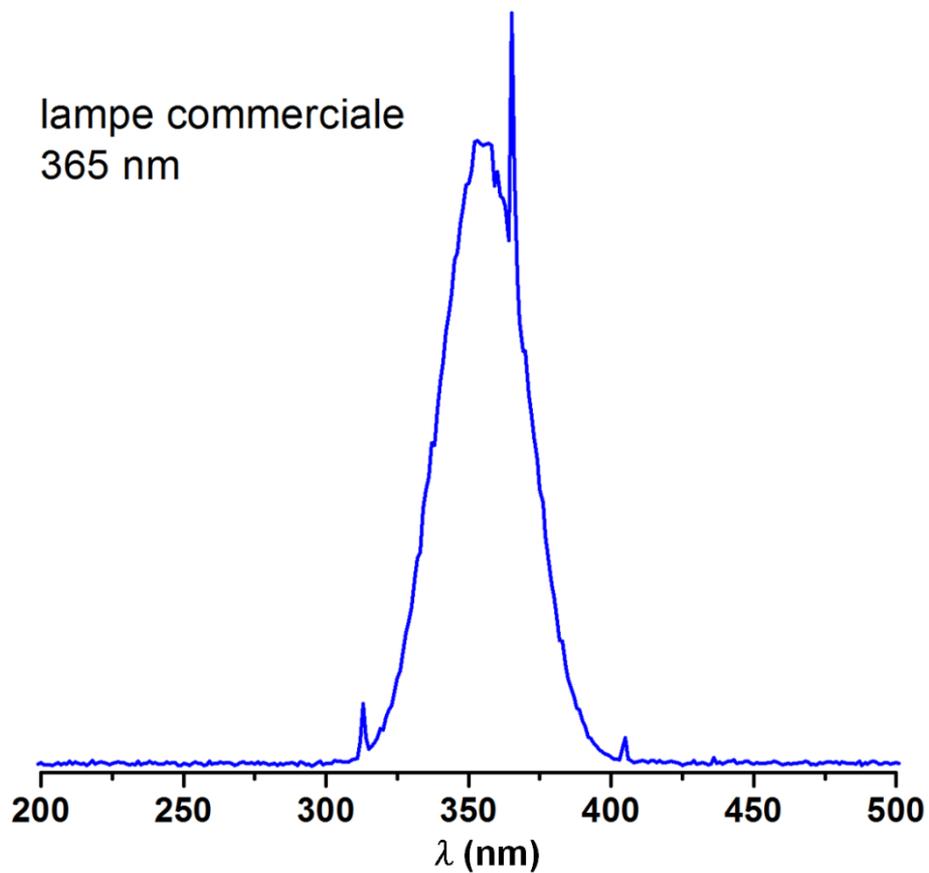
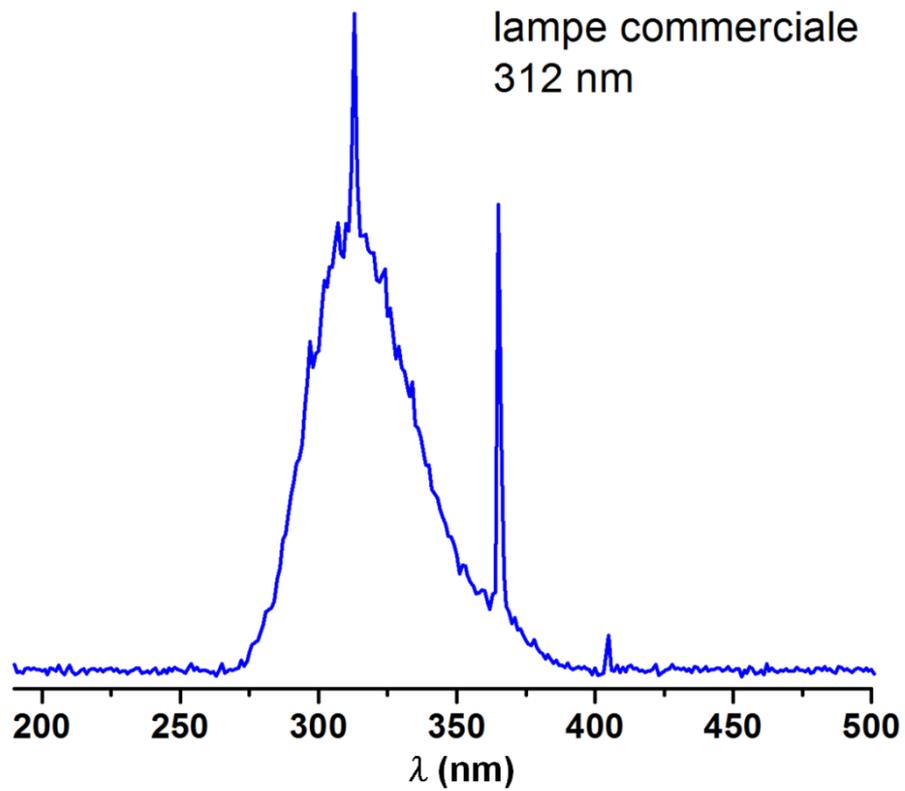


Annexe 6 : Viscosité des solutions diluées EG : EtOH de complexes hexanucléaires $L_n = Eu$

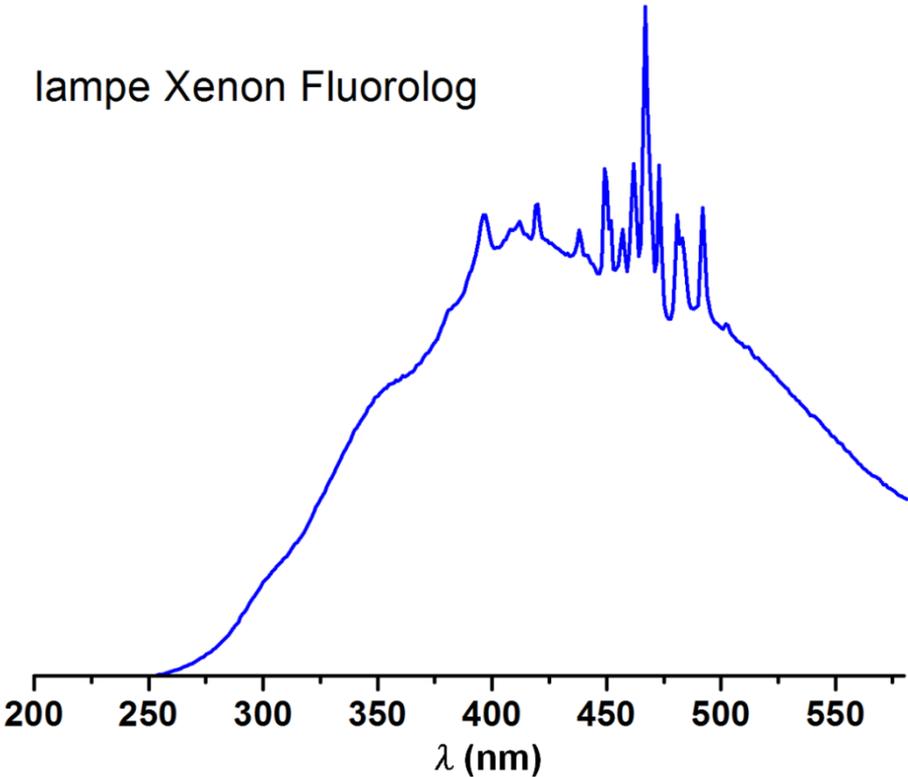


n	η (cP)
1	16.9(5)
1.5	11.8(5)
2	5.22(5)
4	2.55(5)
7	2.13(5)
10	1.9(5)

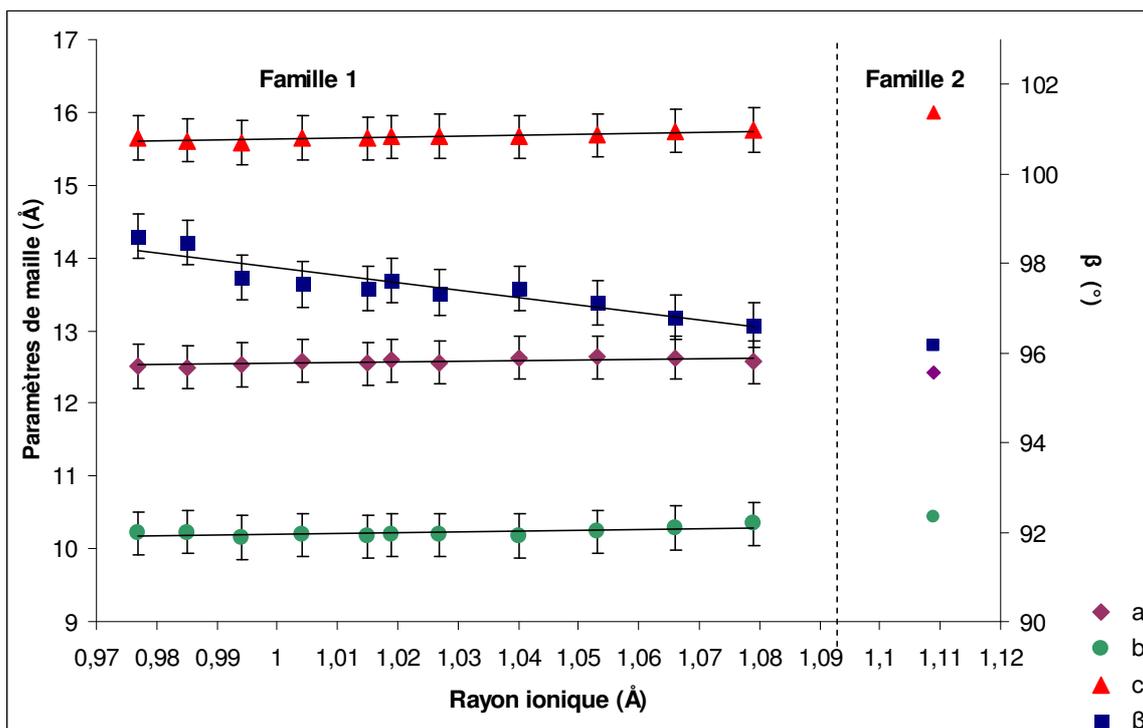
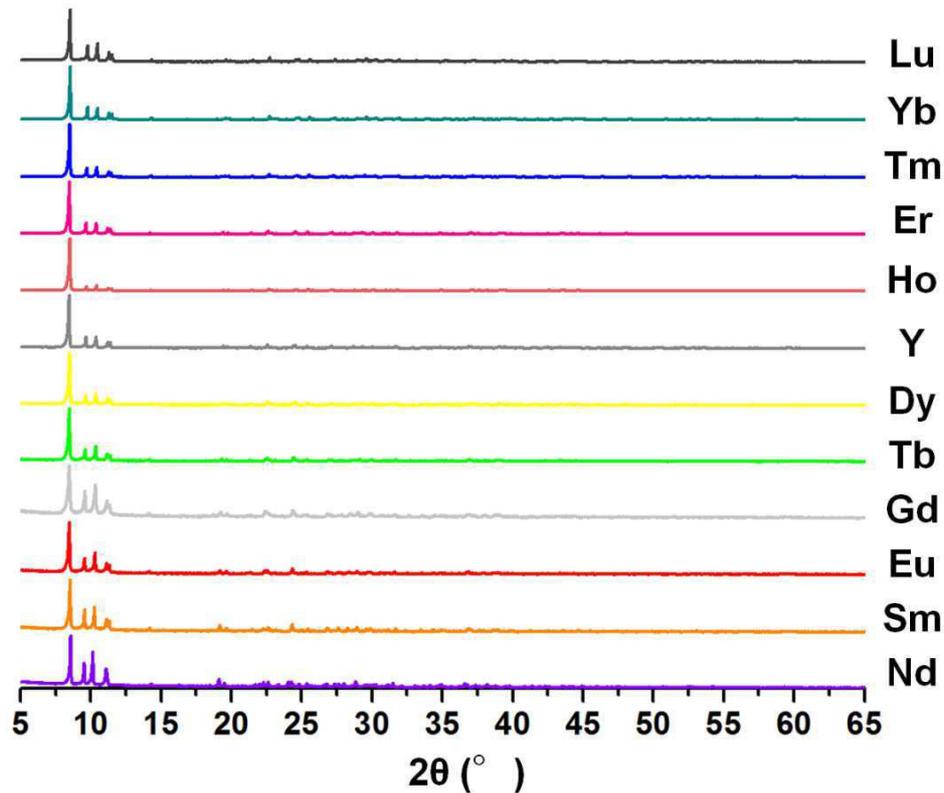
Annexe 6 : Profil spectral des lampes UV utilisées



lampe Xenon Fluorolog



Annexe 7 : Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre de la phase 12 : 2 et 14 : 2 en fonction de la terre rare



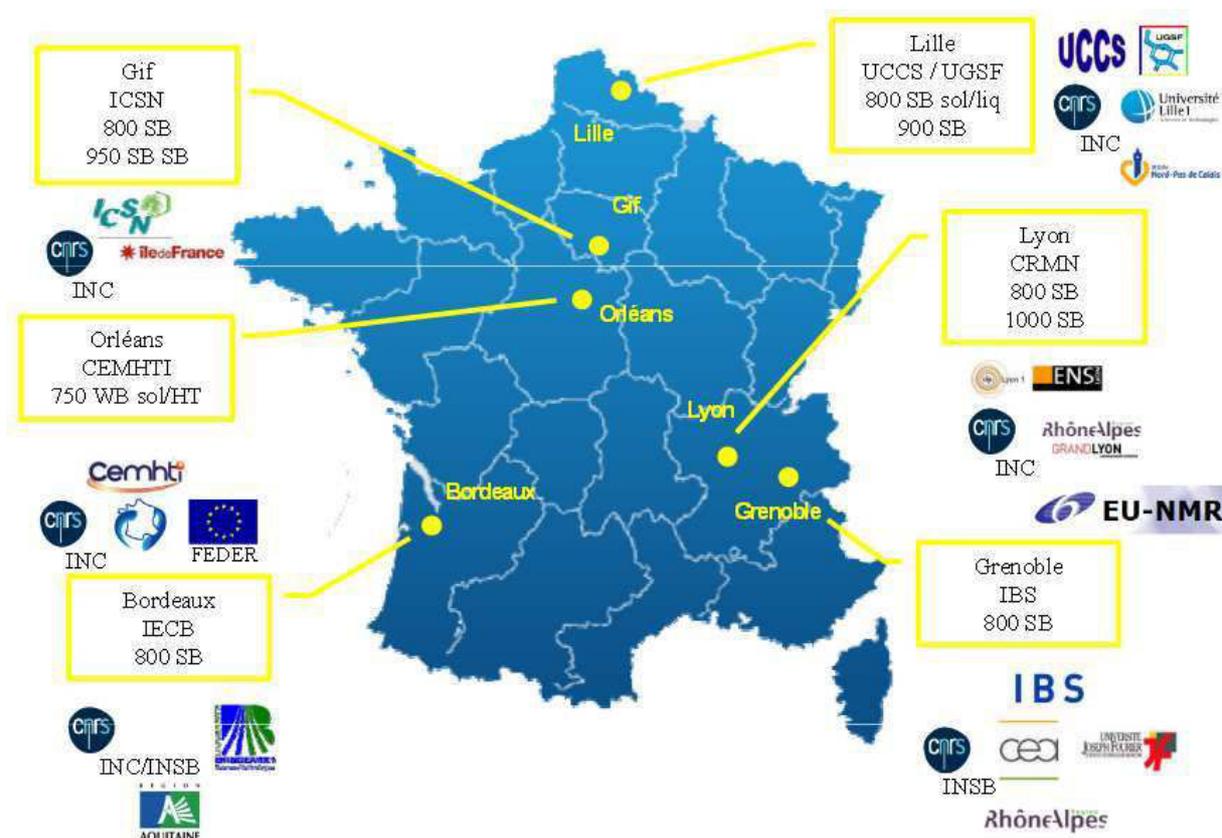
Annexe 8 : TGIR RMN Très Hauts Champs

<http://www.tgir-rmn.org>

Le TGE décentralisé *RMN Très Hauts Champs*, est un réseau constitué par des équipes de recherche reconnues au niveau international, tant en RMN du solide inorganique ou bio-organique qu'en RMN du liquide, exploitant des spectromètres RMN Hauts Champs.

Ils proposent un accès aux spectromètres très hauts champs français avec une expertise et un support scientifique reconnu. Le Réseau est une structure d'accueil ouverte à la communauté nationale et internationale des utilisateurs.

Pluri- et multi-disciplinaire, le réseau a pour but de répondre au mieux aux attentes scientifiques des communautés d'utilisateurs, connus ou potentiels, qui ne peuvent se doter indépendamment des appareils les plus performants (et les plus coûteux). Les laboratoires d'accueil proposent : l'accès à leurs installations à hauts champs magnétiques pour les utilisateurs et/ou les experts de la spectroscopie RMN, toujours accompagné d'une expertise scientifique des possibilités offertes par les méthodes les plus récentes pour les développements de nouvelles directions de recherche.



Lors de nos travaux, nous avons déposé deux projets TGIR (accordés) dans le but d'utiliser le spectromètre 800 MHz de Lille (voir photo ci dessous).



Un premier projet était orienté vers l'étude des complexes hétéro-hexanucléaires en solution dans EG à plus haut champ (les expériences de routine ont été effectuées avec un spectromètre 400 MHz).

Le second est encore en cours à l'heure d'écriture de ce manuscrit. Il vise à étudier le bénéfice d'un plus haut champ pour l'étude des complexes hétéro-hexanucléaires en phase solide. Pour rappel, la distribution des entités hétéro-nucléaires impose des formes spectrales complexes dont il est difficile de tirer des informations. Nous espérons gagner en résolution par la biais d'une mesure à plus haut champ (moyennage de l'interaction de déplacement chimique et de l'interaction dipolaire).

Annexe 8 : Publication $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ version soumise

Experimental and theoretical evidences that electrostatics governs easy-axis orientation in Dy^{III} -based molecular chains.

Julie Jung,[†] François Le Natur,^{†,‡} Olivier Cador,[†] Fabrice Pointillart,[†] Guillaume Calvez,^{†,‡} Carole Daignebonne,^{†,‡} Olivier Guillou,^{†,‡} Thierry Guizouarn,[†] Boris Le Guennic,^{*,†} and Kevin Bernot.^{*,†,‡}

[†]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

[‡]INSA, ISCR, UMR 6226, Université Européenne de Bretagne, 35708 Rennes, France

Supporting Information Placeholder

ABSTRACT: $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ is a lanthanide-based molecular chain that depicts magnetic slow relaxation of single-ion origin. Single-crystal magnetometry and ab initio calculations highlight the Ising nature of the Dy^{III} magnetic anisotropy and the easy-axis orientation governed neither by coordination polyhedron site symmetry nor by chain direction but rather by single-ion electrostatic environment, a feature that is confirmed by similar theoretical analysis of other Dy^{III} chains.

The design of materials that can retain magnetic information is an important issue for the scientific community.¹ Among all magnetic materials, one-dimensional (1-D) molecular chains form a peculiar class of compounds, not only because of their structural elegance and rareness but also because they can be used as textbook examples to validate theories or concepts. As an example, one of the first popular concepts to build 4f-based magnetic molecules was the “ferrimagnetic approach”² where combination of Gd^{3+} and 3d ions affords non-compensation of the magnetic moment³ and a magnetic ground state for these molecules. The understanding of the mechanisms that govern the magnetic exchange in such systems has required the extension of 0-D molecules into 1-D magnetic edifices⁴ (chains and ladders) and alimeted the whole theory of magnetic exchange interaction.^{3,5} Similarly, combination of 4f ions with radical ligands to form 1-D edifices⁶ permitted several achievements such as the verification of Villain’s conjecture about quasi 1D-hellimagnets and chiral spin liquids⁷ or the observation that magnetic chains made of anisotropic ions can relax according Glauber’s dynamics⁸ opening the field of Single-Chain Magnets (SCM).⁹ It has been rapidly clear that one of the key points that govern 1-D magnetic behavior is the anisotropy of the spin carriers¹⁰ [ENREF 21](#) that, as far as lanthanides are concerned, strongly depends on the ion environment.¹¹ Single-crystal rotating magnetometry has experimentally permitted to provide figures to sustain these assumptions and confrontation with ab-initio calculations has been found to be particularly fruitful allowing for a rationalization of the observed behaviors.^{10c,12}

Moreover poly-dimensional magnetic materials can be seen as an assembly of magnetic sub-units that interacts more or less strongly.¹³ These sub-units can be polynuclear entities or even single-ion (*i.e.* Single-Ion Magnets; SIMs) provided that their anisotropy is significant. The challenge is then to untangle their contribution to the global behavior of the compound since even weak interactions between the building blocks can affect their magnetic relaxation^{8f,10b,12e,12f} and even induce magnetic ordering.^{10g,14} In the present study a magnetic chain made of Dy^{III} ions is structurally and magnetically characterized. Single-crystal rotating magnetometry allows for the determination of the orientation of single-ion anisotropy that is compared with results of ab-initio calculations. Special attention is dedicated to the way of

theoretically determining single-ion anisotropy orientation in the presence of neighboring Dy^{III} . Comparison with chains of the literature validates this approach.

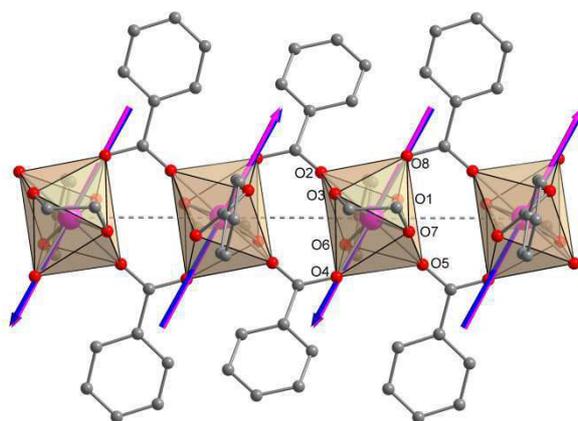


Figure 1. Representation of $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ with experimental (pink) and calculated (blue) easy magnetization axes.

Some of us previously reported the use of hexanuclear lanthanide-based complexes¹⁵ as molecular precursors to obtain 3d-4f magnetic chains,¹⁶ or luminescent¹⁷ coordination polymers. In these compounds, the hexanuclear precursor can be conserved¹⁷ or destroyed¹⁶ depending on the nature of the ligands and the synthetic conditions. The reaction of the hexanuclear dysprosium complex of general formula $[\text{Dy}_6\text{O}(\text{OR})_8(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and benzenecarboxylic acid (Hbza) in ethylene glycol (EG) yields $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$, a molecular chain made of octacoordinated Dy^{III} ions (Figure 1). This compound crystallizes in the P-1 triclinic space group ($N^{\circ}2$) (Table S1) with only one crystallographically independent Dy^{III} atom that is coordinated by two oxygen atoms from an EG molecule and six oxygen atoms from five bza^- anions. The $\text{Dy}-\text{O}_{(\text{bza})}$ and the $\text{Dy}-\text{O}_{(\text{EG})}$ bond lengths are in the range 2.24-2.47 Å and 2.44(8)-2.45(9) Å, respectively (Table S2). One bza^- ligand acts as a bidentate capping ligand whereas the other four behave as mono-dentate $\mu\text{-}\eta_1\eta_1$ bridging ligands. The former induces a large deformation of the coordination polyhedron (Figure 1) that is confirmed by a SHAPE analysis¹⁸ to be far from ideal whatever the considered site symmetry (Table S3). Inversion centers located between two consecutive Dy atoms create the chain of formula $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ (Figure 1). The Dy-Dy direction is almost along the a axis with homogenous Dy-Dy distances within the chain (4.83(1) Å and 4.86(2) Å). Chains are isolated from each other with the shortest interchain Dy-Dy distance to be worth 10.09 Å (Figure S1).

Static and dynamic magnetic properties have been measured on a polycrystalline sample of $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ as a pellet and embedded in grease (Figure S2). The $\chi_M T$ room temperature value is 14.12 emu.K.mol⁻¹, in agreement with the expected 14.17 emu.K.mol⁻¹ for an isolated Dy^{III} ion ($g_J=4/3$; $J=15/2$). As the temperature is lowered the $\chi_M T$ value decreases to reach 9.82 emu.K.mol⁻¹ at 2K (Figure S3). This is a consequence of the depopulation of the M_J sublevels of the $J=15/2$ manifold. To estimate the contribution of crystal field to the temperature dependence of $\chi_M T$ the extended Stevens operators technique has been used. Best agreement is found considering the Dy^{III} ion in D_{2d} site symmetry.¹⁹ Small interactions between magnetic centers have to be considered through mean field interactions. In such a model, $\chi_{\text{MF}} = \chi T / (T - \theta)$ where χ is the single-site magnetic susceptibility calculated with Stevens operators technique and θ the Weiss temperature. A fairly good agreement is obtained for both temperature dependence of $\chi_M T$ and field dependence of the magnetization at 2 K (Figure S3). The energy diagram of the ground state multiplet splitting of Dy^{III} with the eigenvectors expressed as linear combinations of the eight Kramer's doublets is represented on Figure S4. The ground state is predominantly composed of $M_J=15/2$ (97%) and

corresponds to an almost pure Ising state. The gap between the ground and the first excited state is equal to 74.9 cm^{-1} ($\sim 100 \text{ K}$), three orders of magnitude stronger than the Weiss temperature and is not affected by the Dy-Dy interactions.

On the dynamic point of view, $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ depicts clear frequency dependence of the out-of phase susceptibility (χ_M''). In absence of external dc field this feature is too fast to be observed, probably because of the presence of zero-field fast tunneling as often seen for this type of compounds (Figure S5).²⁰ The application of a small dc field removes this quantum tunneling and slows down the relaxation for $H_{\text{dc}}=1600 \text{ Oe}$ between 2 and 8 K (Figures 2 and S6). Fitting of χ_M'' vs frequency curves with a Debye model [ENREF 58](#) allows to extract the relaxation time τ for a given temperature (Table S4). Thermally activated magnetic relaxation is governed by an Arrhenius law: $\tau=\tau_0\exp(\Delta/kT)$ where τ_0 is the characteristic relaxation time and Δ the activation energy for spin reversal (Figure 2). Two regimes are clearly visible. At high T a thermally activated magnetic relaxation is seen with $\tau_0=4.4(\pm 0.5)\times 10^{-8} \text{ s}$ and $\Delta=54(\pm 2) \text{ K}$. This is lower than the energy gap obtained by Stevens operators technique. This difference may be a consequence of the external dc field needed to perform the ac measurement that is known to artificially lower Δ . The distribution of the relaxation time is quite small as evidenced on normalized Cole-Cole²¹ plots (Figure S7) where α is found between 0.19 and 0.13 in the 3.5 K-7 K temperature range (Table S5). Almost all the sample is able to relax slowly as low χ_s/χ_T values are observed (around 0.2). At low temperature, Δ diminishes because of the onset of a direct relaxation mechanism. At 2K the activation energy is zero and $\tau=0.067\text{s}$ (2.36 Hz).

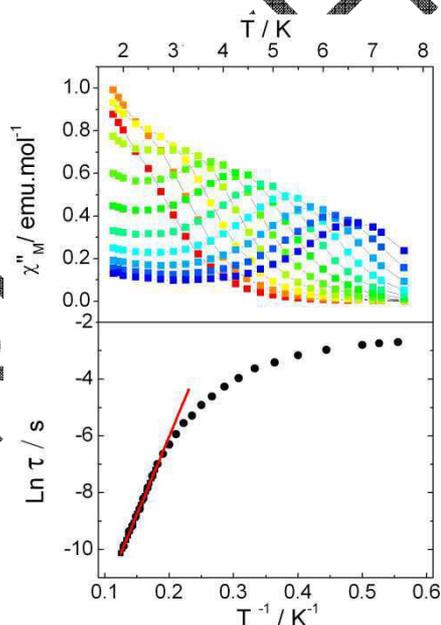


Figure 2 (Top) Temperature dependence of χ_M'' with frequency ranging from 1 to 1500 Hz measured with a 1600 Oe dc field. (Bottom) Arrhenius plot with best fit (see text for values).

Information on the orientation of the easy magnetic axis is essential for the optimization of molecular magnets. It has been shown to be affected by subtle changes in the coordination sphere of lanthanide ions.^{10g,12c,12d,12h} However, the effect of close neighboring of lanthanides in pure 4f systems is not fully understood.^{12e} First, if the library of 0-D Dy-based SMMs is quite extended nowadays,²² their corresponding 1-D molecular architectures are less common. Second, theoretical approaches, that are very efficient on mononuclear lanthanide based compounds,^{10b,11c,12c,12d,12g,12h,23} are less straightforward for polynuclear entities^{10b,24} and even more on infinite structures.^{10c,10g,25}

$\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ is a textbook example of 1-D arrangement of single-ion magnets (SIM) that permits the investigation of neighbors influence on the magnetic anisotropy.

$\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ crystallizes in the P-1 space group, and consequently allows to perform rotating single-crystal magnetometry. Orthogonal rotations of an oriented crystal under a 1000 Oe dc field are depicted in Figure S8. Rotation curves are temperature independent, *i.e.* anisotropy axis orientation does not vary with temperature. Consequently, the small antiferromagnetic coupling previously evidenced has a negligible influence on the easy axis orientation.^{12e} Fitting of the rotation curves leads to an Ising-type magnetic anisotropy ($\chi_{zz} \gg \chi_{xx}, \chi_{yy}$) $g_{xx}=1.32$, $g_{yy}=2.18$ and $g_{zz}=17.63$ in the effective spin $1/2$ approximation as already observed on similar Dy^{III} -based compounds.^{10g,12a,12e-g,12i} [ENREF 39](#) Clearly these values do not fit with a pure Ising system ($g_{xx}=g_{yy}=0$ and $g_{zz}=20$) but one must keep in mind that at 2 K and 1 kOe antiferromagnetic inter-site interactions operate which significantly decrease the effective magnetic moment. The orientation of the axis does not coincide with the pseudo-C2 axis of the coordination polyhedron of the Dy^{III} ion that is also the chain direction (Figure 1). Ising axis lies at 62.3° of the Dy-Dy direction. The dipolar interaction J_{dd} between magnetic moments in a chain can then be calculated^{12e} at 0.535 cm^{-1} ,²⁶ and compared to $J_{\text{int}}=-0.498 \text{ cm}^{-1}$, the Dy-Dy interaction obtained in the molecular field framework in the effective spin $1/2$ approximation ($\theta=ZJ_{\text{int}} J_{\text{eff}}(J_{\text{eff}}+1)/3kT$, Z the number of neighbors and k the Boltzmann constant). It is clear that the interaction is almost exclusively of dipolar origin which is in good agreement with the fact that carboxylate bridges in $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ are not expected to transmit sizable superexchange interactions between lanthanides.

For a deeper analysis of the neighbors influence on the magnetic anisotropy of $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$, *ab-initio* wavefunction-based calculations were performed on two different fragments of the chain (see SI for computational details). The first fragment (model **A**) consisted of one Dy^{III} ion together with its EG and L bidentate ligands and 4 bridging L ligands. At this level, the influence of the neighboring Dy^{III} ions is thus neglected. In the second fragment (model **B**), to properly account for the dipolar coupling evidenced experimentally, the neighboring Dy^{III} ions are considered explicitly. However, due to the lack of symmetry in the system and to computational limitations, it is not possible to treat them as open-shell units. The latter are thus replaced by point charges. To avoid meaningless charges in the system, the surrounding ligands of the neighboring Dy^{III} ions are also accounted for by means of point charges. The values of the point charges are extracted from a single point calculation on the ground state of model **A**, and converged for model **B** by a single iteration. For both models, the energy barrier, *i.e.* the energy difference between the ground and first excited states is basically similar (Table S6), lying around 100 cm^{-1} ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$) while the overall splitting is around 450 cm^{-1} . The slight differences in the energy spectrum of the ground multiplet for both models do not lead to any significant changes in the magnetic susceptibility (Figure S9) since both curves are superimposed and do not reproduce the experimental magnetic susceptibility at low temperature. In agreement with the outcome of the Stevens technique, this difference is most likely due to antiferromagnetic coupling between Dy^{III} ions, and could be corrected by accounting explicitly for it by means of an averaged ‘intercenter’ interaction parameter (Figure S9). Similarly, no fundamental differences are observed in the anisotropy tensors. For both models, the g_z value is close to 20 while g_x and g_y are close to zero (Table S6). The ground state is composed by approx. 98% of the $|\pm 15/2\rangle$ eigenstates. Finally, for both models the computed easy-axis is lying less than 10° from the experimental one and coincides with the most “charged” direction of the coordination polyhedron, *i.e.* almost perpendicular to the plane defined by Dy^{III} and the neutral oxygen atoms of EG (87.8°).

Since both models perform similarly, model **A**, *i.e.* the simplest one, was used to investigate the orientation of the easy-axis in other Dy^{III} -based chains of SIM. The selected chains, *i.e.* $\{\text{Dy}(\text{4-methyl-3-nitrobenzoate})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (**DyNitro**)²⁷ $\{[\text{Dy}(\text{HPA})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\}_n$

(DyHPA)²⁸ and $\{\text{Dy}(2\text{-fur})_3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_n$ (**DyFur**)^{10g} contain Dy^{III} ions in a O₈ environment, but with various symmetries of the coordination polyhedron (see SI).

For **DyNitro** and **DyFur**, results are very similar to those obtained for $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$ *i.e.* the energy barrier is around 170 cm⁻¹ and g_z is close to 20 while g_x and g_y are close to zero (Table S7), meaning that the ground state of these systems is highly axially anisotropic and mainly composed of the $|\pm 15/2\rangle$ eigenstates. In these two systems the easy-axis is more or less perpendicular to the chain and is lying in the mean plane defined by the 4 oxygen atoms of the bridging ligands (Figure 3).

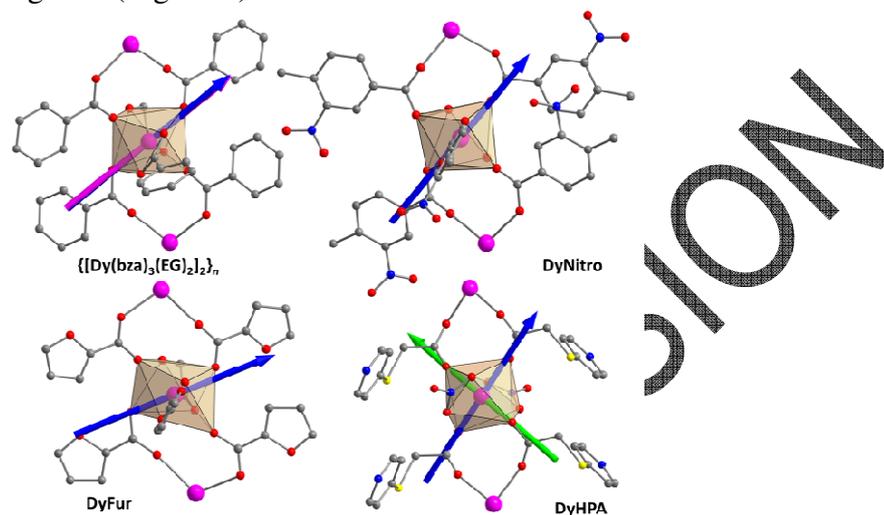


Figure 3: Representation of calculated ground state anisotropy axes for $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$, **DyFur**, **DyNitro** and **DyHPA** in blue (for **DyHPA** first excited state in green). Fragments are depicted perpendicularly to the mean plane of the oxygens atoms of the bridging ligands.

For **DyHPA** the first excited state is very close in energy to the ground state (≈ 10 cm⁻¹) and has a magnetic anisotropy tensor very similar to that of the ground state with g_x , g_y and g_z around 0.1, 3.6 and 15.6, respectively. This suggests that even at low temperature the first excited state is populated and contributes to the magnetic properties of the system. Thus, rather than an Ising-type magnetic anisotropy, we may expect **DyHPA** to have a magnetic easy plane. The latter corresponds to the mean plane defined by the g_z directions of both the ground and first excited states which are 90° from each other (Figure 3), *i.e.* is defined by the 4 oxygen atoms from the bridging ligands. In the end, whatever the system, the direction of the magnetic easy-axis (or easy-plane in the case of **DyHPA**) does not follow the direction predicted by coordination polyhedron site symmetry considerations but always lies in the plane where the electrostatic forces between the Dy^{III} ion and the first neighboring oxygens are the strongest (Table S8). This corresponds to the mean plane defined by the four oxygens atoms of the bridging ligands (“O₄ bridging” in Table S8; Figure 3) since the average in-plane forces are always larger than the out-of-plane ones. For a given Dy-O distance, spatial distribution of the charges is as important as their values and can create (as for $\{\text{Dy}(\text{bza})_3(\text{EG})\}_n$, **DyFur** or **DyNitro**) or annihilate (for **DyHPA**) Ising anisotropy.

In this study, single-crystal rotating magnetometry permits to assess the robustness of the ab-initio methodology and to extrapolate our theoretical treatment to various Dy^{III}-based chains. We thus provide experimental and theoretical evidences that magnetic properties of single-ion magnets (SIM) even if organized in chains, are not governed by the overall chain structure but by electrostatic forces between the Dy^{III} center and the coordinated atoms. An optimization of the magnetic relaxation in such chains would thus require an arrangement of all the magnetic axes not only collinear but along the chain direction. On the molecular point

of view, and given the prolate nature of the Dy^{III} ion, this requires a confinement of ligand's electronic density along the chain direction.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional crystallographic, magnetic and computational data. "This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>."

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

kevin.bernot@insa-rennes.fr; boris.leguennic@univ-rennes1.fr

ACKNOWLEDGMENT

T Roisnel is acknowledged for his help on crystallographic measurements. F L acknowledges Région Bretagne for RED PhD grant.

REFERENCES

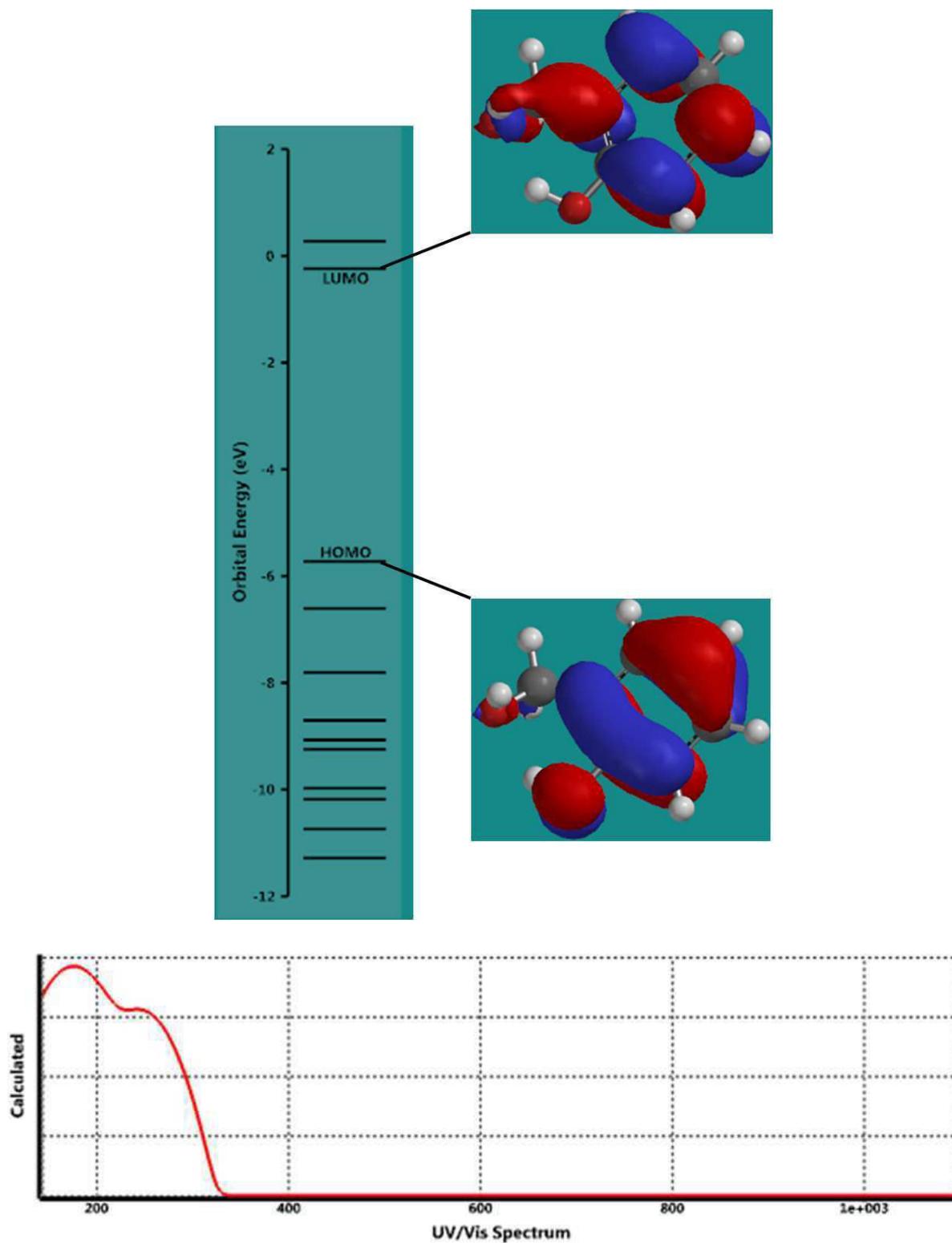
- (1) (a) Jürgen Buschow, K. H. In *Materials Science and Technology*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006. (b) Jones, N. *Nature* **2011**, *472*, 22.
- (2) Kahn, O.; Pei, Y.; Verdaguer, M.; Renard, J. P.; Sletten, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782.
- (3) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-vch: Weinheim, 1993.
- (4) Guillou, O.; Bergerat, P.; Kahn, O.; Bakalbassis, E.; Boubekeur, K.; Batail, P.; Guillot, M. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *31*, 110.
- (5) Verdaguer, M.; Launay, J.-P. *Electrons in Molecules; From Basic Principles to Molecular Electronics*; Oxford University Press, 2013.
- (6) Bartolomé, F.; Bartolomé, J.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Paulsen, C.; Pini, M. G.; Rettori, A.; Sessoli, R.; Volokitin, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 382.
- (7) (a) Cinti, F.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Mariani, M.; Micotti, E.; Lascialfari, A.; Papinutto, N.; Amato, A.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Affronte, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 1259. (b) Cinti, F.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Mariani, M.; Micotti, E.; Lascialfari, A.; Papinutto, N.; Amato, A.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Affronte, M. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 057203.
- (8) (a) Glauber, R. J. *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294. (b) Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clerac, R. In *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*; Winpenny, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: 2006; Vol. 122, p 163. (c) Lescouëzec, R.; Toma, L. M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691. (d) Zhang, W.-X.; Ishikawa, R.; Breedlove, B.; Yamashita, M. *RSC Advances* **2013**, *3*, 3772. (e) Sun, H. L.; Wang, Z. M.; Gao, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1081. (f) Bogani, L.; Vindigni, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4750.
- (9) (a) Clerac, R.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Coulon, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837. (b) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Europhys. Lett.* **2002**, *58*, 771. (c) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 1760.
- (10) (a) Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092. (b) Luzon, J.; Sessoli, R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13556. (c) Bernot, K.; Luzon, J.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Bogani, L.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*. (d) Bogani, L.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 5817. (e) Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7947. (f) Bernot, K.; Bogani, L.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3807. (g) Bartolome, E.; Bartolome, J.; Melnic, S.; Prodius, D.; Shova, S.; Arauzo, A.; Luzon, J.; Luis, F.; Turta, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10153.
- (11) (a) Rinehart, J. D.; Long, J. P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078. (b) Baldoví, J. J.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Palić, M. *Inorg. Chem.* **2012**, 12565. (c) Baldoví, J. J.; Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13705. (d) Chilton, N. F.; Langley, S. K.; Moubaraki, B.; Soncini, A.; Batten, S. R.; Murray, K. S. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1719. (e) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. *Nat Commun* **2013**, *4*. (f) Lucaccini, E.; Sorace, L.; Perfetti, M.; Coste, J. P.; Sessoli, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1648.
- (12) (a) Bernot, K.; Luzon, J.; Bogani, L.; Etienne, M.; Sangregorio, C.; Shanmugam, M.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573. (b) Boulon, M. E.; Cucinotta, G.; Liu, S. S.; Jiang, S. D.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Gao, S.; Sessoli, R. *Chem. Commun. J.* **2013**, *19*, 13726. (c) Boulon, M. E.; Cucinotta, G.; Luzon, J.; Degl'Innocenti, C.; Perfetti, M.; Bernot, K.; Calvez, G.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, *52*, 350. (d) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P.-E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2012**, *51*, 1606. (e) Yi, X.; Bernot, K.; Cador, O.; Luzon, J.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6728. (f) Hewitt, I. J.; Tang, J.; Madhu, N. T.; Anson, C. E.; Lan, Y.; Luzon, J.; Etienne, M.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2010**, *49*, 6352. (g) da Cunha, T. T.; Jung, J.; Boulon, M. E.; Campo, G.; Pointillart, F.; Pereira, C. L. M.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Bernot, K.; Pineider, F.; Golhen, S.; Ouahab, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332. (h) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Jung, J.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Guyot, Y.; Brenier, A.; Maury, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 69. (i) Luzon, J.; Bernot, K.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Sessoli, R. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 247205.
- (13) (a) Miyasaka, H.; Yamashita, M. *Dalton Trans.* **2007**, 399. (b) Miyasaka, H.; Nakata, K.; Lecren, L.; Coulon, C.; Nakazawa, Y.; Fujisaki, T.; Sugiura, K.; Yamashita, M.; Clerac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3770. (c) Lecren, L.; Wernsdorfer, W.; Li, Y. G.; Vindigni, A.; Miyasaka, H.; Clerac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5045. (d) Alexandru, M. G.; Visinescu, D.; Shova, S.; Lloret, F.; Julve, M.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11627. (e) Jeon, I. R.; Clerac, R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9569.
- (14) (a) Vecchini, C.; Ryan, D. H.; Cranswick, L. M. D.; Evangelisti, M.; Kockelmann, W.; Radaelli, P. G.; Candini, A.; Affronte, M.; Gass, I. A.; Brechin, E. K.; Moze, O. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 224403. (b) Luis, F.; Campo, J.; Gómez, J.; McIntyre, G. J.; Luzón, J.; Ruiz-Molina, D. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 227202.
- (15) Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Le Dret, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3172.
- (16) Calvez, G.; Bernot, K.; Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Caneschi, A.; Mahe, N. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3997.
- (17) (a) Le Natur, F. K.; Moze, O. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 224403. (b) Luis, F.; Campo, J.; Gómez, J.; McIntyre, G. J.; Luzón, J.; Ruiz-Molina, D. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 227202.

- (18) Casanova, D.; Lluell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479.
- (19) (a) Orbach, R. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1961**, *264*, 458. (b) Rudowicz, C. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1985**, *18*, 1415.
- (20) Coulon, C.; Clérac, R.; Lecren, L.; Wernsdorfer, W.; Miyasaka, H. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 132408.
- (21) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (22) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**.
- (23) (a) Ungur, L.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2014**, *53*, 4413. (b) Campbell, V. E.; Bolvin, H.; Riviere, E.; Guillot, R.; Wernsdorfer, W.; Mallah, T. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2598. (c) Pedersen, K. S.; Ungur, L.; Sigrist, M.; Sundt, A.; Schau-Magnussen, M.; Vieru, V.; Mutka, H.; Rols, S.; Weihe, H.; Waldmann, O.; Chibotaru, L. F.; Bendix, J.; Dreiser, J. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1650. (d) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*.
- (24) (a) Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673. (b) Habib, F.; Murugesu, M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278. (c) Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, *47*, 4126. (d) Luzon, J.; Bernot, K.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Sessoli, R. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*. (e) Long, J.; Habib, F.; Lin, P. H.; Korobkov, I.; Enright, G.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5319. (f) Guo, Y. N.; Xu, G. F.; Wernsdorfer, W.; Ungur, L.; Guo, Y.; Tang, J. K.; Zhang, H. J.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11948.
- (25) Novitchi, G.; Pilet, G.; Ungur, L.; Moshchalkov, V. V.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Luneau, D.; Powell, A. K. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1169.
- (26) There are two different angles which are close to each other (61.9 and 62.7°) so only the average is given.
- (27) Tian, J. M.; Li, B.; Zhang, X. Y.; Li, X. L.; Li, X. L.; Zhang, J. P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8504.
- (28) Wang, Y.; Li, X.-L.; Wang, T.-W.; Song, Y.; You, X.-Z. *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 969.

PREPRINT VERSION

Annexe 9 : Diagramme d'OM du ligand HBA

Le diagramme d'orbitales moléculaires et le spectre UV ont été reconstruits avec le logiciel 2013 Spartan'14 à partir d'une simulation Hartree-Fock dans la base 6-31G*.



Annexe 9 : Liste des publications et brevets

Coordination Polymers Based on Heterohexanuclear Rare Earth Complexes: Toward Independent Luminescence Brightness and Color Tuning

François Le Natur, Guillaume Calvez, Carole Daiguebonne, Olivier Guillou, Kevin Bernot, James Ledoux, Laurent Le Pollès, and Claire Roiland. *Inorganic Chemistry* **2013** 52 (11), 6720-6730

Procédé de marquage d'au moins un matériau comprenant une matrice solide ou liquide, organique ou minérale, et matériau correspondant.

Guillaume Calvez, François Le Natur, Olivier Guillou. Date de priorité : 11 septembre 2012. Published as FR2995316-A1 (2014-03-14) and WO 2014040917-A1 (2014-03-20).

Experimental and theoretical evidences that electrostatics governs easy-axis orientation in Dy^{III}-based molecular chains.

Julie Jung, François Le Natur, Olivier Cador, Fabrice Pointillart, Guillaume Calvez, Carole Daiguebonne, Olivier Guillou, Thierry Guizouarn, Boris Le Guennic, and Kevin Bernot. Advance Article *Chem. Commun.* **2014** DOI : 10.1039/C4CC05062B

About the luminance enhancement of rare earth-based hexanuclear complexes through their nano-aggregation in poly-ol medium.

François Le Natur, Guillaume Calvez, Chrystelle Neaime, Jean-Paul Guégan, Laurent Le Pollès, Xavier Trivelli, Kevin Bernot, Carole Daiguebonne, Karine Kostuas, Fabien Grasset, Olivier Guillou. In preparation, to be submitted to J. Mater. Chem.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Complexes homo- et hétéro-hexanucléaires de terres rares : ordre local, assemblage et propriétés de luminescence associées.

Nom Prénom de l'auteur : LE NATUR FRANCOIS

Membres du jury :

- Monsieur LE POLLES Laurent
- Monsieur GUILLOU Olivier
- Monsieur CALVEZ Guillaume
- Madame GUILLOUX-VIRY Maryline
- Monsieur HOSSEINI Mir Wais
- Monsieur MALLAH Talal
- Monsieur SUTTER Jean-Pascal
- Monsieur HANNA John V.

Président du jury : *M. Guilloux-Viry*

Date de la soutenance : 24 Septembre 2014

Reproduction de la these soutenue

Thèse pouvant être reproduite en l'état *oui*
~~Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées~~

Fait à Rennes, le 24 Septembre 2014

Le Directeur,

M'hamed DRISSI

Signature du président de jury

Résumé

Ce travail porte sur la conception de nouveaux systèmes luminescents à partir de complexes hexanucléaires de terres rares et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Ces complexes de formule chimique $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_6(NO_3)_6(H_2O)_n](NO_3)_2 \cdot mH_2O$ avec $0 \leq n \leq 14$ et $0 \leq m \leq 6$ pour $Ln = Pr-Lu$, Y peuvent être synthétisés et isolés par hydrolyse contrôlée de sels de terres rares. Ces complexes sont structurellement caractérisés : les ions terres rares occupent les sommets d'un octaèdre moléculaire d'une dizaine d'angströms de diamètre. Ils présentent un intérêt en tant que précurseurs moléculaires.

Les complexes hétéro-hexanucléaires, associant plusieurs terres rares, affichent potentiellement des interactions de forte amplitude en termes de luminescence. L'ordre local de ces complexes a été étudié notamment par RMN du noyau ^{89}Y à l'état solide et en solution. Ces complexes ne montrent pas de ségrégation macroscopique, et sont des solutions solides où les terres rares sont statiquement et aléatoirement réparties sur les sommets de chaque entité moléculaire.

Ces interactions ont été exploitées afin d'optimiser les propriétés inédites de luminescence d'un polymère de coordination à base d'entités hexanucléaires. Ces propriétés sont modulables en fonction de la sélection des précurseurs.

Ces complexes présentent une affinité particulière pour les solvants de type polyol, notamment l'éthylène glycol. En solution, les entités moléculaires se regroupent par le biais de ponts glycol et forment des nano-agrégats. Enfin, cette affinité particulière pour les polyols, nous a poussé à étudier les propriétés de luminescence en solution lorsque les complexes sont fonctionnalisés par des dérivés aromatiques du glycol.

Abstract

This work focuses on the design of new luminescent systems built from rare earth based-hexanuclear complexes and on the study of their properties. These complexes of general formula $[Ln_6(\mu_6-O)(\mu_3-OH)_6(NO_3)_6(H_2O)_n](NO_3)_2 \cdot mH_2O$ with $0 \leq n \leq 14$ and $0 \leq m \leq 6$ when $Ln = Pr-Lu$, Y can be synthesized and isolated by controlled hydrolysis of rare earth salts. These complexes are structurally characterized: metal cations are located at each vertex of the molecular octahedron, whose diameter is around 10 Å. They are of interest as molecular precursors.

Hetero-hexanuclear complexes, involving several rare earth ions, potentially exhibit efficient interactions in terms of luminescence. Local order of these complexes was investigated on the basis of NMR spectroscopy with ^{89}Y nucleus at solid and solution state. No macroscopic segregation is observed, hetero-hexanuclear complexes are solid solution compounds where rare earth ions are randomly and statistically dispersed over the vertices of each molecular entities.

Interactions in terms of luminescence have been exploited in order to optimize the rare optical properties of a coordination polymer built from hexanuclear entities. The luminescent properties can be modulated depending on the selection of the starting precursors.

Hexanuclear complexes have a particular affinity for polyol solvents, especially ethylene glycol. In solution, molecular entities are bridged together to form nano-agregates. Finally, this particular affinity for polyol, prompted us to investigate luminescence properties of aromatic glycol derivatives functionalized complexes.