



HAL
open science

Polymères de coordination à base de dichlorophthalate : vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents

Youenn Pointel

► **To cite this version:**

Youenn Pointel. Polymères de coordination à base de dichlorophthalate : vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents. Chimie de coordination. INSA de Rennes, 2020. Français. NNT : 2020ISAR0013 . tel-04416278

HAL Id: tel-04416278

<https://theses.hal.science/tel-04416278>

Submitted on 25 Jan 2024

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 DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

Youenn POINTEL

Polymères de coordination à base de dichlorophthalate : vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents

Thèse présentée et soutenue à l'INSA Rennes, le 09/11/2020

Unité de recherche : ISCR

Thèse N° : 20ISAR 16 / D20 - 16

Rapporteurs avant soutenance :

Talal MALLAH
Valérie MARVAUD

Professeur des Universités – Université Paris-Saclay
DR CNRS – Sorbonne Université

Composition du Jury :

Président : Nathalie AUDEBRAND
Examineurs : Gilles LEMERCIER
Ardennes

Professeur des Universités – Université de Rennes 1
Professeur des Universités – Université de Reims Champagne-

Talal MALLAH
Valérie MARVAUD
Dir. de thèse : Olivier GUILLOU
Co-encadrante : Carole DAIGUEBONNE

Professeur des Universités – Université Paris-Saclay
DR CNRS – Sorbonne Université
Professeur des Universités – INSA Rennes
Maître de Conférences HDR – INSA Rennes

Invité

François LE NATUR

R&D Manager – Olnica

Intitulé de la thèse :

Polymères de coordination à base de dichlorophthalate et de terres rares : vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents

Youenn POINTEL

En partenariat avec :



Document protégé par les droits d'auteur

Remerciements

Un projet n'aboutit qu'avec la concordance et la symbiose de tous ses acteurs. En l'occurrence, pour cette thèse, c'est un ensemble de personnes que je tiens à remercier sincèrement pour leur confiance, le partage de leurs connaissances, leur passion pour la science, la qualité de leurs perspectives, leur dynamisme constructif, leur sens des responsabilités, leur humeur positive et leur contribution constructive et corrective lors de la rédaction et de la relecture de ce mémoire. La richesse de ces trois années de thèse tient à l'appréciation et à la conjugaison de tous ces éléments et à quelques autres plus divertissants, notamment sportifs.

Mes remerciements s'adressent au Dr. Valérie Marvaud et au Pr. Talal Mallah d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et d'avoir participé à mon jury de thèse. Je tiens à remercier le Pr. Nathalie Audebrand et le Pr. Gilles Lemercier pour leur participation à mon jury de thèse.

Cette thèse ne serait jamais née sans la fructueuse collaboration entre mon directeur de thèse et ma codirectrice de thèse - le Pr. Olivier Guillou et la Dr. Carole Daiguebonne - du laboratoire ISCR/CSM de l'INSA de Rennes, d'une part, et le Dr. Nicolas Kerbellec, président de l'entreprise OLNICA, d'autre part. Durant ces trois années, ils ont été les éléments moteurs de ma recherche. Le témoignage de mes plus vifs remerciements est le fruit de leur appui scientifique permanent, de leur disponibilité, du partage de leurs connaissances et de leurs perspectives, de leur confiance, de leur soutien et de leur perspicacité. En particulier, merci à Olivier et Carole pour leurs complémentarités lors de leur relecture de ma thèse et l'opportunité qui m'a été donnée d'effectuer des enseignements en travaux pratiques à l'INSA.

J'ai pu conduire ma thèse à son terme grâce à un environnement de personnes toujours attentionnées et compétentes qui m'ont beaucoup appris et aidé lors de la réalisation de ce projet ainsi que de la relecture de ma thèse, à qui je joins mes remerciements reconnaissants :

- le Dr. François Le Natur, codirecteur de thèse pour le temps qu'il a consacré au bon déroulement de la thèse, sa confiance et le partage de ses connaissances ;
- le Dr. Yan Suffren, coencadrant de thèse pour la transmission de sa passion pour la luminescence, pour ses conseils scientifiques, sa disponibilité et sa rigueur.

Je remercie également les responsables de l'entreprise OLNICA et de l'ANRT, qui m'ont permis, grâce à un financement, de conduire cette thèse à son terme.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance aux permanents de l'équipe CSM de l'INSA de Rennes, pour leur aide :

- le Dr. Kevin Bernot pour m'avoir formé aux techniques de diffraction sur poudre et pour son implication dans le projet ;
- le Dr. Guillaume Calvez pour son aide informatique ;

- M. Stéphane Freslon pour m'avoir formé à la quasi-totalité des techniques expérimentales du laboratoire ;
- le Dr. Christophe Lescop pour sa bonne humeur lors des pauses café ;
- le Dr. Phillippe Gall pour les travaux pratiques passés ensemble ;
- Mme Isabelle Morlaix pour son aide très précieuse dans les tâches administratives conduites avec sa gentillesse et sa bienveillance.

Mes remerciements s'adressent également

- A tous les membres de l'entreprise OLNICA pour leur accueil et l'ambiance agréable qu'ils entretiennent : Aurélien, Cédric, Emmanuelle, Hermann, Jessica, Julien, Manon, Quentin, Romain et Tiphaine ;
- A l'ensemble des membres du laboratoire de l'équipe CSM de l'INSA de Rennes, dans l'ordre alphabétique : Ahmad, Ali, Amandine, Chendong, Florence, Florent, Haiyun, Jinzeng, Félix, Marin, Quentin, Roza et Vincent. Plus particulièrement, merci à Ahmad et Jinzeng pour la bonne ambiance dans notre "petit" laboratoire. Merci à Amandine pour sa bonne humeur et sa gentillesse. Merci à Vincent pour ces sessions basket. En résumé, merci à tous pour la bonne ambiance au laboratoire et pour les soirées conviviales ;
- Les membres de l'équipe IKR : Bérenger, Mélissa et Justine ;
- A tous les membres de l'association des chimistes en doctorat de l'ISCR (ACiD) pour les journées/soirées passées avec sympathie : Lucie, Medhi, Nicolas, Quentin, Simon, Tim, Vincent... ;
- A l'ensemble des membres qui ont contribué au festival Pint of science auquel j'ai participé en tant que coordinateur et organisateur et plus particulièrement à Marie pour son implication dans le festival qui a rendu la réalisation de ce projet agréable et constructive ;
- A tous les membres de la team tennis du RUC qui ont intégré un petit doctorant dans leur équipe pour les matchs du samedi ainsi que la team NBA de l'INSA pour le basket hebdomadaire et la bonne ambiance.

Enfin, je remercie aussi les membres de mon entourage : mes amis, mes parents et les membres de ma famille qui m'ont toujours encouragé et soutenu, avec un grand merci à mon papa pour avoir passé quelques heures à relire cette thèse.

Merci à toi, Marion ! Merci d'avoir supporté l'envahissement de la table du salon pendant la rédaction lors du confinement. Merci de ton soutien de tous les instants.

Un dernier merci à vous, lectrices, lecteurs, de faire vivre cette thèse.

Sommaire

INTRODUCTION	11
---------------------------	-----------

CHAPITRE 1 : MARQUAGE LUMINESCENT DANS LA LUTTE CONTRE LA CONTREFAÇON.....	19
---	-----------

I. Présentation générale	21
I.A. Contexte de la lutte contre la contrefaçon	21
I.B. Marquage anti-contrefaçon	23
I.C. Marquage forensic.....	25
II. Luminescence.....	27
II.A. Présentation générale.....	27
II.B. Photoluminescence	28
II.C. Mesure des propriétés optiques d'un matériau	29
II.C.1) Spectre d'absorption UV Visible.....	29
II.C.2) Spectres de luminescence : excitation et émission.....	29
II.C.3) Temps de vie et rendement quantique	29
II.C.4) Perception visuelle de la couleur.....	30
III. Marquage par les matériaux photoluminescents	31
III.A. Fluorophores organiques.....	31
III.B. Quantum dots	32
III.C. Fluorophores inorganiques.....	34
III.D. Matériaux de coordination	35
III.E. Tableau comparatif.....	37
IV. Vers de nouveaux marqueurs photoluminescents.....	38

CHAPITRE 2 : LUMINESCENCE DES POLYMERES DE COORDINATION A BASE D'IONS DE TERRES RARES.....	43
---	-----------

I. Généralités sur les polymères de coordination	45
II. Les terres rares.....	46
II.A. Présentation.....	46
II.B. Propriétés chimiques	50
II.C. Coordination des ions TR ³⁺	51
II.D. Propriétés spectroscopiques	52
II.E. Propriétés optiques	54
III. Luminescence des polymères de coordination à base de TR³⁺	56
III.A. Présentation générale.....	56
III.A.1) Effet d'antenne	56
III.A.2) Mécanismes de Förster et Dexter	58
III.A.3) Spectres d'émission	59

III.A.4) Rendements quantiques et temps de vie	59
III.A.5) Transfert d'énergie intermétallique.....	60
III.B. Optimisation du transfert d'énergie	61
III.B.1) Optimisation des états singulets et triplets.....	61
III.B.2) Minimisation des processus non radiatifs.....	62
III.C. Bibliographie des polymères de coordination luminescents	63

CHAPITRE 3 : BIBLIOGRAPHIE DES POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE LIGANDS SUBSTITUES PAR DES HALOGENES.....79

I. La liaison halogène.....	81
II. Etude bibliographique	83
II.A. $[\text{TR}(\text{fbtc})(\text{H}_2\text{O})_6]_\infty$ (TR = La-Eu excepté Pm)	84
II.B. $[\text{TR}(\text{fbtc})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Tb-Ho)	84
II.C. $[\text{TR}(\text{fbtc})(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Er-Lu)	85
II.D. $[\text{TR}_2(\text{bta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ (TR = La, Pr)	85
II.E. $[\text{TR}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = La-Dy excepté Pm)	86
II.F. $[\text{TR}_4(\text{tbta})_6(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Ho-Lu)	88
II.G. $[\text{La}(\text{tcta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	88
II.H. $[\text{TR}(\text{tfta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Pr, Nd)	89
II.I. $[\text{TR}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = La-Lu)	90
II.J. $[\text{TR}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Yb et Lu)	91
II.K. $[\text{Pr}_2(\text{bipa})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$	92
II.L. $[\text{La}(\text{tcpa})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	93
II.M. $[\text{Yb}(\text{dcpa})(\text{Hdcpa})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$	93
II.N. $[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Tb-Lu, Y)	94
II.O. $[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb)	96
III. Tableau récapitulatif et conclusions	97

CHAPITRE 4 : ETUDE THERMIQUE ET OPTIQUE DES POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE DICHLOROPHTALATE ET DE TERRES RARES LEGERES.....107

I. Synthèse des composés $[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.....	110
I.A. Préparation des réactifs.....	110
I.B. Synthèse des poudres microcristallines	111
I.B.1) Composés homo-nucléaires.....	111
I.B.2) Composés hétéro-nucléaires.....	113
II. Propriétés thermiques.....	115
II.A. Analyse thermogravimétrique.....	115
II.B. Thermodiffractogramme.....	115
III. Propriétés optiques des composés homo-nucléaires	116
III.A. Composé $[\text{La}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	116
III.B. Composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	118
III.C. Autres composés homo-nucléaires.....	121

IV. Propriétés optiques des composés hétéro-nucléaires	123
IV.A. Séries $[\text{TR}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu).....	123
IV.B. Etude des mécanismes vibrationnels en température	130
IV.C. Séries $[\text{TR}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm)	131
IV.D. Séries $[\text{TR}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Sm, Nd).....	136
IV.E. $[\text{Nd}_{0.03}\text{Sm}_{0.14}\text{Eu}_{0.03}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	140
V. Conclusions.....	142

CHAPITRE 5 : ETUDE DE POLYMERES DE COORDINATION

HETERO-NUCLEAIRES PAR INDUCTION DE PHASE..... 145

I. Synthèse.....	148
II. Composés hétéro-nucléaires à base d'Eu³⁺ et de Tb³⁺.....	148
II.A. Séries La/Tb (F1/F2) et Y/Eu (F2/F1).....	148
II.B. Séries Eu/Tb (F1/F2).....	151
II.C. Interprétation.....	153
II.D. Séries La/Eu/Tb (F1) and Y/Tb/Eu (F2)	157
III. Optimisation des propriétés optiques.....	160
III.A. Série La/Dy (F1/F2).....	160
III.B. Autres séries La/TR (TR = Ho, Er, Tm et Yb) (F1/F2)	162
III.C. Série La/Dy/Eu (F1).....	165
IV. Etude d'un composé penta-nucléaire.....	167
V. Conclusions.....	169

CHAPITRE 6 : OPTIMISATION DU PROCEDE DE SYNTHESE ET STABILITE

CHIMIQUE DES POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE (DCPA)²⁻..... 171

I. Influence des conditions de synthèse sur les composés homo-nucléaires à base de (dcpa)²⁻.....	173
I.A. Synthèse et caractérisation.....	174
I.B. Etude des composés appartenant à F1.....	176
I.C. Etude des composés appartenant à F2.....	180
II. Contrôle de la cristallisation des composés avec un mélange de deux terres rares	184
II.A. Synthèse et caractérisation.....	184
II.B. Influence du rayon inique moyen pondéré	187
III. Stabilité chimique des composés.....	189
III.A. Synthèse et caractérisation des poudres microcristallines	189
III.B. Stabilité chimique de $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1).....	192
III.B.1) Stabilité dans les solvants.....	192
III.B.2) Stabilité en milieux acides et alcalins	194
III.C. Stabilité chimique de $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F2).....	196
III.C.1) Stabilité dans les solvants.....	196
III.C.2) Stabilité en milieux acides et alcalins	197
IV. Conclusions.....	199

**CHAPITRE 7 : SUSPENSIONS COLLOÏDALES LUMINESCENTES DE
POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE DICHLOROPHTALATE205**

I.	Synthèse et caractérisation des suspensions	
	[TR₂(dcpa)₃(H₂O)]_∞ @ EtOH.....	206
II.	Etude de [Eu_{0.2}La_{1.8}(dcpa)₃(H₂O)]_∞ @ EtOH	210
II.A.	Etude des propriétés optiques	210
II.B.	Etude de la stabilité des suspensions	211
III.	Etude optique de [TR_{0.2}La_{1.8}(dcpa)₃(H₂O)]_∞ @ EtOH (TR = Nd, Sm, Tb, Dy)	213
IV.	Etude des transferts d'énergie intermétalliques en solution	216
V.	Etude optique de [Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}La_{1.8}(dcpa)₃(H₂O)]_∞ @ EtOH	218
VI.	Etude optique de [Sm_{0.07}Eu_{0.02}Tb_{0.04}Dy_{0.07}La_{1.8}(dcpa)₃(H₂O)]_∞ @ EtOH	220
VII.	Conclusions.....	221

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....225

ANNEXE.....233

Introduction

La vente de produits contrefaits atteint des records, accentuée par l'essor d'internet et l'internationalisation des marchés. Les contrefaçons sont omniprésentes dans notre quotidien : téléphones, maroquinerie, billets de banque... La lutte contre cette fraude est devenue un enjeu essentiel en raison du danger pour la sécurité et la santé des consommateurs, des risques de pollution environnementale et de la menace sur l'emploi et les entreprises.

Selon un récent rapport¹ de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) et de l'Office de l'Union Européenne pour la Propriété Intellectuelle (EUIPO), les produits contrefaits et piratés importés dans l'Union européenne représentait 121 milliards d'euros en 2016. Cette fraude concerne des secteurs variés tels que l'habillement, les produits pharmaceutiques et les produits de luxe et excède de beaucoup les autres marchés illicites liés aux trafics de drogue et d'êtres humains.

Pour faire valoir leurs droits, les entreprises peuvent intégrer un marqueur dans leurs produits afin de démontrer leur authenticité^{2,3}. Aujourd'hui, le marché de la lutte contre la contrefaçon propose plus de 300 marqueurs tels que le code-barres, l'hologramme, les micro-lettres... Cependant, de nombreux marqueurs ne procurent qu'un faible niveau de sécurité, ce qui permet aux contrefacteurs une adaptation technologique rapide.

Dans ce cadre, la société OLNICA, créée en 2010, offre et commercialise des solutions pour la lutte contre la contrefaçon et la protection des produits et des marques. Les différents marqueurs de la société lui permettent d'intervenir dans un grand nombre d'applications (Figure I.1) telles que le fiduciaire, l'aéronautique et la défense. OLNICA propose des marqueurs uniques à multi-niveaux de sécurité composés de matériaux luminescents sous irradiation ultra-violette.



Figure I.1 : Exemples de domaines d'intervention de l'entreprise OLNICA.

Ces marqueurs ont assuré la pérennité d'OLNICA jusqu'à ce jour. Cependant, l'entreprise doit améliorer les technologies existantes pour répondre aux nouvelles attentes et aux nouveaux cahiers des charges de ses clients. L'entreprise s'est concentrée sur le développement de nouveaux marqueurs luminescents complexes⁴. Idéalement, ces matériaux doivent posséder :

- Une luminance, c'est-à-dire une intensité perçue, plus forte que celle des marqueurs actuels afin de pouvoir diminuer la concentration en marqueurs dans les produits ;
- Des propriétés d'émission dans une gamme étendue de longueurs d'onde (domaines du visible et du proche infrarouge) pour augmenter l'éventail des solutions proposées aux clients ;
- Une grande sélectivité de longueurs d'onde d'excitation et d'émission dans le but de complexifier la signature luminescente ;
- Une bonne adaptabilité dans diverses matrices ;
- Des stabilités chimiques et thermiques suffisamment élevées ;
- Une cytotoxicité et un impact environnemental aussi faibles que possible ;
- Une synthèse respectueuse de l'environnement ;
- Un coût de revient faible.

Le sujet de la thèse présentée ici a été défini en collaboration entre OLNICA et la composante de l'INSA Rennes de l'équipe "Chimie du Solide et Matériaux" de l'UMR 6226 "Institut des Sciences Chimiques de Rennes", spécialisée dans la chimie de coordination des lanthanides. Depuis 20 ans, ce laboratoire s'intéresse plus particulièrement aux polymères de coordination à base de terres rares en raison de leurs propriétés d'émission uniques et de ligands de type benzène-poly-carboxylate pour leur diversité structurale et leurs excellentes propriétés d'absorption dans l'UV (Figure I.2)⁵⁻⁸.

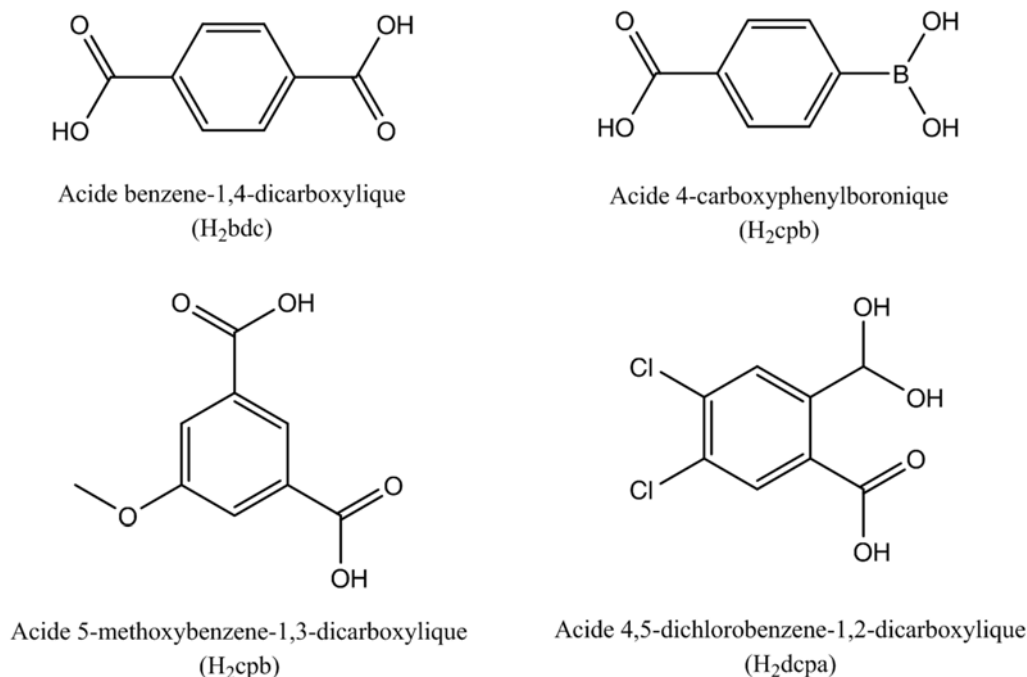


Figure I.2 : Exemples de ligands benzène-poly-carboxylates utilisés par le laboratoire pour la synthèse de polymères de coordination à base de terres rares luminescents.

Récemment, des études⁹⁻¹³ ont révélé le fort potentiel des ligands substitués par des halogènes (chlore, fluor, brome et iode) qui sont susceptibles d'établir des liaisons halogènes^{14,15}. Une publication récente du laboratoire¹¹ a démontré que les polymères de coordination à base du ligand 4,5-dichlorophthalate (dcpa²⁻) et des terres rares les plus lourdes (du terbium au lutécium plus l'yttrium) présentaient des propriétés optiques compatibles avec la technologie actuellement utilisée par l'entreprise. En effet, ces composés présentent une modulation de la couleur et une luminance élevées par variation des teneurs relatives en terres rares (Figure I.3 à gauche), des propriétés d'émission intéressantes dans le domaine du proche infrarouge (Figure I.3 au centre) et la possibilité d'être utilisés comme code-barres optiques complexes (Figure I.3 à droite).

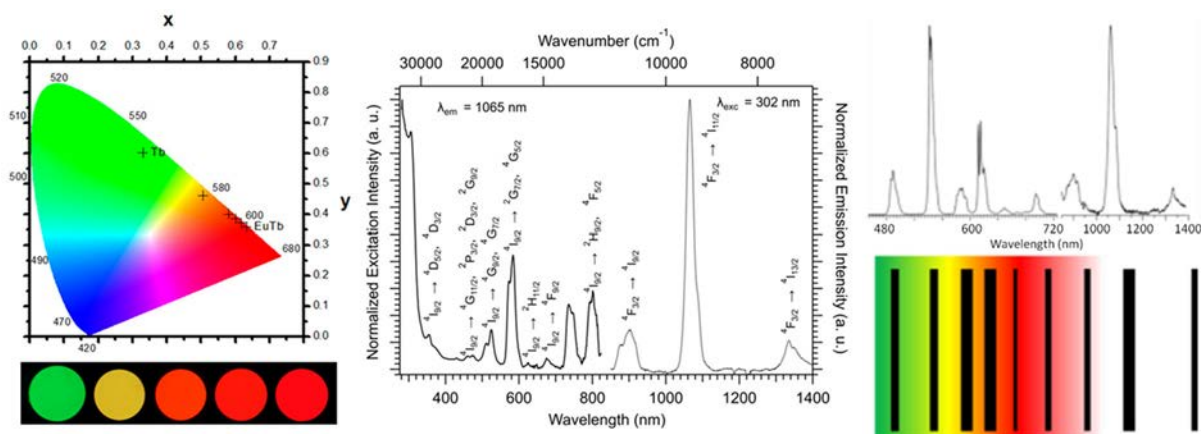


Figure I.3 : Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) des composés de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 0.5$ à 298 K (à gauche), spectres d'excitation et d'émission de $[\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (au centre) et application comme code-barres luminescent du composé $[\text{Nd}_{0.2}\text{Eu}_{0.14}\text{Tb}_{1.26}\text{Y}_{0.4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ¹¹ (à droite).

Cette thèse est consacrée à la suite de l'étude sur les polymères de coordination à base de terres rares et du ligand 4,5-dichlorophthalate. L'objectif principal est d'évaluer le potentiel de ces composés pour une valorisation à l'échelle industrielle. Ainsi, les problématiques de recherche suivantes ont été adressées :

- (1) *Les composés à base de terres rares les plus légères (du lanthane au gadolinium) présentent-ils des propriétés optiques intéressantes ?*
- (2) *Quelles sont les compositions présentant les meilleures propriétés optiques ?*
- (3) *Quelle est l'influence des conditions de synthèse sur la cristallisation et la morphologie des composés ?*
- (4) *Les composés sont-ils suffisamment stables chimiquement et thermiquement ?*
- (5) *Ces matériaux sont-ils intégrables dans une matrice présentant un fort enjeu industriel ?*

Cette thèse est présentée en trois grandes parties, elles-mêmes divisées en chapitres.

Les trois premiers chapitres présentent les concepts généraux et le travail bibliographique, ce qui constitue une introduction générale :

- Le **chapitre 1** se focalise sur les marqueurs luminescents utilisés dans la lutte contre la contrefaçon avec la mise en contexte de la contrefaçon, la définition de la luminescence ainsi que les moyens de la quantifier et la description des matériaux luminescents commercialisés actuellement ;
- Le **chapitre 2** détaille les propriétés des polymères de coordination à base de terres rares avec la présentation de cette classe de matériaux, la description de la géopolitique et des différentes propriétés des terres rares, l'approfondissement des propriétés de luminescence dans les polymères de coordination et la bibliographie des composés ayant les meilleurs rendements quantiques ;
- Le **chapitre 3** présente une bibliographie des polymères de coordination à base de terres rares et de ligands substitués par des halogènes à travers la définition de la liaison halogène et le panorama des propriétés structurales et optiques des composés répertoriés.

Les deux chapitres suivants sont consacrés aux études structurales et optiques des polymères de coordination à base de terres rares et du ligand 4,5-dichlorophthalate :

- Le **chapitre 4** expose le potentiel des polymères de coordination à base des terres rares légères : description structurale, propriétés optiques des composés homo-lanthanides et propriétés optiques des composés hétéro-lanthanides ;
- Le **chapitre 5** est consacré à l'étude des propriétés optiques des composés hétéro-lanthanides par une stratégie d'induction de phase, c'est-à-dire en mélangeant des terres les plus légères avec les terres rares les plus lourdes.

Enfin, les deux derniers chapitres sont axés sur la valorisation industrielle de ces matériaux :

- Le **chapitre 6** présente l'influence des conditions de synthèse sur la cristallisation et la morphologie des composés homo-nucléaires à base de dichlorophthalate, le contrôle de la cristallisation des composés avec un mélange de terres rares, ainsi que les études de stabilité chimique dans divers solvants et divers milieux à différents pH ;
- Le **chapitre 7** se concentre sur la dispersion des composés à base de dichlorophthalate dans une matrice souvent utilisée en industrie et à fort enjeu : l'éthanol. Les suspensions font l'objet d'une étude optique et de stabilité dans l'objectif d'une future production à grande échelle.

Références

- (1) OECD/EUIPO *Trends in Trade in Counterfeit and Pirated Goods* **2019**, Illicit Trade, OECD Publishing, Paris/European Union.
- (2) Loubry, J.-M. *Techniques de l'ingénieur Génie Industriel Traçabilité* **2011**, base documentaire : TIB527DUO.
- (3) Li, L. *Business Horizons* **2013**, 56, 167.
- (4) Gooch, J.; Daniel, B.; Abbate, V.; Frascione, N. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 83, 49.
- (5) Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Freslon, S.; Calvez, G.; Bernot, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Mitchell, M. R.; Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. V.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013, 3464.
- (6) Kerbellec, N.; Kustaryono, D.; Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2009**, 48, 2837.
- (7) Badiane, I.; Freslon, S.; Suffren, Y.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Crystal Growth & Design* **2017**, 17, 1224.
- (8) Abdallah, A.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Rojo, A.; Demange, V.; Bernot, K.; Calvez, G.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2019**, 58, 1317.
- (9) Qiao, Y.-H.; Chen, S.-H.; Xu, S.; Yang, E.-C.; Zhao, X.-J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, 644, 1108.
- (10) He, H.; Chen, S. H.; Zhang, D. Y.; Hao, R.; Zhang, C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Dalton transactions* **2017**, 46, 13502.
- (11) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, 57, 3399.
- (12) Smith, J. A.; Singh-Wilmot, M. A.; Carter, K. P.; Cahill, C. L.; Ridenour, J. A. *Crystal Growth & Design* **2019**, 19, 305.
- (13) Han, Y.; Yan, P.; Sun, J.; An, G.; Yao, X.; Li, Y.; Li, G. *Dalton transactions* **2017**, 46, 4642.
- (14) Gilday, L. C.; Robinson, S. W.; Barendt, T. A.; Langton, M. J.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. *Chemical Reviews* **2015**, 115, 7118.
- (15) Fourmigué, M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2009**, 13, 36.

***Chapitre 1 : Marquage
luminescent dans la lutte contre
la contrefaçon***

I. Présentation générale

I.A. Contexte de la lutte contre la contrefaçon

La contrefaçon est le fait de copier ou de reproduire un produit sans autorisation de son inventeur, ce qui porte atteinte aux droits de propriétés intellectuelle et industrielle (droits d’auteur, brevets, marques, dessins et modèles, obtentions végétales et appellations d’origine). Selon un rapport de l’Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE)¹, la contrefaçon représente la majorité des marchés illicites. A titre d’exemple, la contrefaçon a généré autant de recettes que les trafics de drogue et d’êtres humains réunis (Figure 1.1).

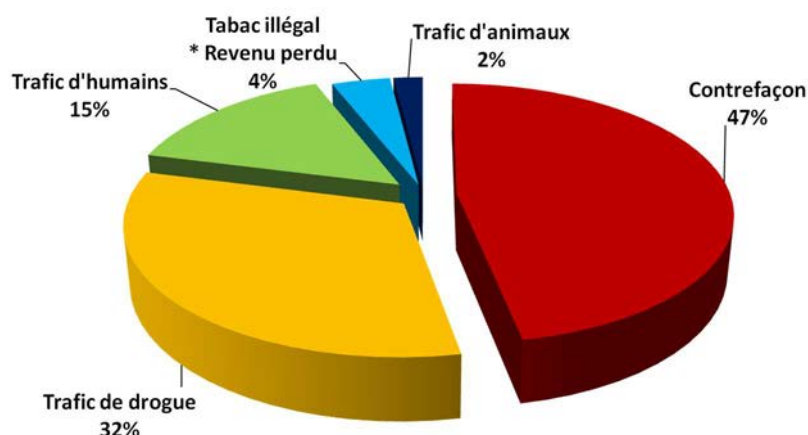


Figure 1.1 : Montant estimé par secteur de marché illicite en 2016. Figure réalisée selon les données de la référence 1.

Selon un autre rapport de l’OCDE et de l’Office de l’Union européenne pour la propriété intellectuelle (EUIPO)², l’estimation des échanges de contrefaçon à l’échelle mondiale en 2016 est de 509 milliards de dollars (3,3% du volume des échanges mondiaux), soit le produit intérieur brut de l’Autriche. Cette fraude impacte tous les secteurs³ dont majoritairement l’habillement⁴, les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques (Figure 1.2).

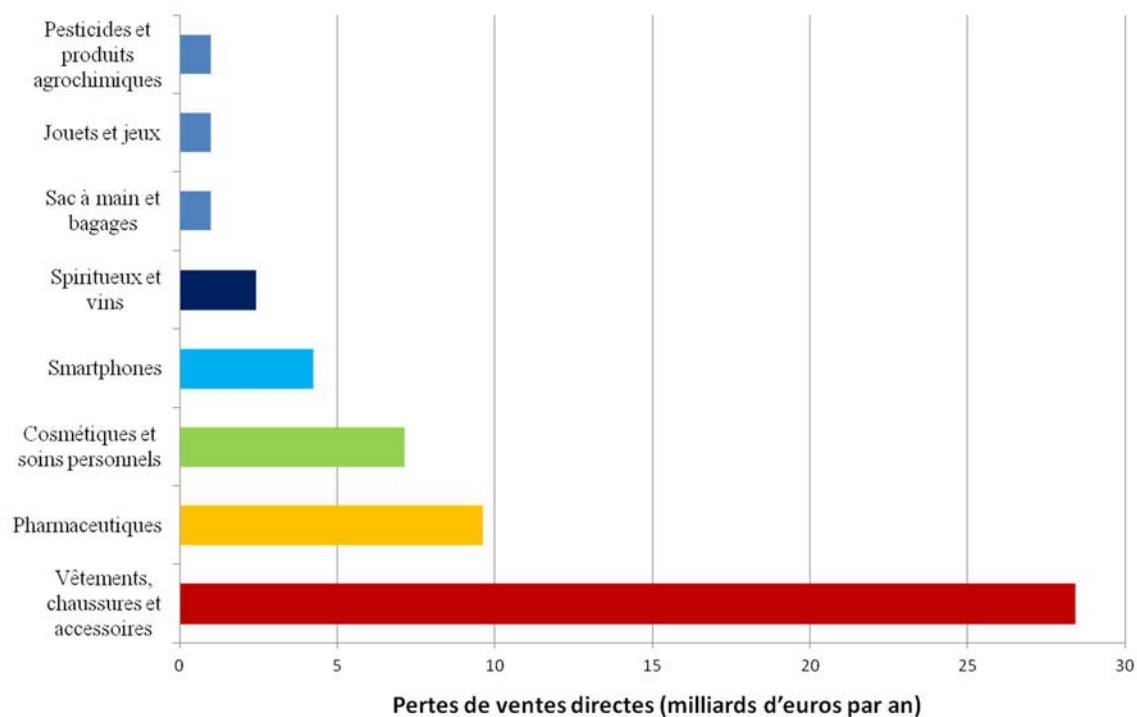


Figure 1.2 : Secteurs les plus pénalisés par la contrefaçon dans l'Union européenne en 2018. Figure réalisée selon la référence 3.

Aujourd'hui, le développement de la contrefaçon est favorisé par de nombreux facteurs^{2,5-7} tels que :

- la croissance de la vente par internet qui protège l'anonymat des contrefacteurs et accroît le nombre de cibles accessibles ;
- la création de zones de libre-échange dans lesquelles la surveillance des autorités est limitée ;
- l'internationalisation des marchés qui renforce l'ubiquité et induit une grande complexité des routes commerciales ;
- l'amélioration des technologies qui autorise une production, une logistique et un réseau de distribution sophistiqués ;
- la corruption.

Même si l'évaluation des dégâts engendrés par la contrefaçon est complexe, la majorité des études^{1-3,8} dénonce un fléau ayant des conséquences multiples pour :

- les entreprises^{8,9} par :
 - la perte d'une partie du chiffre d'affaires ;
 - les risques juridiques ;
 - une méfiance des clients dans les produits et dans l'entreprise ;
 - un affaiblissement de l'innovation et du savoir-faire ;
 - la perte d'emplois,

- les Etats¹⁻³ en raison :
 - de la perte de ressources fiscales et sociales ;
 - du soutien des activités criminelles et terroristes ;
 - de la mise en œuvre de ressources importantes pour la destruction des produits contrefaits et la répression des activités criminelles,

- les consommateurs² avec des risques sur :
 - la santé par la vente de faux médicaments¹⁰⁻¹², de cosmétiques, de produits alimentaires et de cigarettes¹³ ;
 - la sécurité en raison de la contrefaçon des jeux et jouets, des pièces mécaniques et des appareils électriques qui peuvent conduire à des brûlures, des étouffements et des intoxications¹⁰ ;
 - la confidentialité par des logiciels malveillants installés sur un appareil électronique²,

- l'environnement² par :
 - une production et une logistique non respectueuses des normes environnementales internationales ;
 - l'utilisation de matériaux non recyclables, de mauvaise qualité et de courte durée de vie ;
 - le coût énergétique de la destruction des produits contrefaits.

Néanmoins, des solutions existent afin de lutter contre la contrefaçon. Pour différencier un produit authentique d'un produit contrefait, les ayants droit peuvent mettre en œuvre une protection par l'utilisation d'un marquage anti-contrefaçon.

I.B. Marquage anti-contrefaçon

La preuve de l'authenticité d'un produit consiste à reconnaître ses caractéristiques objectives afin d'établir des preuves solides d'une fraude ou non. Un contrôleur procède, tout d'abord, à l'identification d'un produit suspect par son origine et ses caractéristiques. Si un doute subsiste, le contrôleur doit comparer le produit suspect avec le produit authentique par une analyse fine nécessitant de l'expérience, des outils spécifiques et des éléments authentifiants, c'est-à-dire des éléments inhérents (moulage, formulation...) et rapportés (étiquette, impression...) au produit¹⁴.

Les éléments authentifiants rapportés proviennent de technologies d'authentification anti-contrefaçon, appelés aussi marqueurs. Le processus implique aussi une réflexion sur l'intégration du marquage dans un produit (dans l'emballage, dans la masse, à la surface du produit...). Les technologies utilisées ne doivent pas altérer les fonctionnalités, ni l'intégrité des produits à protéger¹⁵ et doivent globalement être¹⁶ :

- difficiles à dupliquer ;
- difficiles à réutiliser ;
- faciles à appliquer ;
- faciles à identifier visuellement par un contrôleur averti de la technologie.

L'offre technologique s'appuie sur une large diversité de plus de 300 technologies d'authentification disponibles sur le marché¹⁴. Cette grande diversité montre une grande richesse de l'offre actuelle avec des solutions qui peuvent être simples ou complexes¹⁵. Il est utile de préciser qu'une solution complexe ne conduit pas nécessairement à une solution performante. La meilleure solution dépend essentiellement du contexte et des conditions d'usage du produit fini¹⁷. Chaque marqueur s'adresse à un marché spécifique en raison de ses avantages et de ses inconvénients. Les technologies d'authentification sont classées selon la norme ISO 12931¹⁵ en trois catégories : *overt*, *covert* et *forensic*.

La catégorie *overt* fait appel aux sens humains, majoritairement à la vue et plus rarement au toucher et à l'odorat. Les marqueurs *overt* sont faciles à détecter sans utilisation de lecteur spécifique et permettent de cibler les consommateurs, les vendeurs et les caissiers. Cette catégorie nécessite des technologies performantes et difficilement imitables. Cependant, simples à repérer pour les contrefacteurs, les technologies d'authentification *overt* sont fréquemment sujettes à contrefaçon¹⁶. Cette catégorie inclut les étiquettes, les hologrammes, les éléments optiques variables (OVD) et les pigments colorés.

La catégorie *covert* rassemble les technologies d'authentification, initialement cachées, révélées par un détecteur transportable. L'interprétation du résultat est toujours donnée par le contrôleur, ce qui requiert un minimum de connaissances et de formation. Les technologies issues de cette catégorie possèdent des propriétés chimiques, physiques ou biologiques particulières telles que les micro-lettres et les fibres luminescentes. Certaines solutions exploitent aussi des moyens électroniques et informatiques tels que la RFID (*Radio Frequency Identification*).

La catégorie *forensic* correspond à l'authentification d'un marqueur inhérent ou rapporté¹⁴ par l'utilisation de connaissances et de méthodes scientifiques en laboratoire. Les technologies d'authentification employées sont fiables et très difficiles à contrefaire¹⁷. Ce haut niveau de sécurité permet d'obtenir des preuves irréfutables dans la défense des titres de propriété. Néanmoins, le passage au laboratoire nécessite un temps et un coût d'analyse non négligeables et peut se révéler complexe à mettre en œuvre. Ces technologies font l'objet de nombreux développements¹⁸⁻²⁰.

Une quatrième catégorie technologique est aussi souvent citée : *Track & Trace*, qui correspond à l'intégration des technologies d'authentification dans le processus de traçabilité, c'est-à-dire le suivi logistique le long du cycle de vie d'un produit. Le marquage utilisé est généralement associé à une numérotation individuelle (ou sérialisation). Le produit peut donc être tracé et identifié à certains points stratégiques de son cycle de vie. A titre d'exemple, les technologies *Track & Trace* sont souvent associées avec le code-barres et la RFID. Certains marqueurs luminescents sont aussi utilisés comme technologie *Track & Trace*¹⁸.

Certains produits comme ceux relevant du fiduciaire (Figure 1.3) intègrent plusieurs technologies d'authentification. Certaines technologies sont reconnaissables à la vue et au toucher (hologramme, filigrane, impression en relief)²¹. D'autre technologies utilisent des propriétés de luminescence, révélées sous une irradiation ultraviolette et infrarouge.

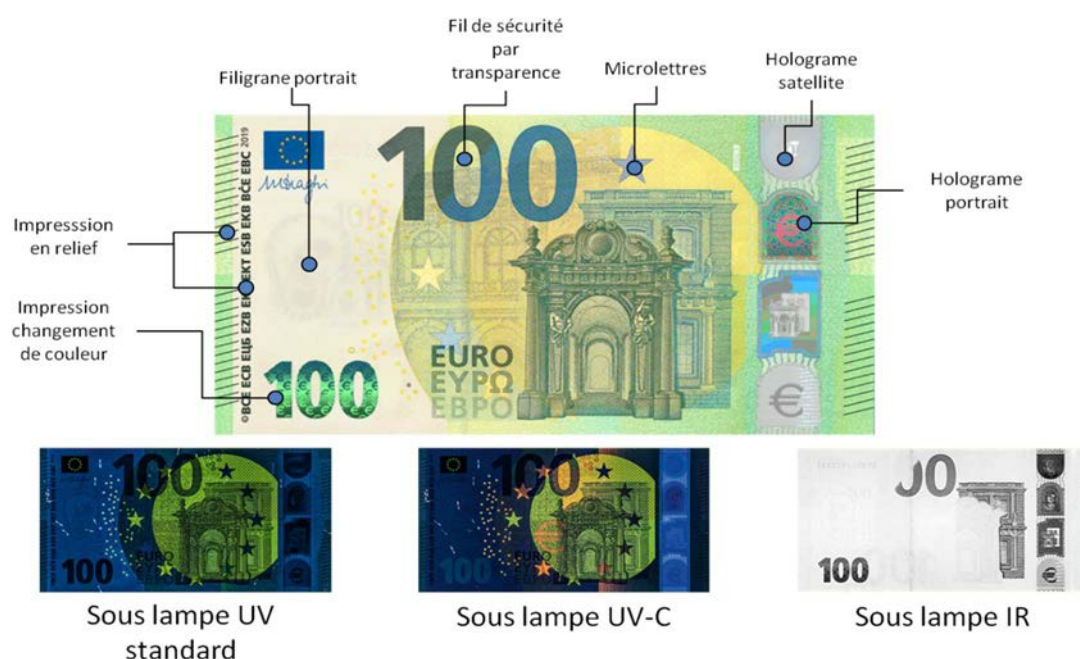


Figure 1.3 : Technologies de sécurité d'un billet de 100 euros de la série "Europe" selon la Banque centrale européenne. Figure réalisée selon la référence 21.

I.C. Marquage *forensic*

Les technologies d'authentification *forensic* ont fait l'objet de deux revues très intéressantes^{18,19}. Comme nos empreintes digitales révèlent notre identité, l'idée est de donner une formulation unique comme preuve de l'authenticité d'un produit. Ainsi ces technologies^{17,19} exploitent le concept du code-barres avec les propriétés biologiques, chimiques, physiques et optiques spécifiques de certains matériaux.

Le marquage par l'ADN de synthèse (Figure 1.4) résulte d'une séquence de couples de bases azotées (guanine G avec cytosine C et adénine A avec thymine T) contenues dans une chaîne en double hélice, détectée par séquençage de l'ADN. Plusieurs entreprises développent cette technologie comme *Tracetag* qui propose un marqueur à 20 séquences (420 possibilités). L'ADN de synthèse permet d'obtenir une grande capacité de codage avec une

faible toxicité. Cependant, les molécules d'ADN se dégradent assez facilement en fonction des conditions atmosphériques et le coût de l'analyse reste élevé¹⁹.

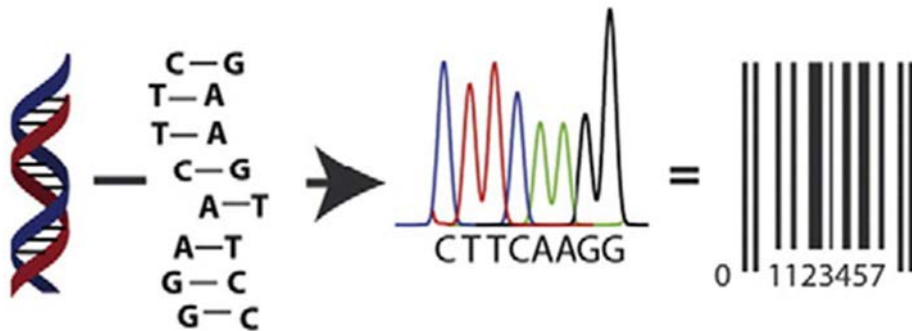


Figure 1.4 : Principe du marquage par séquençage d'ADN : schéma d'un brin d'ADN de synthèse avec la séquence de couple de base azotées (à gauche) et décodage par séquençage en code-barres (à droite)¹⁸.

Les **marqueurs physiques** sont basés sur la complexité de la taille, de l'apparence et de la morphologie d'un matériau par l'assemblage de particules solides. Ils sont généralement détectés par microscopie optique. A titre d'exemple, la technologie brevetée²² Microtaggants[®] correspond à un marqueur physique basé sur la superposition de différentes couches d'épaisseur comprises entre 20 et 1200 micromètres dans une matrice plastique. Les couches possèdent des propriétés de couleur, de fluorescence et de magnétisme distinctes. Par ailleurs, 3S Simons Security Systems GmbH a développé une particule (Figure 1.5) basée sur la superposition allant jusqu'à 10 couches de polymères alkydes-mélanges d'épaisseurs comprises entre 8 et 100 micromètres¹⁸. Les propriétés optiques distinctes permettent d'obtenir environ 4,35 milliards de codes différents ce qui autorise la production de particules uniques. Ces technologies sont les moins coûteuses des technologies d'authentification *forensic*. Par ailleurs, la détection est aisée et ne nécessite pas un haut niveau d'expertise.

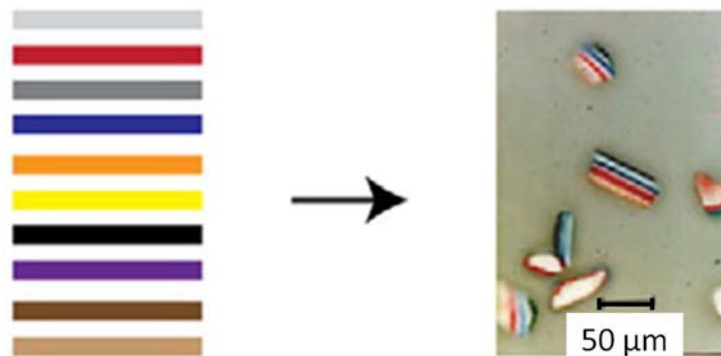


Figure 1.5 : Schéma (à gauche) et image (à droite) de microparticules codées par des couches de couleurs de la technologie Secutag[®]¹⁸.

Les **marqueurs chimiques** associent des molécules présentant des propriétés chimiques distinctes dans une combinaison spécifique. Comme dans un système binaire, les valeurs 0 et 1 correspondent respectivement à l'absence et à la présence des marqueurs chimiques. L'entreprise Smartwater commercialise des marqueurs chimiques à base de terres

rares et de métaux de transition identifiés par spectrométrie de masse²³. En raison de la sensibilité élevée de ces appareils, il est possible d'utiliser une faible quantité de marqueurs.

Les **marqueurs optiques** représentent des technologies qui possèdent des propriétés uniques de luminescence détectables à l'aide d'un spectromètre. Des spectres complexes de luminescence peuvent être obtenus par la variation de la longueur d'onde et de l'intensité des bandes d'émission (Figure 1.6). La société OLNICA offre des marqueurs basés sur les propriétés de luminescence des terres rares, ce qui permet d'obtenir plus de 1,3 milliard de codes uniques distincts. Les avantages de ces marqueurs résident dans la faible quantité de marqueurs nécessaires¹⁹.

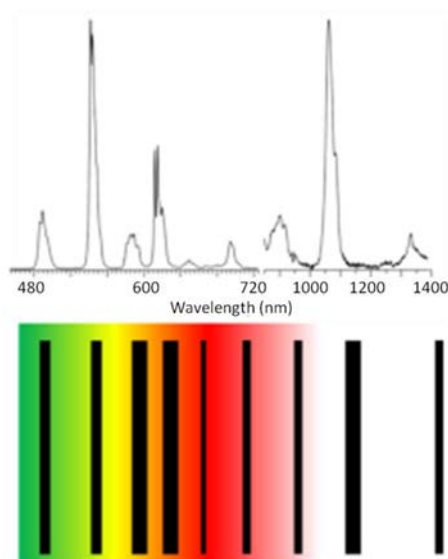


Figure 1.6 : Spectre optique complexe (en haut) et principe du code-barres luminescent (en bas)²⁴.

Avant de présenter les différentes classes de matériaux luminescents actuellement commercialisés pour le marquage, il est intéressant d'introduire les différentes notions liées à la luminescence.

II. Luminescence

II.A. Présentation générale

La luminescence est le phénomène d'émission d'une lumière par un corps froid, d'origine non thermique. Le phénomène d'émission d'un corps chaud, d'origine thermique, est nommé incandescence. Un matériau qui possède des propriétés de luminescence est appelé luminophore. Afin d'obtenir le phénomène d'émission de luminescence, le matériau doit être excité par une source qui peut être de différents types (Tableau 1.A).

Tableau 1.A : les différents types de luminescences²⁵.

Origine	Type	Source d'excitation	Exemple
Biologique	Bioluminescence	Molécules dans l'organisme	Luciole et ver luisant
Chimique	Chimiluminescence	Réaction chimique	Bâton lumineux
	Photoluminescence	Photon	Marqueurs anti-contrefaçon
Physique	Electroluminescence	Electron	Télévision
	Triboluminescence	Déformation mécanique	Sucre
	Radioluminescence	RX, rayonnement α , β et γ	Ecran de radio
	Thermoluminescence	Changement de température	Capteur

II.B. Photoluminescence

Cette thèse se concentre sur les phénomènes de **photoluminescence**. Un matériau photoluminescent possède la propriété d'absorber un rayonnement incident et de la restituer sous la forme d'une émission de lumière²⁶. Au niveau moléculaire (Figure 1.7), l'absorption d'un photon permet à un électron de passer sur un état excité. L'énergie peut être restituée sous la forme de :

- Phénomènes **radiatifs**, c'est-à-dire des phénomènes donnant lieu à l'émission d'une lumière. Deux phénomènes radiatifs sont à distinguer :
 - o **La fluorescence** qui résulte de la ré-émission directe d'un photon absorbé entre deux états de même multiplicité de spin ;
 - o **La phosphorescence** où l'électron excité revient à son état fondamental à partir d'un état de multiplicité différent ;
- Phénomènes **non radiatifs**, c'est-à-dire des phénomènes où l'énergie est dissipée sans qu'aucune émission de photons ne soit observée.

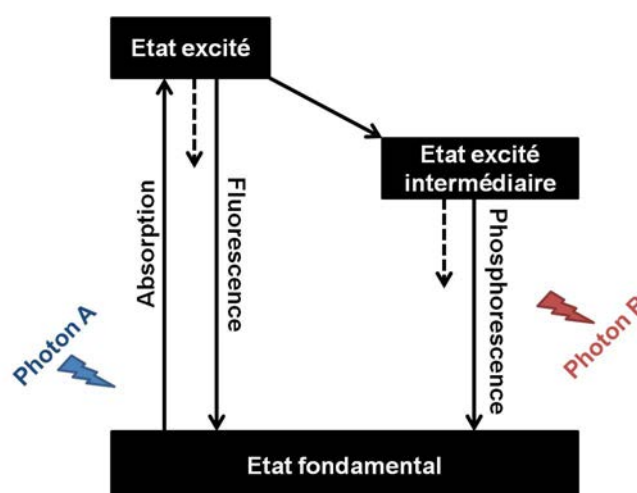


Figure 1.7 : Schéma représentatif simplifié d'un diagramme d'énergie partiel d'un matériau photoluminescent. Les flèches en pointillées représentent les transitions non-radiatives. Réalisé selon la référence 27.

II.C. Mesure des propriétés optiques d'un matériau

Les propriétés optiques d'un matériau sont caractérisées par sa capacité à absorber un rayonnement incident (spectre d'absorption UV-Visible, spectre d'excitation, coefficient d'absorptivité molaire) et ses propriétés d'émission (spectres de luminescence, temps de vie, rendement quantique, couleur et luminance).

II.C.1) *Spectre d'absorption UV-Visible*

Le **spectre d'absorption** UV-visible représente la capacité d'un matériau à absorber la lumière incidente par la mesure de l'intensité lumineuse absorbée à une longueur d'onde déterminée. Il permet de rendre compte des transitions électroniques liées à l'absorption de la lumière.

Le spectre d'absorption UV-visible permet de mesurer le **coefficient d'absorptivité molaire** (ϵ_λ) qui correspond à la probabilité d'absorption d'un matériau à une longueur d'onde et une concentration données (exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Le coefficient d'absorptivité molaire, difficile à estimer à l'état solide, est déterminé en solution par la loi de Beer-Lambert²⁸ :

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_\lambda l c$$

Avec $A(\lambda)$: absorbance ; I_0 : intensité de la lumière sans échantillon (cuve vide) ; I : intensité de la lumière avec échantillon (cuve remplie) ; l : longueur du trajet parcouru par la lumière dans l'échantillon (cm), c : concentration du composé dans le solvant ($mol \cdot L^{-1}$).

II.C.2) *Spectres de luminescence : excitation et émission*

Les spectres d'excitation et d'émission permettent de caractériser les propriétés de luminescence d'un matériau.

Le **spectre d'émission** est la mesure du nombre de photons émis à différentes longueurs d'onde d'émission pour une certaine longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde d'excitation correspond généralement à l'irradiation la plus efficace. Le spectre d'émission indique les transitions électroniques liées aux phénomènes d'émission de fluorescence et de phosphorescence.

Le **spectre d'excitation** rend compte du nombre de photons émis à une certaine longueur d'onde d'émission par la variation de la longueur d'onde d'excitation. Généralement, le spectre d'excitation est mesuré en prenant la longueur d'onde d'émission dont l'intensité est maximale. Comme le spectre d'absorption UV-Visible, le spectre d'excitation indique les transitions électroniques liées au phénomène d'absorption.

II.C.3) *Temps de vie et rendement quantique*

Ces spectres sont complémentaires avec deux valeurs physiques caractéristiques des états excités d'une molécule : le rendement quantique et le temps de vie²⁸.

Le **rendement quantique** (Q) est la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental par l'émission de photons. En d'autres termes, le rendement quantique est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Il est important de noter qu'un rendement quantique de 100% n'assure pas une luminescence intense du composé qui dépend aussi de la capacité d'absorption du matériau.

Le **temps de vie** (τ) correspond au temps moyen pendant lequel l'électron reste sur les niveaux excités avant de retourner au niveau fondamental. Les temps de vie du phénomène de fluorescence se situent dans une gamme de 10^{-12} à 10^{-6} secondes alors que les temps de vie du phénomène de phosphorescence sont de l'ordre de 10^{-6} secondes à quelques heures.

II.C.4) Perception visuelle de la couleur

Notre système visuel permet de distinguer les différentes couleurs (voir annexe 1 : perception de la couleur), caractérisées par trois paramètres essentiels²⁷ :

- la **luminance** correspond à l'intensité d'une couleur ;
- la **teinte** est la distinction entre les sensations colorées : bleu, vert, rouge, jaune... ;
- la **saturation** est complémentaire de la teinte et exprime la pureté d'une couleur.

La luminance est une grandeur photométrique usuelle (voir annexe 2 : Grandeurs photométriques lumineuses), exprimée en Cd.m^{-2} . Elle représente une quantité de lumière reçue par l'œil par l'émission d'une surface éclairée à l'aide d'une source (Figure 1.8). Bien qu'étant une grandeur importante, elle est peu répandue dans le monde académique et souvent tenue secrète dans le monde industriel.

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a mis en place le **système CIE XYZ** (voir annexe 3) qui permet de représenter le système colorimétrique par un diagramme de chromaticité (Figure 1.8)²⁷. Chaque couleur est représentée par des coordonnées (x, y) qui caractérisent la teinte et la saturation.

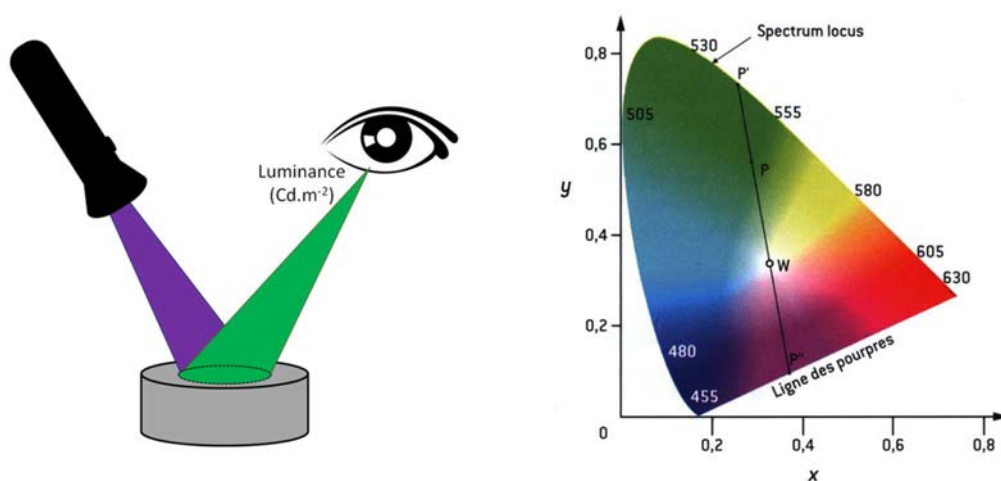


Figure 1.8 : Représentation schématique du principe de la luminance (à gauche) et diagramme de chromaticité CIE (x, y) (à droite)²⁷.

III. Marquage par les matériaux photoluminescents

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes catégories de matériaux photoluminescents commercialisés dans le contexte de la lutte contre la contrefaçon. Cette présentation est guidée par la relation entre les propriétés des matériaux et les applications possibles. Ainsi, chaque partie est organisée avec des exemples d'entreprises, une brève description et explication des phénomènes de luminescence, une présentation des propriétés optiques (spectres d'excitation, d'émission, rendement quantique et temps de vie), des propriétés physico-chimiques et, enfin, les applications. Dans la littérature, plusieurs revues peuvent être consultées^{18-21,25,29-32}. Afin de garder une structure lisible, la description précise des matériaux (formule, propriété structurale) ne sera pas détaillée.

Les matériaux utilisés dans le cadre de la lutte contre la contrefaçon peuvent être classés en quatre catégories : les fluorophores organiques, les *quantum dots*, les fluorophores inorganiques et les composés de coordination.

III.A. Fluorophores organiques

Les **fluorophores organiques** trouvent leur application dans une grande diversité de produits¹⁹ marqués. Ils sont actuellement commercialisés par des entreprises telles que :

- *Luminochem*³³ qui propose une large gamme de fluorophores organiques émissifs dans le domaine du visible ainsi qu'une encre de sécurité avec une absorption et une émission dans l'infrarouge (LUWSIR4) ;
- *H.W. Sand Corps* qui fournit notamment des solutions dans la catégorie *forensic* par combinaison de pigments fluorescents avec des microparticules et des molécules ADN ;
- *Allureglow*[®] qui commercialise des poudres organiques émissives à différentes longueurs d'onde d'excitation (254 et 365 nm).

Les fluorophores organiques correspondent à des molécules organiques telles que la fluorescéine, les rhodamines, les cyanines et les coumarines dont les propriétés optiques dépendent des transitions électroniques présentes au sein de la molécule.

Le contrôle de la structure moléculaire permet d'obtenir de nombreux spectres d'excitation et d'émission avec des bandes larges à faible déplacement de Stokes³⁰ (Figure 1.9). Le domaine d'émission couvre la gamme de longueurs d'onde allant du domaine de l'ultraviolet au proche infrarouge³⁴ (Figure 1.9). Les fluorophores organiques présentent une excellente intensité de luminescence en raison d'une bonne absorption de la lumière ($\epsilon \approx 10^4\text{-}10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et d'un rendement quantique élevé ($Q \approx 50\text{-}100\%$) dans le visible³⁰. Cependant leurs propriétés dans l'IR sont souvent plus faibles ($Q \approx 5\text{-}25\%$) et les temps de vie associés sont courts ($\tau \approx 1 \text{ ns}$)^{30,35-38}. D'autre part, un spectre d'émission complexe avec plus de trois signatures est difficilement envisageable en raison des bandes larges d'émission³⁰.

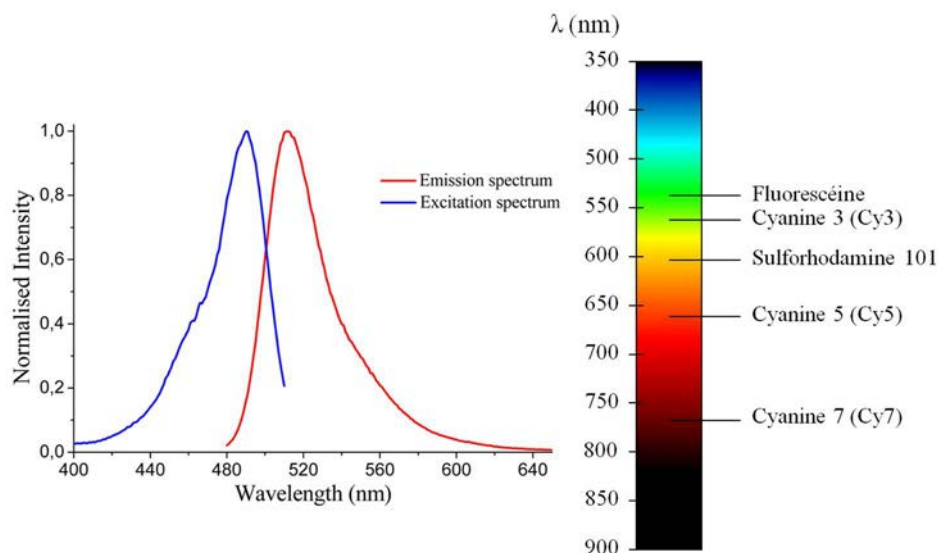


Figure 1.9 : Spectres caractéristiques d'excitation et d'émission d'une fluorescéine (à gauche)³⁹ et émissions caractéristiques de quelques fluorophores organiques en fonction de la longueur d'onde (à droite). Figure de droite réalisée selon les données de la référence 30.

Les fluorophores organiques possèdent de nombreux avantages : une grande disponibilité, une production facile et généralement une faible toxicité. Cependant, les stabilités thermiques⁴⁰, chimiques et au vieillissement sont faibles^{34,45}. En outre, les fluorophores organiques sont des technologies aisées à contrefaire du fait de leur signature optique simple.

Il est possible de les incorporer dans une résine⁴¹ mais impossible de les intégrer directement au sein de nombreuses matrices telles que le verre et le métal, du fait de leur faible stabilité thermique. En raison de leur solubilité dans les solvants organiques, les fluorophores organiques s'adaptent parfaitement à une intégration dans une encre ou dans une peinture. Ainsi, on les retrouve dans de nombreux produits marqués en surface : factures, paquets de cigarettes, certificats, billets de banque⁴²...

III.B. Quantum dots

Récemment, les *quantum dots* (QD) ont fait l'objet d'un grand attrait et d'un développement rapide. Certains composés sont déjà commercialisés par des entreprises telles que :

- *UbiQD*⁴³ qui propose des encres de sécurité à base de quantum dots CIS (cuivre, indium et sulfure) ;
- *Nanoxo* qui fournit des marqueurs composés de quantum dots à base de ZnO sous la forme de vernis, peinture et encre.

Les *quantum dots* sont des nanomatériaux semi-conducteurs pour lesquels l'absorption d'un photon permet la création d'une paire électron-trou qui se recombine en provoquant l'émission d'un nouveau photon. La structure discrète des niveaux électroniques des semi-conducteurs permet alors d'obtenir des propriétés de luminescence notamment

contrôlées par la composition, la taille et la distribution des particules³⁰. Parmi ces facteurs, la taille joue un rôle majeur (Figure 1.10). La diminution de la taille des particules tend à écartier les niveaux électroniques les uns des autres par le phénomène de "confinement quantique". Ce phénomène est valable lorsque les ordres de grandeur entre la taille des particules et celui de la longueur d'onde associée aux électrons sont similaires⁴⁴. Ainsi, la longueur d'onde du phénomène de luminescence diminue, déviant ainsi la couleur vers le domaine du bleu.

Au niveau optique, les *quantum dots* présentent des spectres d'excitation et d'émission avec des bandes larges dans une gamme allant de l'UV au proche infrarouge (Figure 1.10). Par rapport aux fluorophores organiques, ils présentent un déplacement de Stokes plus élevé. L'avantage de cette classe de matériaux réside dans leurs excellentes propriétés de luminescence dues à une excellente capacité d'absorption ($\epsilon \approx 10^5$ - 10^6 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et un rendement quantique élevé ($Q \approx 20$ -80%). Les *quantum dots* possèdent aussi des temps de vie plus longs ($\tau \approx 10$ -100 ns) et de meilleures propriétés dans le domaine de l'infrarouge que leurs homologues organiques.

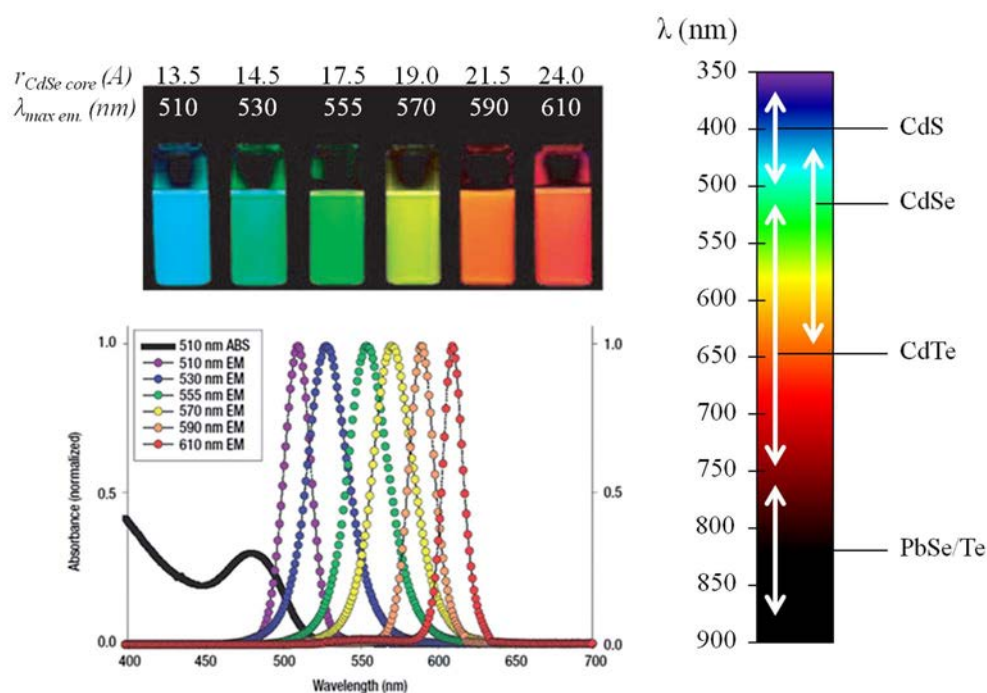


Figure 1.10 : Photographies sous excitation à 365 nm de six quantum dots en fonction de la taille des particules de CdSe (en haut à gauche)⁴⁵, spectres caractéristiques d'absorption et d'émission de quantum dots en fonction de la taille des particules (en bas à gauche)⁴⁵, et fenêtre spectrale caractéristique de quelques quantum dots (à droite). Figure de droite réalisée selon les références^{30,45}.

Par ailleurs, les *quantum dots* possèdent une stabilité chimique, thermique et au vieillissement satisfaisante. Cependant, la cytotoxicité élevée de ces matériaux est souvent problématique à cause des éléments que contiennent ces nanoparticules comme le plomb et le cadmium³⁰ et leur taille. Au niveau industriel, l'utilisation de matériaux moins toxiques (Cu, In, S et C) et de couches de protection inorganique (ZnS) permet de réduire la cytotoxicité²⁹.

Par la petite taille de leurs particules, les quantum dots ont ainsi un fort potentiel d'intégration dans les encres dans le cadre de l'impression de documents de sécurité²⁵. Ils peuvent aussi être directement ajoutés à de la cellulose pour obtenir un papier luminescent⁴⁶.

III.C. Fluorophores inorganiques

Les **fluorophores inorganiques** sont commercialisés par de nombreuses entreprises, notamment par :

- *NanoMatrix* qui propose des marqueurs inorganiques fluorescents sous forme d'encres et de pigments fluorescents dans le cadre de la protection des documents ;
- *ArjoSolutions* qui commercialise des encres composées de marqueurs inorganiques ;
- *Tracetag* qui propose une gamme de marqueurs fluorescents sous forme de pigments et d'encres.

Les fluorophores inorganiques sont des matériaux hybrides avec une matrice inorganique permettant l'accueil de dopants. Les matrices apportent une forte stabilité structurale et un rôle de sensibilisateur par absorption puis restitution de l'énergie au dopant. Les matrices utilisées au niveau industriel sont à base d'oxyde, d'oxysulfure, de phosphate, de borate et de vanadate. On peut aussi citer deux matrices très utilisées : YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et BAM ($BaMgAl_{10}O_{17}$). Les dopants se distinguent par leurs propriétés chimiques et optiques uniques. Les plus utilisés sont les terres rares (TR) et certains métaux de transition comme le manganèse.

Les terres rares présentent des spectres d'absorption et d'émission ayant des bandes fines dont les positions varient peu, quelle que soit la matrice (Figure 1.11). Chaque terre rare possède une signature unique et permet d'obtenir des propriétés de luminescence dans le domaine du visible uniquement (europium et terbium), dans le domaine de l'infrarouge (ytterbium et néodyme) ou dans les deux domaines (praséodyme, samarium, dysprosium, holmium, erbium et thulium) (Figure 1.11)⁴⁷. Il est à noter que plusieurs mécanismes de luminescence sont possibles dans ces matériaux tels que le transfert de charge et la concentration de défauts. Les fluorophores inorganiques montrent d'excellentes propriétés de luminescence par des rendements quantiques élevés ($Q \approx 5-90\%$) et des longs temps de vie de l'ordre de la milliseconde⁴⁸⁻⁵². La spécificité des fluorophores inorganiques comparée à celle des autres matériaux est de présenter de meilleures propriétés de luminescence dans l'infrarouge. L'utilisation des terres rares comme dopants permet d'obtenir des spectres complexes avec la possibilité d'obtenir une signature code-barres.

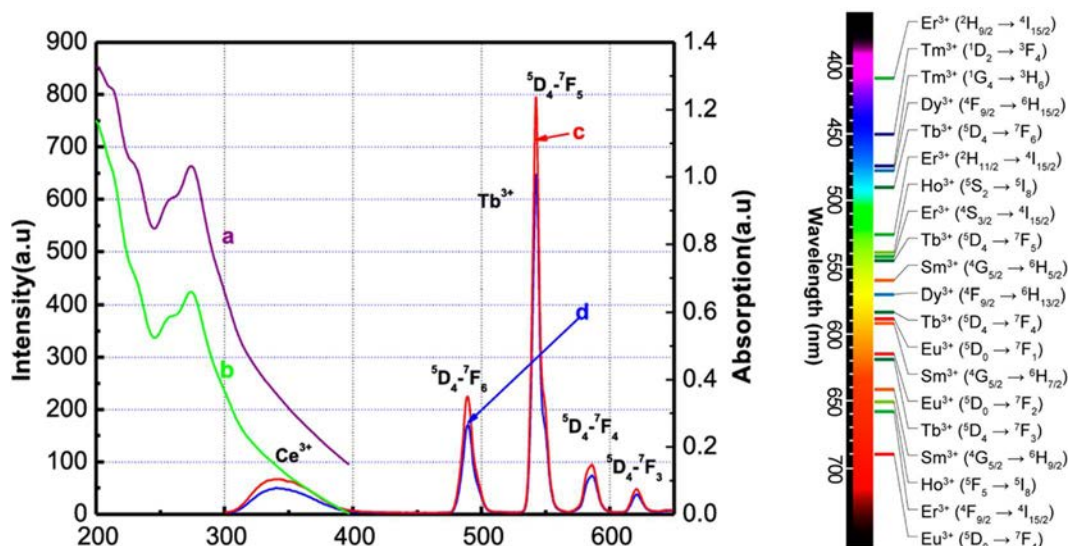


Figure 1.11 : Spectres d'excitation (a) et (b) et d'émission (c) et (d) des composés CePO₄:Tb/LaPO₄ et CePO₄:Tb (à gauche)⁵³ et pics d'émissions caractéristiques des ions de terres rares (à droite)⁵⁴.

Leurs propriétés structurales et optiques dépendent des conditions de synthèse et de la formation des défauts⁵⁵. Par ailleurs, le nombre fini de matrices limite le nombre de marqueurs synthétisables⁵⁵. Cependant, les fluorophores inorganiques possèdent des stabilités thermiques, chimiques et au vieillissement^{25,49} élevées ainsi qu'une faible toxicité.

En raison de leur tenue à la chaleur, les fluorophores inorganiques s'intègrent facilement à la synthèse de produits à base de métaux, verres⁵⁶, plastiques et céramique. De plus, les conditions de synthèse et de post-synthèse permettent d'obtenir des particules solubles pour une application dans les encres^{25,57,58}. Les fluorophores inorganiques peuvent être intégrés dans un film plastique⁵⁹, dans la cellulose⁶⁰ et dans les fibres textiles^{61,62}.

III.D. Matériaux de coordination

Aujourd'hui, plusieurs **matériaux de coordination** à base de terres rares sont commercialisés par les entreprises :

- *Luminochem* qui propose des complexes à base de terbium (LUTTIS3) et d'euporium (LUREDPC2) ;
- *OLNICA*^{63,64} qui fournit des marqueurs à base de polymères de coordination hetero-lanthanides.

Les matériaux de coordination (polymères de coordination ou complexes) luminescents consistent en une association de métaux - souvent des terres rares - et de molécules organiques. A la différence des fluorophores inorganiques, les terres rares se coordinent avec des molécules organiques, appelées ligands, afin de former une structure cristalline. Ces derniers assurent une bonne stabilisation des matériaux de coordination, une excellente sensibilisation optique des terres rares en raison de leur coefficient d'absorptivité élevé ($\epsilon \approx 10^4$ - 10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et un transfert de l'énergie vers les ions de terres rares

émetteurs. Le choix de la molécule organique est la clé indispensable afin d'obtenir des propriétés intéressantes de luminescence.

Ces matériaux combinent les propriétés optiques des molécules organiques (bandes d'absorption larges) et celles des terres rares (spectres d'émissions à bandes fines) (Figure 1.12). Pour les matériaux à base d'ions europium, terbium (et plus rarement dysprosium et samarium), les mesures quantitatives de la luminescence montrent des rendements quantiques élevés (jusqu'à 100%) dans le domaine du visible et des temps de vie longs (jusqu'à plusieurs centaines de millisecondes)⁶⁵⁻⁶⁷. En raison de la similitude de leurs propriétés chimiques, les terres rares peuvent être mélangées afin d'obtenir des spectres d'émission complexes. Contrairement aux fluorophores inorganiques pour lesquels le taux de dopage est limité, le risque d'agrégation est faible assurant une meilleure reproductibilité des spectres complexes des matériaux de coordination. En outre, il est possible d'obtenir une grande modulation de la couleur d'émission³² (Figure 1.12). Cependant, la luminescence dans le domaine du proche infrarouge est généralement faible en raison des mécanismes de désexcitation non radiatifs⁶⁸.

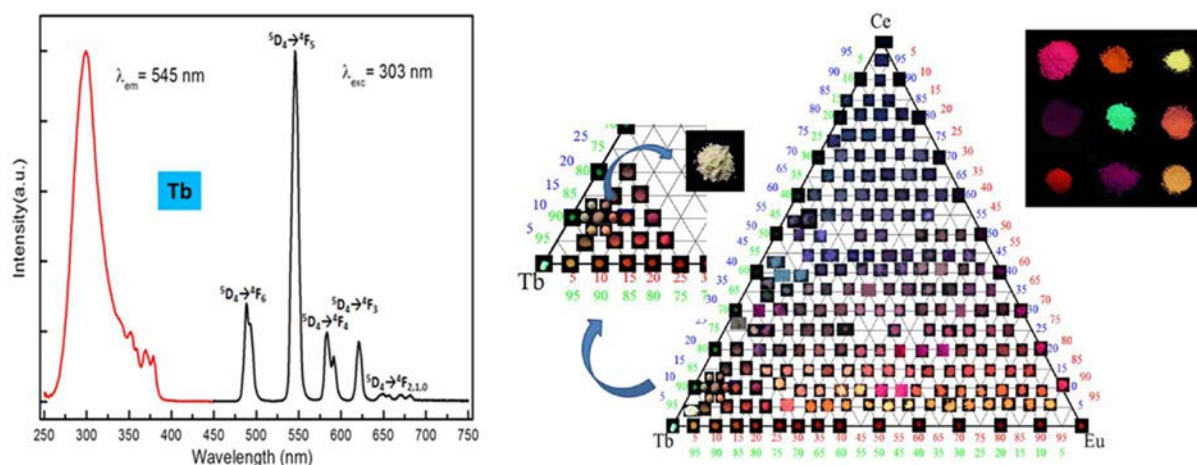


Figure 1.12 : Spectres d'excitation et d'émission d'un polymère de coordination à base de terbium (à gauche)⁶⁹ et photos de composés avec un mélange de trois terres rares à base de cérium, d'europium et de terbium dans un diagramme de phases ternaires sous irradiation UV à 312 nm (à droite)⁷⁰.

Ces matériaux présentent de relativement bonnes stabilités chimiques, thermiques ($> 400^\circ\text{C}$) et au vieillissement ainsi qu'une très faible toxicité. La grande diversité des molécules organiques offre une grande ressource des matériaux de coordination⁴⁷. Par ailleurs, les polymères de coordination sont synthétisables par une voie de synthèse respectueuse de l'environnement, avec peu d'étapes de synthèse et facilement applicable pour une production industrielle³².

Il est possible de les intégrer dans une matrice plastique^{63,71} ou minérale⁶⁴. Il est également possible de les solubiliser pour une application dans une encre ou une peinture afin de les déposer sur différentes surfaces.

III.E. Tableau comparatif

Le Tableau 1.B et le Tableau 1.C exposent un résumé comparatif des quatre classes de matériaux. Il a été élaboré sur la base de revues^{20,21,25,29,40,55,72-76}, publications^{30,35,37,47,77}, brevets^{33,42,43,60,63,64} et des données présentées précédemment.

Tableau 1.B : Tableau comparatif des différentes catégories de matériaux luminescents commercialisés dans le cadre de la lutte contre la contrefaçon.

Catégorie	Fluorophores organiques	<i>Quantum dots</i>	Fluorophores inorganiques	Matériaux de coordination
ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	10 ⁴ -10 ⁵	10 ⁵ -10 ⁶	-	10 ⁴ -10 ⁵
Spectre d'excitation	Bandes larges	Bandes larges	Bandes larges	Bandes larges
Spectre d'émission	Bandes larges	Bandes larges	Bandes larges et/ou fines	Bandes larges et/ou fines
Q (%)	Jusqu'à 100% dans le visible et 25% dans l'IR	Jusqu'à 90% dans le visible et 70% dans l'IR	Jusqu'à 90% dans le visible	Jusqu'à 100% dans le visible et 5% dans l'IR
τ	1-20 ns	10-100 ns	1 μ s-quelques h	1 μ s-200 ms
Possibilité d'un spectre complexe	Limitée	Limitée	Oui mais reproductibilité difficile	Oui
Toxicité	De faible à élevée Dépend du solvant	Elevée, peut être réduit	Faible	Faible
Stabilité thermique	Faible	Bonne	Elevée	Faible à bonne
Stabilité chimique	Faible	Elevée	Elevée	Faible à bonne
Stabilité au vieillissement	Faible à bonne	Bonne	Elevée	Bonne à élevée
Difficulté à contrefaire	Faible	Modérée	Modérée	Importante

Tableau 1.C : Comptabilité des différentes catégories de matériaux aux process industriels.

Process industriel	Fluorophores organiques	<i>Quantum dots</i>	Fluorophores inorganiques	Matériaux de coordination
Plasturgie	Oui	Oui	Oui	Oui
Encre, vernis, peinture	Oui	Oui	Oui	Oui
Verre	Non	Non	Oui	Non
Métal	Non	Non	Oui	Non
Papier, carton	-	Oui	Oui	Oui
Béton, ciment	-	-	Oui	Oui

IV. Vers de nouveaux marqueurs photoluminescents

A l'heure actuelle, la société *OLNICA* propose quatre offres basées sur une technologie brevetée^{68,69} à base de polymères de coordination :

- L'offre *Identity*⁷⁸ permet une identification d'un marqueur *covert* dans un produit par un lecteur à deux réponses (vrai ou faux) ;
- L'offre *Integrity*⁷⁹ propose un traçage du produit le long de son cycle de vie par un marqueur de type *covert* et un kit de détection composé d'un spectromètre, d'une fibre optique et d'une lampe UV ;
- L'offre *Autenticity*⁸⁰ fournit une solution de lecture par une application sur smartphone de la présence ou de l'absence d'un marqueur de type *covert* dans un produit ;
- L'offre *Guardian*⁸¹ apporte l'authentification certaine d'un produit par un traceur *forensic* à code unique détecté par spectrométrie de masse, spectrométrie à plasma à couplage inductif, microscopie électronique à balayage...

Les solutions technologiques ont permis le développement de l'entreprise. L'identification de nouveaux marchés potentiels a permis à l'entreprise de fixer de nouveaux axes dans le cadre de son futur développement³² :

- Synthétiser des marqueurs avec une luminance plus forte pour diminuer la concentration en marqueurs dans le produit ;
- Obtenir des signatures optiques plus complexes et modulables ;
- Intégrer les marqueurs dans de nouvelles matrices.

Afin de répondre aux nouveaux cahiers des charges des clients, un retour à la science fondamentale est donc nécessaire.

Références

- (1) OECD, *Illicit Trade 2016*, ECD Publishing, OECD Publishing, Paris.
- (2) OECD/EUIPO *Trends in Trade in Counterfeit and Pirated Goods 2019*, Illicit Trade, OECD Publishing, Paris/European Union.
- (3) EUIPO *Synthesis Report on IPR Infringement 2018*, European Union Intellectual Property Office
- (4) Meraviglia, L. *Business Horizons 2018*, 61, 467.
- (5) OECD/EUIPO *Why Do Countries Export Fakes?: The Role of Governance Frameworks 2018*, Enforcement and Socio-economic Factors, OECD Publishing EUIPO, Paris.
- (6) Cour des comptes *La lutte contre les contrefaçons : Une organisation et des outils pour mieux protéger les consommateurs et les droits de propriété industrielle 2020*
- (7) Staake, T.; Thiesse, F.; Fleisch, E. *European Journal of Marketing 2009*, 43, 320.
- (8) OECD/EUIPO *Trade in Counterfeit and Pirated Goods: Mapping the Economic Impact 2016*, OECD Publishing, Paris.
- (9) Handfield, R. B.; Nair, A. *Counterfeiting in the Supply Chain: Identification, Containment & Prevention by Adopting a Multi-Pronged Approach*, CAPS Research, 2019.
- (10) UNIFAB *L'impact de la contrefaçon vu par les entreprises en France 2010*
- (11) Monot, B. *La guerre de la contrefaçon : Le grand pillage des marques*; Ellipses ed., 2009.
- (12) OECD/EUIPO *Trade in Counterfeit Pharmaceutical Products 2020*, Illicit Trade, OECD Publishing, Paris,
- (13) WHO *Report on the Global Tobacco Epidemic 2019*, Geneva : World Health Organization
- (14) Loubry, J.-M. *Techniques de l'ingénieur Génie Industriel Traçabilité 2011, base documentaire : TIB527DUO*.
- (15) ISO 12931:2012 : *Critères de performance des solutions d'authentification utilisés pour combattre la contrefaçon des biens matériels*, 2017.
- (16) Li, L. *Business Horizons 2013*, 56, 167.
- (17) Loubry, J.-M. *Guide pratique pour mettre en oeuvre les solutions d'authentification des produits manufacturés 2010*, CNAC
- (18) Paunescu, D.; Stark, W. J.; Grass, R. N. *Powder Technology 2016*, 291, 344.
- (19) Gooch, J.; Daniel, B.; Abbate, V.; Frascione, N. *TrAC Trends in Analytical Chemistry 2016*, 83, 49.
- (20) Yoon, B.; Lee, J.; Park, I. S.; Jeon, S.; Lee, J.; Kim, J.-M. *Journal of Materials Chemistry C 2013*, 1, 2388.
- (21) Arppe, R.; Sørensen, T. J. *Nature Reviews Chemistry 2017*, 1, 0031.
- (22) Lee, P. K. *Method of tagging with color-coded microparticles*, Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, MN), US4053433A, 1977.
- (23) Wise, S. H.; Almirall, J. R. *Applied Optics 2008*, 47, G15.
- (24) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daignebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry 2018*, 57, 3399.
- (25) Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. *Nanoscale 2016*, 8, 14297.
- (26) Valeur, B. *La couleur dans tous ses éclats*; Belin, 2011.
- (27) Valeur, B. *Lumière et luminescence : Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*; Belin ed., 2005.

- (28) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2012.
- (29) Shikha, S.; Salafi, T.; Cheng, J.; Zhang, Y. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 7054.
- (30) Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R.; Nann, T. *Nature Methods* **2008**, *5*, 763.
- (31) Smith, A. F.; Skrabalak, S. E. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 3207.
- (32) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 844.
- (33) Bajkó, Z.; Biscók, L.; Csajági, C.; Héja, L.; Kardos, J.; Nyrtrai, G.; Skékelyhidi, Z. *Fluorescent dyes sensitive to sodium ions and optionally to potassium ions, process for their preparation and their use*, Luminochem, WO 2012/069859A1, 2012.
- (34) Finkel, N. H.; Lou, X.; Wang, C.; He, L. *Analytical chemistry* **2004**, *76*, 352 A.
- (35) Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Photochemistry and Photobiology* **2018**, *94*, 290.
- (36) Brouwer, A. M. *IUPAC Technical Report* **2011**, *83*, 2213.
- (37) Crosby, G. A.; Demas, J. N. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 991.
- (38) Berezin, M. Y.; Achilefu, S. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2641.
- (39) Bennet, M. A. *Multi-parameter quantitative mapping of microfluidic devices* **2011**, Thèse de Doctorat The University of Edinburgh
- (40) Wang, M.; Duong, B.; Fenniri, H.; Su, M. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11240.
- (41) Joseph, R. F.; Chu, Y. E. *Fluorescent glass container marking*, Wyeth Holdings LLC, US2929931A, 1955.
- (42) Clearly, M. *Method of identifying a surface*, Smartwater Ltd, US5811152, 1996.
- (43) McDaniel, H. *Quantum dot security ink*, UbiOD LLC, US9382432B1, 2016.
- (44) Reiss, P.; Chandezon, F. *Techniques de l'ingénieur Les grands événements de l'année* **2015**, base documentaire : TIB625.
- (45) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nature Materials* **2005**, *4*, 435.
- (46) *Quantum dot fluorescent anti-counterfeiting paper and manufacturing method thereof*, CN102912675A, 2012.
- (47) Werts, M. H. V. *Science Progress* **2005**, *88*, 101.
- (48) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 1048.
- (49) Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 4283.
- (50) Jadhav, A. P.; Pawar, A. U.; Pal, U.; Kang, Y. S. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 496.
- (51) Sahu, I. P.; Bisen, D. P.; Tamrakar, R. K.; Murthy, K. V. R.; Mohapatra, M. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2017**, *2*, 59.
- (52) Bachmann, V.; Ronda, C.; Meijerink, A. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 2077.
- (53) Li, Y.; Sun, Z.; Ma, L.; Zhang, X.; Yao, M.; Joly, A.; Liu, Z.; Chen, W. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 125604.
- (54) Wang, F.; Liu, X. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 1378.
- (55) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9232.
- (56) Ricci, C.; Ross, G. *Security marker having overt and covert security features*, Prime Tech LLC, US20060180792A1, 2006.
- (57) Gupta, B. K.; Haranath, D.; Saini, S.; Singh, V. N.; Shanker, V. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 055607.
- (58) Crawford, M. K.; Mikeska, K. R. *Method for identifying articles and process for maintaining security*, DuPont Polymers Inc, US7622163B2, 2007.

- (59) Kaule, W.; Schwenk, G.; Stenzel, G. *Security paper*, Gesellschaft für Automation und Organisation mbH GAO, US4452843A, 1981.
- (60) Giering, T.; Schwenk, G.; Rauscher, W.; Martin, O.; Mechine, Y.; Cubieres, L. *Value document with luminescent properties*, Giesecke & devrient GMBH et Banque de France, WO2006024530A1, 2005.
- (61) Lin, H. H.; Schottland, P.; Schwartz, R. J.; Postle, S.; Sayers, W.; Lee, C. *Security pigments and the process of making thereof*, Sun Chemical Corp, US20080274028A1, 2006.
- (62) Siggel, A.; Potrawa, T.; Langheim, H. *Luminescent fibres, method for producing same and their use*, WO1999037836A1, 1999.
- (63) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Kerbellec, N. *Process for labelling materials based on organic thermoplastic or thermosetting polymer matrices*, INSA de Rennes, US20100207067A1, 2008.
- (64) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Kerbellec, N. *Method for labelling a material comprising at least one non-organic matrix and corresponding material*, INSA de Rennes, US8211702B2, 2007.
- (65) Ma, L.; Evans, O. R.; Foxman, B. M.; Lin, W. *Inorganic chemistry* **1999**, 38, 5837.
- (66) Lustig, W. P.; Li, J. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 373, 116.
- (67) Bünzli, J.-C. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 293-294, 19.
- (68) Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. *Basics of Lanthanide Photophysics. In Lanthanide Luminescence*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- (69) Fan, X.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Pollès, L. L.; Calvez, G.; Bernot, K.; Yi, X.; Huang, G.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2015**, 54, 5534.
- (70) Kerbellec, N.; Kustaryono, D.; Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2009**, 48, 2837.
- (71) Imbert, D.; Mazzanti, M.; Wartenberg, N.; Raccurt, O. *Use of lanthanide complexes for the optical marking of products*, Commissariat à l'énergie atomique, EP2684934A1, 2013.
- (72) Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y.; Nakanishi, T. *NPG Asia Materials* **2018**, 10, 52.
- (73) Gai, S.; Li, C.; Yang, P.; Lin, J. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 2343.
- (74) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 189.
- (75) Tomalia, D. A.; Klajnert-Maculewicz, B.; Johnson, K. A. M.; Brinkman, H. F.; Janaszewska, A.; Hedstrand, D. M. *Progress in Polymer Science* **2019**, 90, 35.
- (76) Ren, W.; Lin, G.; Clarke, C.; Zhou, J.; Jin, D. *Advanced Materials* **2019**, n/a, 1901430.
- (77) Roskopf, T.; Dussaux, A.; Ohashi, K.; Loretz, M.; Schirhagl, R.; Watanabe, H.; Shikata, S.; Itoh, K.; Degen, C. *Physical review letters* **2014**, 112, 147602.
- (78) OLNICA Brochure commerciale Identity : L'identifiant indécélable **2019**
- (79) OLNICA Brochure commerciale Integrity : Tracez votre produit de bout en bout **2019**.
- (80) OLNICA Brochure commerciale Authenticity : Authentifiez vos produits, même à distance **2019**
- (81) OLNICA Brochure commerciale Guardian : Et la moindre copie saute aux yeux **2019**.

***Chapitre 2 : Luminescence
des polymères de coordination à
base d'ions de terres rares***

I. Généralités sur les polymères de coordination

Ces deux dernières décennies, les polymères de coordination ont suscité un grand intérêt de la part de la communauté scientifique dans de nombreuses applications¹ telles que la détection chimique, la conversion de l'énergie solaire², l'éclairage et l'affichage^{3,4}, la thermométrie⁵ et la lutte anti-contrefaçon^{6,7}. Les polymères de coordination sont des matériaux hybrides. Les métaux et les ligands alternent à l'infini dans 1, 2 ou 3 dimensions (Figure 2.1). Ils présentent une grande variété de propriétés⁸ notamment de luminescence⁹⁻¹¹, de magnétisme¹² et de porosité^{13,14}.

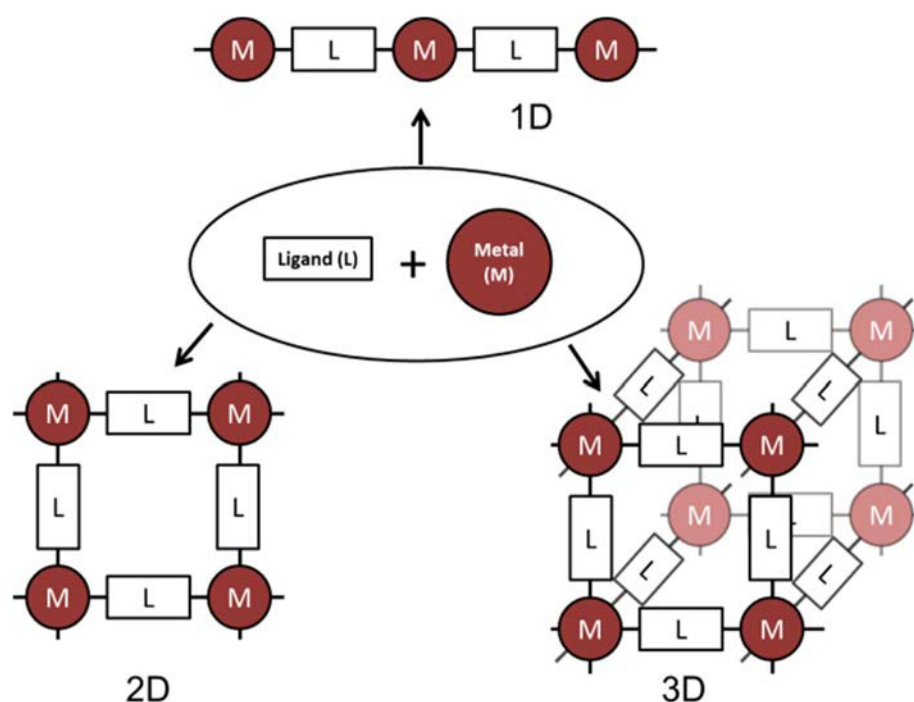


Figure 2.1 : Représentation schématique des polymères de coordination.

D'après la recommandation de l'IUPAC¹⁵, les polymères de coordination se différencient des complexes, définis comme une entité constituée d'un ou plusieurs atomes centraux entourés de groupes d'atomes 0D. Les *metal-organic framework (MOF)* sont des cas particuliers des polymères de coordination qui présentent des propriétés de porosité utilisées, par exemple, pour l'encapsulation de cations, anions ou molécules.

Leur principale caractéristique réside au niveau de la liaison de coordination forte entre le centre métallique (accepteur d'électrons) présentant des orbitales partiellement vides, et le ligand (donneurs d'électrons). La structure cristalline des polymères de coordination dépend de la force et de la direction de liaisons inter-moléculaires non-covalentes plus faibles comme les liaisons hydrogène, les liaisons halogène et le π -stacking¹⁶ qui influencent la stabilité structurale. Les centres métalliques utilisés dans cette thèse sont exclusivement des terres rares.

II. Les terres rares

II.A. Présentation

Les terres rares (TR) symbolisent une famille de 17 éléments du tableau périodique de Mendeleïev (Figure 2.2) : le scandium (Sc), l'yttrium (Y), le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu). Les lanthanides (Ln) représentent les éléments du cérium au lutécium (14 éléments) alors que les lanthanoïdes correspondent aux éléments compris entre le lanthane et le lutécium (15 éléments).

1 H	Métaux alcalins										Non-Métaux					Gaz nobles		2 He	
3 Li	4 Be											Métalloïdes		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Métaux alcalino-terreux										Métaux pauvres		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	1	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	2	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo		
										Métaux de transition					Halogène				
Lanthanoïde		1	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinide		2	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 Ra	103 Lr		

Figure 2.2 : Tableau périodique de Mendeleïev.

Le terme "terres rares" vient de la découverte, au XVIIIème siècle, d'une pierre noire constituée d'éléments inhabituels par rapport aux autres matériaux connus de l'époque (silice, alumine, chaux, magnésie, baryte et strontiate...) ¹⁷. Ce minéral avait finalement pour formule chimique $Y_2FeBe_2SiO_{10}$. De nos jours, le terme "rare" fait plutôt référence à la grande dissémination des terres rares dans la croûte terrestre. Cependant, l'abondance de certaines terres rares est plus élevée que certains métaux couramment utilisés (Tableau 2.A). A titre d'exemple, le cérium est aussi abondant que le cuivre et le thulium est 200 fois plus abondant que l'or ¹⁸. Néanmoins le risque en approvisionnement de certains éléments parmi lesquels le dysprosium fait l'objet d'une attention particulière (Figure 2.3).

Tableau 2.A : Estimation de l'abondance, de la consommation et du prix des terres rares.

Eléments	Abondance (mg/kg d'écorce terrestre) ¹⁹	Consommation mondiale en 2012 (kT) ²⁰	Prix sous forme oxyde (€/100 g) ^a
Y	33	-	250
La	39	22	151
Ce	66.5	39	233 (pureté 99.5%)
Pr	9.2	5	1 990 (pureté 99.9%)
Nd	41.5	16	778
Sm	7.05	2	864
Eu	2.0	0.2	3 380
Gd	6.2	1	2 780
Tb	1.2	0.4	4 210
Dy	5.2	2	1 120
Ho	1.3	<1	870 (pureté 99.9%)
Er	3.5	<1	1 144
Tm	0.5	<1	18 900
Yb	3.2	<1	2 290
Lu	0.8	<1	11 660

^a : prix le 18 Juillet 2020 sur le site www.sigmaaldrich.com, pureté 99.99% sauf si une autre pureté est indiquée.

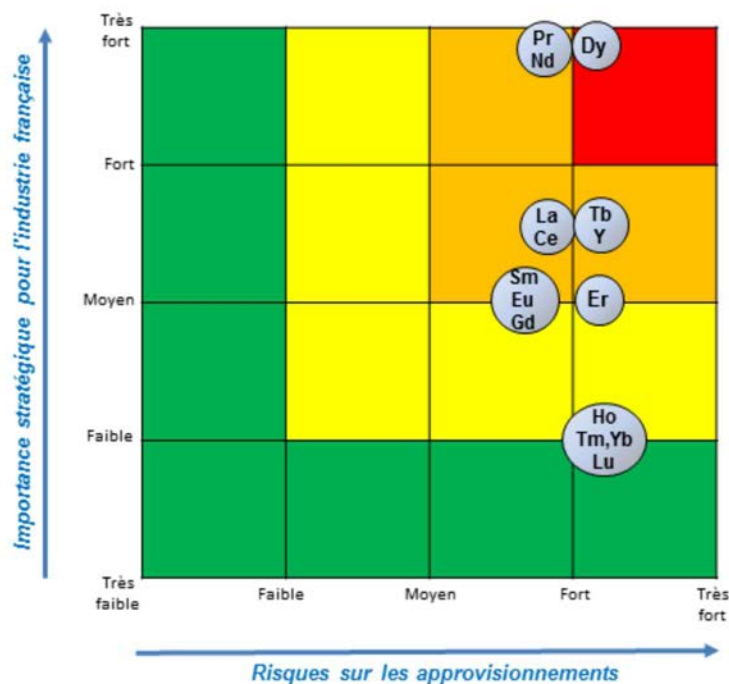


Figure 2.3 : Evaluation de la criticité des éléments de terres rares en 2014²¹.

Aujourd’hui, les terres rares se révèlent être un enjeu géopolitique mondial majeur en raison de leurs nombreuses applications²¹ telles que les aimants permanents (Nd, Sm, Dy, Tb et Pr), l’éclairage (Eu, Tb, Er et Y) et les catalyseurs (Ce, La). Selon les données de l’Institut d’études géologiques des Etats-Unis²², 37% des réserves mondiales en terres rares se situent en Chine qui a produit 63% des terres rares disponibles sur le marché en 2019 (Figure 2.4). Cependant, ces données sont vraisemblablement sous-estimées du fait de l’exploitation de mines illégales non répertoriées en Chine et en Asie du Sud-Est. Ces vingt dernières années ont été marquées par un quasi-monopole de la Chine, dans les domaines de l’extraction et de la commercialisation des terres rares, ce qui lui procure un contrôle quasi total du marché mondial. Ainsi, la mise en place de quotas d’exportation^{23,24} survenue en 2011 a eu pour conséquence une crise mondiale des terres rares (pénurie et forte augmentation des prix).

Depuis plusieurs années, les pays consommateurs cherchent donc de nouvelles stratégies dans le but de se protéger face à ce monopole avec de nombreux projets d’ouverture de mines, notamment aux États-Unis, au Canada et en Australie²³. D’autres gisements font l’objet d’une attention particulière en Europe²⁵ ainsi qu’au Japon²⁶ où un gigantesque gisement sous-marin a été découvert.

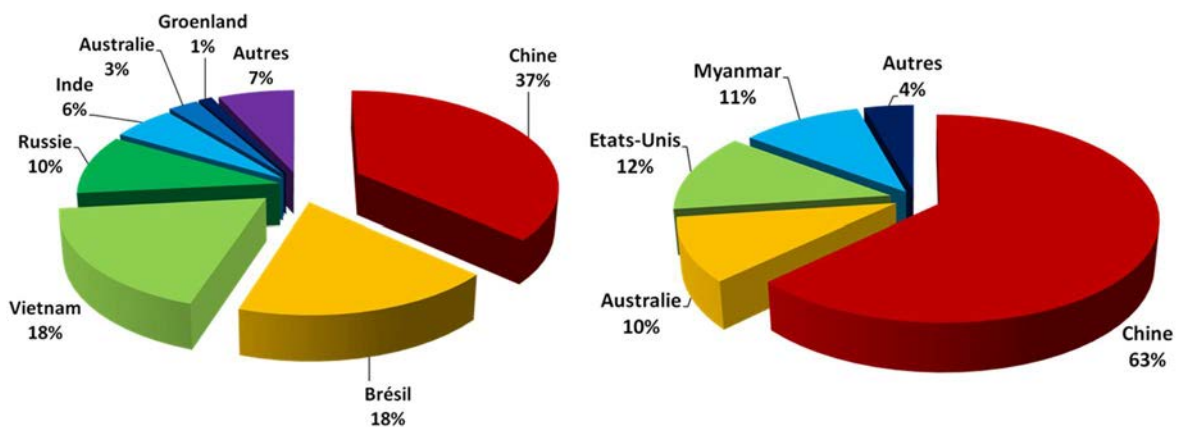


Figure 2.4 : Répartition des ressources (gauche) et de la production minière (droite) mondiale des terres rares en 2019.²²

Les terres rares se trouvent dans environ 250 minéraux mais seuls quelques-uns contiennent une teneur suffisante pour que leur exploitation soit économiquement viable (Tableau 2.B). Les terres rares légères, c'est-à-dire les terres rares comprises entre le lanthane et le samarium, présentes dans des minéraux de type phosphates et carbonates sont les plus disponibles. Les terres rares lourdes, c'est-à-dire les terres rares comprises entre l'euprium et le lutécium, sont moins abondantes et se concentrent dans des minéraux de type phosphates et oxydes.

Tableau 2.B : Formulation des principaux minéraux contenant des terres rares¹⁹.

Nom du minéral	Formule chimique	Type (anion principal)	Teneur maximale en oxyde de TR (%)
Bastnasite	(Ce,La,Y)(CO ₃)F	Fluoro-carbonate	75
Fergusonite	(Y,Er,U,Th)(Nb,Ta,Ti)O ₄	Oxyde	46
Loparite	(Na,Ca,Ce,Sr,Th)(Nb,Ti)O ₃	Oxyde	34
Monazite	(Ce,La,Pr,Nd,Th,Y)PO ₄	Phosphate	71
Xenotime	YPO ₄	Phosphate	62

Dans beaucoup de pays l'exploitation potentielle est freinée par la difficulté de l'extraction et de la production. En effet, les terres rares sont affinées par cinq étapes de production (Figure 2.5) : de l'extraction jusqu'à l'obtention de la terre rare sous forme métallique à pureté élevée (> 99.99 %).²¹

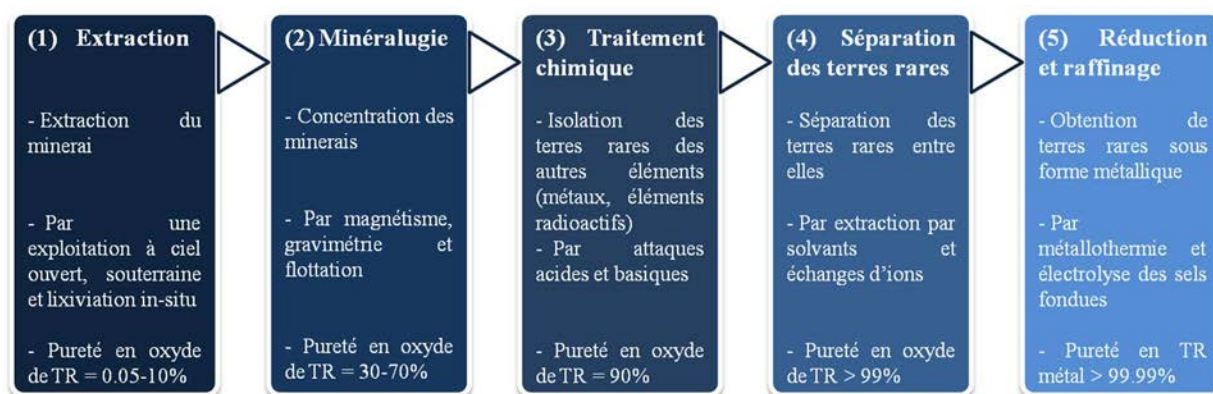


Figure 2.5 : Schéma général de l'extraction des terres rares. Réalisé selon les données de la référence 21. TR : terres rares.

Ces dernières années, la pollution liée à l'extraction a été dénoncée en raison de l'utilisation de produits chimiques toxiques et/ou éco-toxiques (acide et base fortes, solvants), de la forte consommation électrique, de la modification de l'environnement (eutrophisation, risque radioactif, acidification) et des conséquences sur la santé des populations autochtones²³.

Les terres rares représentent un enjeu essentiel dans le cadre de la transition énergétique^{19,27}, notamment pour :

- les aimants permanents dans les éoliennes et les moteurs électriques ;
- les luminophores dans l'affichage et le marquage anti-contrefaçon ;
- l'énergie dans les batteries Ni-hydrure métallique (MH) et les supraconducteurs.

Des recherches ont été engagées sur le recyclage des terres rares. A titre d'exemple, suite aux tensions géopolitiques avec la Chine, Solvay a lancé une usine de recyclage des aimants permanents (Pr, Nd, Dy et Tb) et des poudres luminophores dans les ampoules fluo-compactes (La, Ce, Eu, Gd, Y et Tb)²¹. Cependant, les volumes de terres rares extraites

restent très faibles¹⁹. Ce projet a donc été abandonné suite à la faible rentabilité du processus lorsque le marché s'est à nouveau stabilisé.

Plusieurs publications récentes^{23,28,29} insistent sur la nécessité d'approfondir la recherche vers de nouvelles solutions de production, de recyclage et d'éducation, alors que la demande mondiale en terres rares augmente de 5% chaque année³⁰.

II.B. Propriétés chimiques

La configuration électronique des terres rares est $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$ avec n compris entre 0 (La) et 14 (Lu). A l'état naturel, les terres rares, rarement sous forme métallique, prennent la forme d'ions électropositifs trivalents TR^{3+} avec des configurations électroniques de la forme $[Xe] 4f^n$ (Tableau 2.C). Certains de ces éléments présentent également des degrés d'oxydation +II (Sm, Eu et Yb) ou +IV (Ce, Pr et Tb) relativement stables.

Tableau 2.C : Quelques propriétés fondamentales des terres rares. Réalisée selon les données de la référence 19.

Symbole	Z	Configuration électronique de l'ion TR^{3+}	M (g.mol ⁻¹)	Rayon ionique en coordination 8 (Å)	Rayon ionique en coordination 9 (Å)
Y	39	[Kr]	88.9	1.019	1.075
La	57	[Xe] 4f ⁰	138.9	1.160	1.216
Ce	58	[Xe] 4f ¹	140.1	1.143	1.196
Pr	59	[Xe] 4f ²	140.9	1.126	1.179
Nd	60	[Xe] 4f ³	144.2	1.109	1.163
Sm	62	[Xe] 4f ⁵	150.4	1.079	1.132
Eu	63	[Xe] 4f ⁶	152.0	1.066	1.120
Gd	64	[Xe] 4f ⁷	157.3	1.053	1.107
Tb	65	[Xe] 4f ⁸	158.9	1.040	1.095
Dy	66	[Xe] 4f ⁹	162.5	1.027	1.083
Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰	164.9	1.015	1.072
Er	68	[Xe] 4f ¹¹	167.3	1.004	1.062
Tm	69	[Xe] 4f ¹²	168.9	0.994	1.052
Yb	70	[Xe] 4f ¹³	173.0	0.985	1.042
Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴	175.0	0.977	1.032

Il est intéressant de noter que le rayon ionique de l'yttrium trivalent (Y^{3+}) se situe entre l'ion Dy^{3+} et l'ion Ho^{3+} en coordination 8 et 9. L'ion Y^{3+} présente donc souvent des propriétés chimiques semblables à celles des terres rares lourdes.

La proximité entre le noyau et les électrons de valence des orbitales 4f, de plus faible extension spatiale¹⁹ que les orbitales pleines externes 5s et 5p (Figure 2.6), entraîne deux conséquences :

- Une interaction entre le noyau atomique et les orbitales externes provoque la diminution du rayon atomique (ou ionique) lors de l'augmentation progressive du numéro atomique. Ce phénomène est appelé "contraction lanthanidique" ;
- Une faible influence de l'environnement extérieur sur les orbitales de valence 4f du fait de l'écrantage de ces orbitales par les orbitales pleines 5s et 5p.

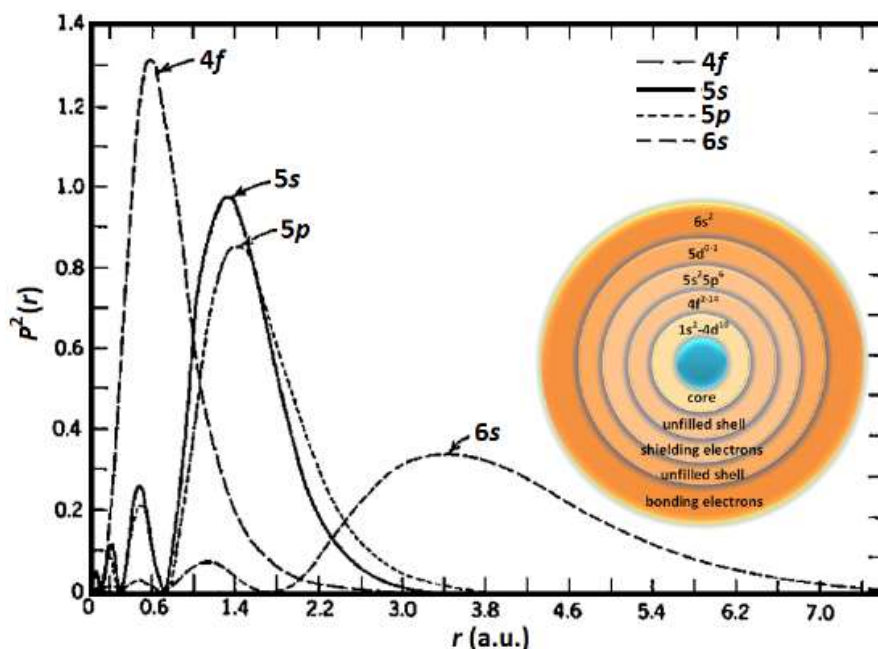


Figure 2.6 : Représentation de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Gd^{3+} selon la méthode de Hartree-Fock et schéma de la structure électronique (insert)³¹.

II.C. Coordination des ions TR^{3+}

D'après le concept acide-base de Pearson³² (HSAB), l'état d'oxydation élevé et la grande densité de charge des ions TR^{3+} permettent de les considérer comme des acides durs. Ils créent ainsi préférentiellement des liaisons avec des bases dures à forte électronégativité telles que les ligands à oxygène ou azote donneurs. Les ions TR^{3+} tendent à présenter des nombres de coordination compris entre 3 et 12 (le plus souvent entre 8 et 10).³³

Afin d'obtenir une structure multi-dimensionnelle, il est avantageux d'utiliser un ligand présentant au moins deux atomes donneurs possédant une bonne affinité vis à vis des ions TR^{3+} . Les polymères de coordination à base de ligands qui possèdent des pinces carboxylates (deux atomes d'oxygène donneurs) ont fait l'objet d'un large intérêt^{34,35}. En effet, ces groupements conduisent à une (des) liaison(s) forte(s) avec les ions TR^{3+} et présentent une grande variété de modes de coordination³⁶ (Figure 2.7).

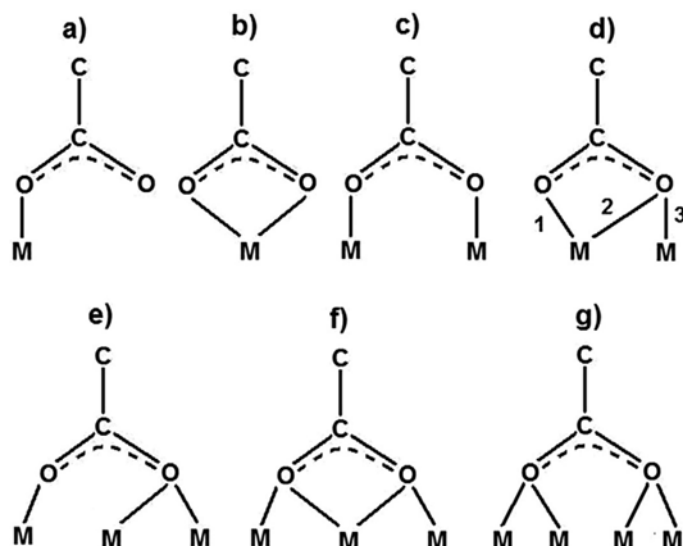


Figure 2.7 : Différents modes de coordination des pinces carboxylates : a) : unidente, b) : bidente, c) : pontant, d) : μ -oxo (1), e) : μ -oxo (3), f) : μ -oxo (2) et g) : μ -oxo (4)^{36,37}.

D'autre part, une bonne robustesse des polymères de coordination peut être assurée par des cycles benzéniques avec la création de π -stacking³⁸ et/ou des liaisons faibles (liaisons hydrogène et halogène). Il est important de noter que la diversité des ligands donne lieu à une grande variété de structures des polymères de coordination. Le choix du ligand se révèle donc primordial dans l'obtention de propriétés de luminescence.

II.D. Propriétés spectroscopiques

La perturbation des configurations électroniques $4f^n$ des ions TR^{3+} génère une grande diversité de niveaux électroniques caractérisés par trois nombres quantiques S , L et J^{39} . La dégénérescence est levée en raison de plusieurs perturbations :

- La répulsion inter-électronique est issue de l'interaction entre les électrons. Les orbitales $4f$ induisent une levée de dégénérescence en termes spectroscopiques ^{2S+1}L dont le nombre de dégénérescence est $(2S+1)(2L+1)$. Le moment cinétique L dépend du moment orbital total : $m_l = \sum l_i$ avec l_i le nombre quantique orbital de l'électron i , et $L = S, P, D, F, G, H, \dots$ respectivement suivant la valeur de $m_l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Le terme S correspond au moment de spin total $S = \sum s_i$ avec s_i le spin de l'électron i . Le terme fondamental correspond au terme avec la valeur L la plus élevée.
- L'interaction spin-orbite vient du couplage entre le spin de l'électron et son mouvement. La dégénérescence des termes spectroscopiques ^{2S+1}L est levée en niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$ avec $L-S \leq J \leq L+S$. Le niveau d'énergie le plus bas dépend du remplissage des orbitales $4f$ et est égal à $J = L-S$ si les orbitales $4f$ sont moins qu'à demi-remplies et à $J = L+S$ si elles sont plus qu'à demi-remplies.
- L'interaction du champ cristallin résulte de la perturbation de l'environnement extérieur sur le système. Sous son action, les niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$ dégénérés sont éclatés en niveaux Stark.

A titre d'exemple⁴⁰, les 6 électrons de l'ion Eu^{3+} (configuration électronique : $[\text{Xe}]4f^6$) peuvent être arrangés de 3003 façons différentes dans les 7 orbitales 4f (Figure 2.8). La perturbation de l'interaction spin-orbite conduit aux niveaux spectroscopiques 7F_J avec $J = 0-6$ dont l'état fondamental est le niveau 7F_0 .⁴¹

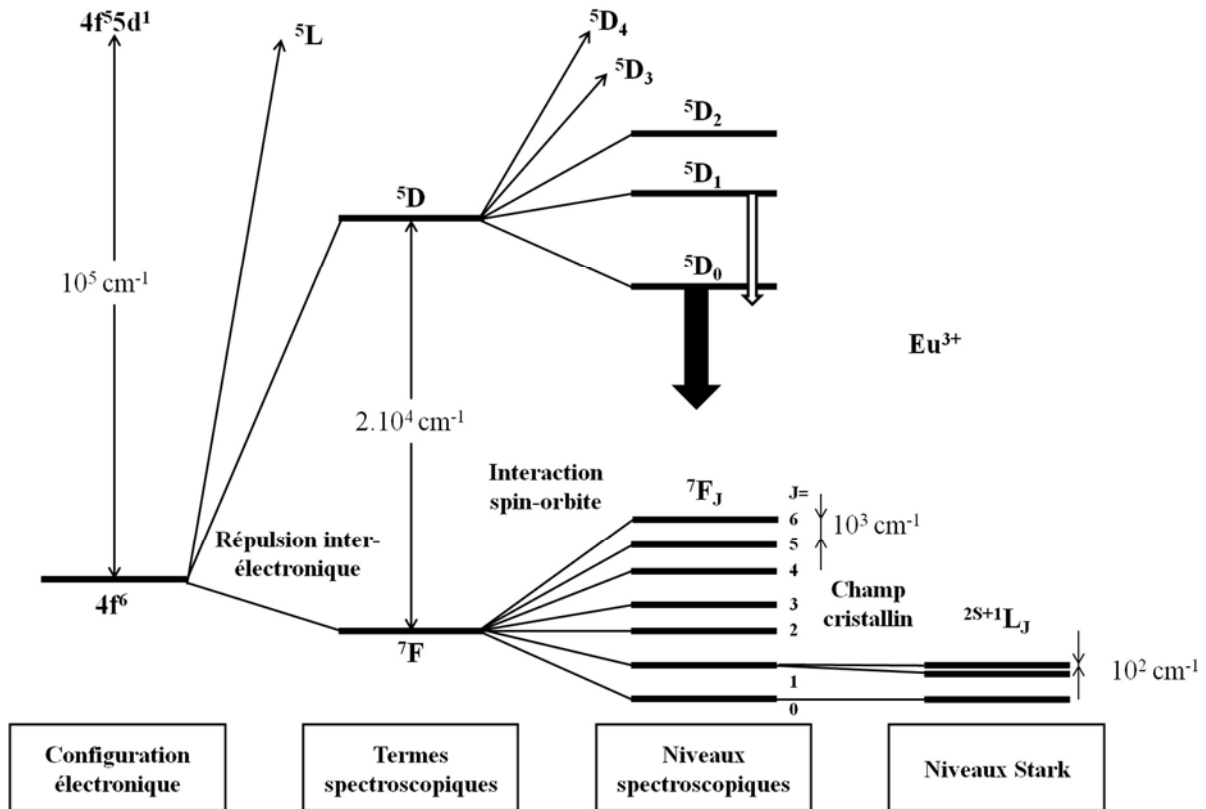


Figure 2.8 : Diagramme énergétique partiel de l'ion Eu^{3+} dégénéré par différentes perturbations : répulsion inter-électronique (termes spectroscopiques), interaction spin-orbite (niveaux spectroscopiques) et champ cristallin (niveaux Stark). Les flèches pointant vers le bas représentent les niveaux excités 5D_0 et 5D_1 où l'émission de luminescence se produit généralement. Figure réalisée à partir de la référence 40.

Ce dernier schéma démontre que l'interaction du champ cristallin a une faible influence ($\approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$) sur les niveaux spectroscopiques en raison de l'écrantage des orbitales 4f par les orbitales $5s^2$ et $5p^6$. Ainsi les niveaux électroniques d'un ion TR^{3+} sont toujours les mêmes (Figure 2.9).

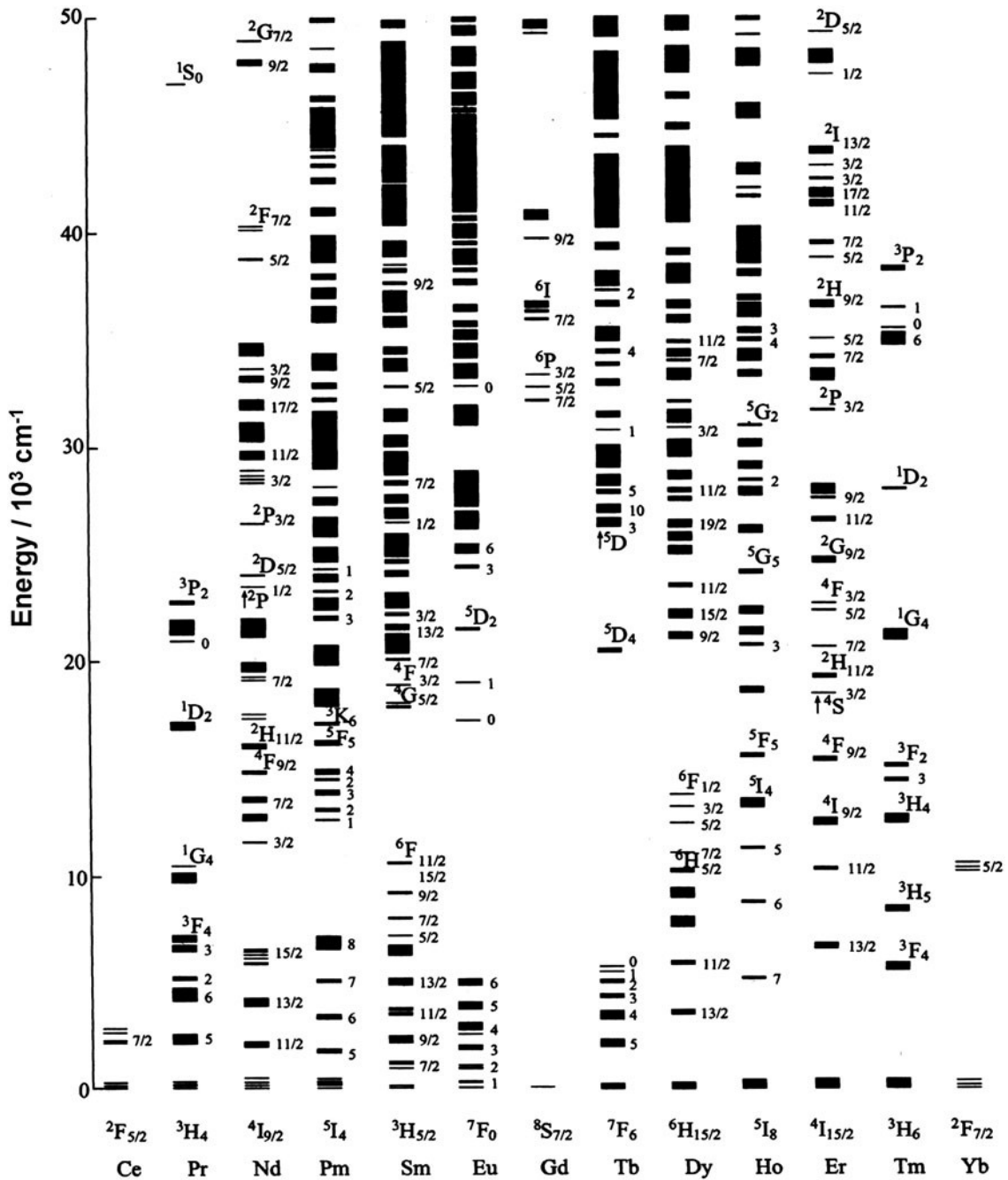


Figure 2.9 : Diagramme énergétique partiel pour les ions de terres rares trivalents dans un cristal de basse symétrie (LaF₃).²

II.E. Propriétés optiques

Basé sur les considérations précédentes, trois types de transitions optiques existent dans les composés à base de terres rares³⁹ par :

- les transitions inter-configurationnelles f ↔ d, autorisées par les règles de Laporte. Ces transitions impliquent généralement les ions TR²⁺ (Eu²⁺) et Ce³⁺ dans le domaine du proche ultra-violet et du visible. Dépendantes de l'environnement par les orbitales 5d, les transitions 4f-5d sont larges et intenses³⁹ ;

- les transitions par transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) et transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Les transitions MLCT sont rarement observées pour les polymères de coordination à base de lanthanides en raison de leurs états de haute énergie ($>50\,000\text{ cm}^{-1}$)³⁹. Les transferts de charge du ligand vers le métal peuvent induire une diminution des propriétés de luminescence pour les ions TR^{3+} réductibles (Eu^{3+} , Sm^{3+} et Yb^{3+}) par des états LMCT de basse énergie⁴² ;
- les transitions intra-configurationnelles $f \leftrightarrow f$, interdites par les règles de Laporte. Le mot "interdit" signifie plutôt une transition avec une faible probabilité, ce qui explique la faible absorption des transitions $4f-4f$ ($\epsilon \approx 0.1-10\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

L'émission d'un rayonnement par les transitions $4f-4f$ peut être réalisée par deux mécanismes liés à la nature de la lumière : le dipôle électrique (DE) et le dipôle magnétique (DM), régis aussi par des règles de sélection (Tableau 2.D). Les transitions DE sont généralement dépendantes de l'environnement avec différentes sensibilités (les plus sensibles sont appelées hypersensibles), alors que les transitions DM sont indépendantes de l'environnement.

Tableau 2.D : Règle de sélection pour les transitions f-f entre les différents niveaux spectroscopiques, réalisée à partir de la référence².

Opérateur	Parité	ΔS	ΔL	ΔJ
DE	Opposée	0	≤ 6	≤ 6
DM	Egale	0	0	$0, \pm 1$

A titre d'exemple, les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ de l'ion Eu^{3+} présentent six transitions DE et une transition DM (Tableau 2.E). L'ion Eu^{3+} est souvent utilisé comme sonde locale de la structure cristalline^{41,43}.

Tableau 2.E : Caractéristiques des transitions de l'euporium $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, réalisée à partir de la référence⁴¹.

J	Caractère	Longueur d'onde (nm)	Intensité relative	Commentaire
0	DE	570-585	Très faible à forte	Observée pour des symétries C_n , C_{nv} et C_s
1	DM	585-600	Forte	Intensité dépendante de l'environnement
2	DE	610-630	Forte à très forte	Hypersensible
3	DE	640-660	Très faible à faible	Transition interdite
4	DE	680-710	Moyenne à forte	Sensible à l'environnement
5	DE	740-770	Très faible	Transition interdite
6	DE	810-840	Très faible à moyenne	Rarement observée

III. Luminescence des polymères de coordination à base d'ions TR³⁺

III.A. Présentation générale

Cette partie est consacrée à la présentation générale de base de la luminescence des polymères de coordination. Plusieurs points sont détaillés :

- les mécanismes liés à l'effet d'antenne (transfert d'énergie "intra-ligand" par conversion interne et conversion inter-système puis transfert d'énergie Ligand → Métal) ;
- les mécanismes de Förster et Dexter ;
- les mécanismes de transferts d'énergie intermétalliques ;
- les propriétés d'émission caractéristiques ;
- les valeurs physiques quantitatives (rendement quantique et temps de vie).

III.A.1) Effet d'antenne

Comme expliqué dans la partie précédente, les ions TR³⁺ présentent un faible coefficient d'absorptivité molaire ($\epsilon \approx 0.1-10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à cause de la faible probabilité des transitions 4f-4f. En 1940, Weissman⁴⁴ découvre une luminescence intense de l'Eu³⁺ dans un complexe après l'excitation de la bande d'absorption d'un ligand organique. Cette sensibilisation des ions de terres rares par les molécules organiques, est appelé "**effet d'antenne**" : l'énergie d'un photon est absorbée par la molécule organique, transférée vers l'ion TR³⁺ et ré-émise sous la forme d'un nouveau rayonnement (Figure 2.10). Elle combine les avantages de l'excellente absorption des ligands organiques ($\epsilon = 10^4-10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et des propriétés optiques uniques des ions TR³⁺ (bandes fines et uniques).

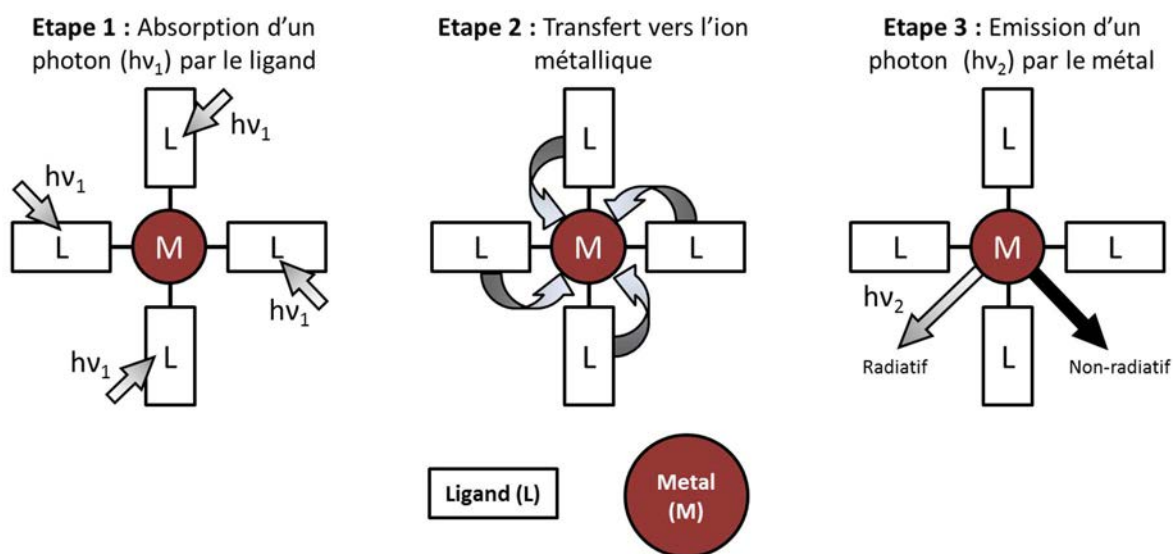


Figure 2.10 : Représentation schématique de l'effet d'antenne.

L'effet d'antenne implique plusieurs mécanismes³⁹ (Figure 2.11) :

- L'absorption de l'énergie d'un photon se produit généralement par les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (molécules avec des doubles ou triples liaisons) et $n \rightarrow \pi^*$ (molécules avec des atomes à doublets non-liants) d'une molécule organique. Un électron est ainsi excité⁴⁵ de son état singulet fondamental S_0 vers ses états singulets excités S_n ,
- L'énergie est ensuite transférée vers un ou plusieurs état(s) donneur(s) qui peut inclure le transfert de l'électron vers :
 - o le niveau singulet excité le plus bas, S_1 , par **conversion interne** (CI) ;
 - o l'état triplet 3T du ligand par inversion de spin par **croisement inter-système** (CIS),
- L'électron sur l'état donneur peut alors :
 - o se désexciter radiativement par un phénomène de fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$) ou de phosphorescence ($^3T \rightarrow S_0$) ou non radiativement ;
 - o se transférer vers les niveaux accepteurs des ions TR^{3+} . L'efficacité de ce transfert énergétique est appelée **efficacité de sensibilisation** (η_{sens}) ;
- Après conversion interne vers les niveaux émetteurs, l'électron peut se désexciter par l'émission d'un photon.

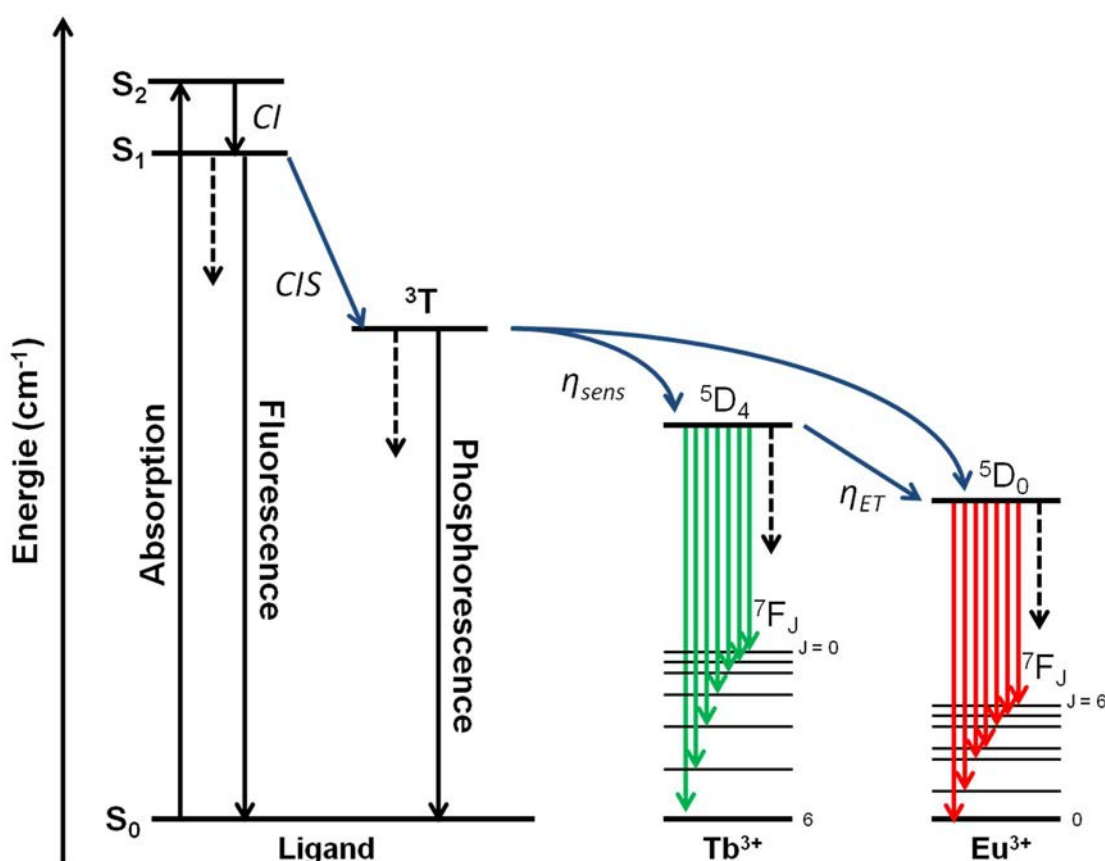


Figure 2.11 : Représentation schématique des mécanismes de sensibilisation de luminescence dans le cas d'un système composé d'ions Eu^{3+} et Tb^{3+} . CI : Conversion interne, CIS : conversion inter-système, η_{sens} : efficacité de sensibilisation, η_{ET} : efficacité de transfert inter-métallique, S : singulet, T : triplet, les flèches en pointillés représentent les désexcitations non radiatives. Réalisée selon les références 6,46.

III.A.2) Mécanismes de Förster et Dexter

Les échanges énergétiques entre le ligand et les ions TR^{3+} s'expliquent par deux mécanismes de transferts non radiatifs, dépendant de la distance entre le donneur et l'accepteur³⁹ : le mécanisme de Dexter et le mécanisme de Förster.

Le mécanisme de **Dexter**⁴⁷ (Figure 2.12) désigne un échange direct électronique avec un recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur et donc applicable pour de courtes distances, typiquement en dessous de 10 \AA ^{48,49}. Un électron sur l'état excité du donneur est directement transféré sur l'état excité de l'accepteur.

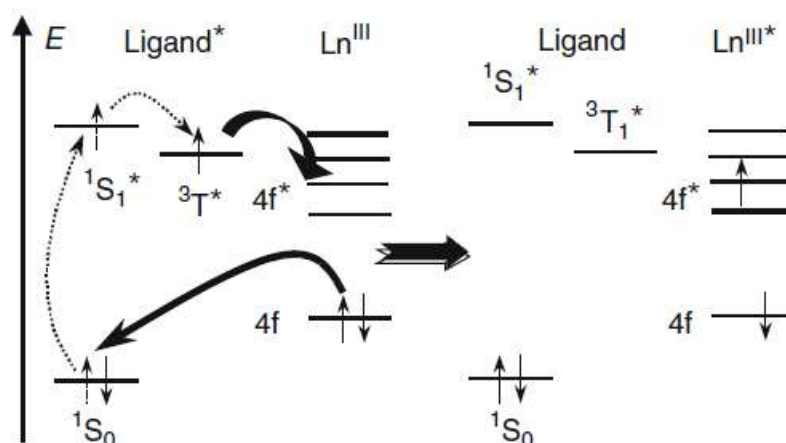


Figure 2.12 : Schéma du mécanisme de Dexter. Réalisé selon la référence 50.

Le mécanisme de **Förster**⁵¹ (Figure 2.13) représente un transfert d'énergie entre deux entités par des interactions coulombiennes. L'énergie libérée par la désexcitation de l'état triplet du donneur vers son état singulet fondamental est transférée par résonance vers un électron de l'état fondamental de l'accepteur qui s'élève vers son état excité. Ce mécanisme est impliqué pour des plus longues distances entre le donneur et l'accepteur (jusqu'à 100 nm) mais reste valable pour des courtes distances⁵⁰.

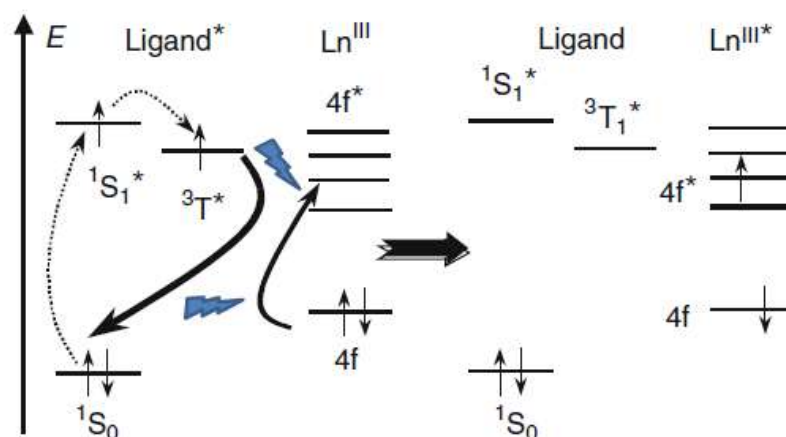


Figure 2.13 : Schéma du mécanisme de Förster. Réalisé selon la référence 50.

III.A.3) Spectres d'émission

L'émission d'un photon peut être réalisée par la désexcitation électronique d'un niveau d'énergie émetteur 4f des ions TR^{3+} vers les niveaux de plus basses énergies. L'écrantage des orbitales 4f par les orbitales externes conduit à des **spectres d'émission** avec des bandes fines correspondant aux transitions 4f-4f (Figure 2.14). Excepté les ions Y^{3+} , La^{3+} et Lu^{3+} , tous les ions TR^{3+} possèdent des propriétés d'émission dans les domaines du proche ultraviolet (Gd^{3+}), du visible (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}) et du proche infrarouge (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+})².

Les ions Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} et Lu^{3+} présentent des orbitales 4f vides (Y^{3+} et La^{3+}), demi-remplies (Gd^{3+}) et remplies (Lu^{3+}) qui conduisent à des niveaux d'énergie élevés, difficilement accessibles. Ces ions sont utiles afin d'observer l'émission de la fluorescence et de la phosphorescence des ligands et, dans certains cas, d'exacerber la luminescence d'autres ions émissifs autour d'eux.

L'ion Ce^{3+} est un cas particulier car son émission sous forme de bande large est une transition de type d-f qui dépend fortement de l'environnement⁵².

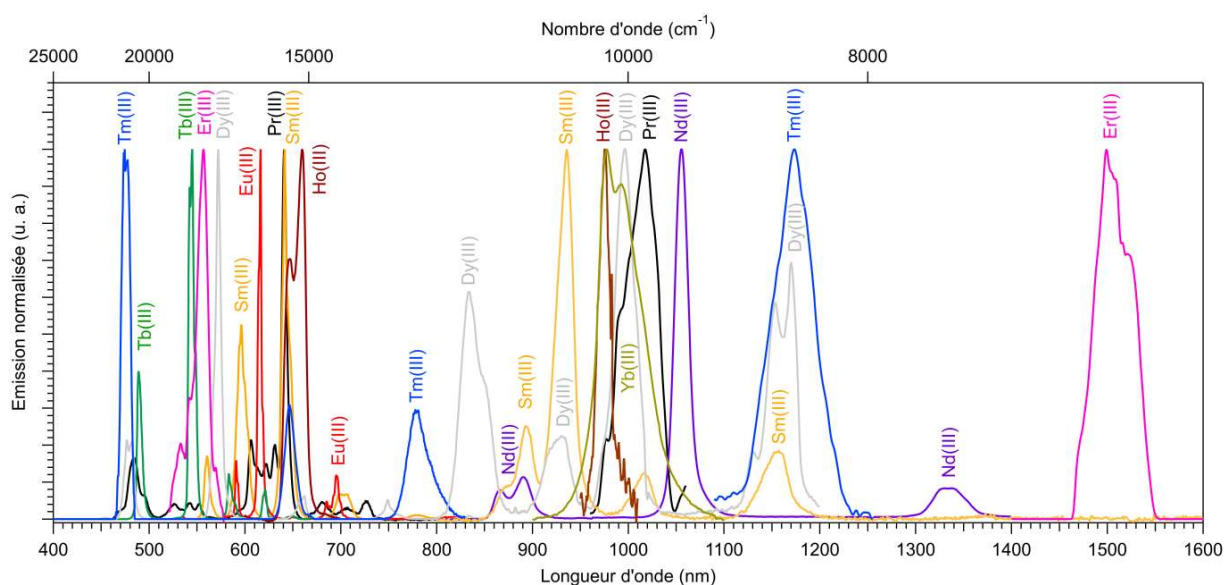


Figure 2.14 : Spectres d'émission normalisés des ions TR^{3+} dans les régions du visible et de l'infrarouge.

III.A.4) Rendements quantiques et temps de vie

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, les propriétés de luminescence sont liées à deux valeurs physiques : le rendement quantique et la durée de vie. Dans le cas des composés de coordination à base d'ions TR^{3+} , deux rendements quantiques distincts sont liés par la relation :

$$Q_{TR}^{Lig} = Q_{TR}^{TR} \times \eta_{sens}$$

- Le **rendement quantique global** Q_{TR}^{Lig} représente le rendement de l'émission des niveaux d'énergie 4f après l'excitation du ligand, c'est-à-dire le rapport du nombre de photons émis par la terre rare sur le nombre de photons absorbés par le ligand ;
- Le **rendement quantique intrinsèque** Q_{TR}^{TR} désigne le rendement de l'émission des niveaux d'énergie 4f après l'excitation directe des bandes d'énergie des terres rares, c'est-à-dire le rapport du nombre de photons émis par la terre rare sur le nombre de photons absorbés par la terre rare.
- L'efficacité de sensibilisation (η_{sens}) représente l'efficacité du transfert énergétique du ligand vers les niveaux 4f des ions TR^{3+} .

Le rendement quantique intrinsèque est lié principalement à l'écart énergétique entre le niveau émetteur excité et le plus haut sous-niveau de l'état fondamental. Il représente généralement la proportion de transitions radiatives et est défini par :

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

Avec :

- k_{rad} : la constante de vitesse associée aux transitions radiatives ;
- k_{obs} : la constante de vitesse observée lors de la désexcitation ;
- τ_{rad} : le temps de vie des transitions radiatives ;
- τ_{obs} : le temps de vie observé.

La mesure directe du rendement quantique intrinsèque est parfois impossible en raison de la superposition de la bande d'excitation du ligand et des bandes fines des ions TR^{3+} . Dans le cas particulier de l'ion Eu^{3+} , le calcul du temps de vie des transitions radiatives est simplifié grâce à son unique transition magnétique, indépendante de l'environnement⁵³ :

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

Avec :

- $A_{MD,0}$: constante égale à 14.65 s^{-1} pour l'ion Eu^{3+} ;
- n : indice de réfraction du milieu ($n = 1.5$ dans notre cas³⁹) ;
- I_{tot} : aire intégrée des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (avec $J = 0-6$) ;
- I_{MD} : aire intégrée de la transition magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

III.A.5) *Transfert d'énergie intermétallique*

La synthèse de composés contenant plusieurs terres rares, appelés **composés hétéro-nucléaires**, est une stratégie fondamentale dans l'obtention de marqueurs luminescents, complexes à falsifier. Cette stratégie est possible grâce aux propriétés chimiques similaires des terres rares. Un transfert d'énergie intermétallique advient du niveau excité de la terre rare dont l'énergie est la plus haute vers le niveau excité de la terre rare dont l'énergie est la plus basse. A titre d'exemple, le composé bi-nucléaire à base d' Eu^{3+} et de Tb^{3+}

(Figure 2.11) montre généralement un transfert d'énergie efficace du terbium vers l'euporium⁴⁶.

L'efficacité de ce transfert (η_{ET}), fortement liée à la distance entre les deux centres métalliques, est calculée grâce à la mesure des temps de vie du donneur en présence (τ_{obs}) et en absence (τ_0) de l'accepteur :

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

Et :

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

Avec :

- R_0 : distance à laquelle le transfert d'énergie est de 50% ;
- R : distance entre le donneur et l'accepteur.

La mesure du temps de vie en absence d'un accepteur est réalisée en remplaçant l'accepteur par un des ions optiquement inactifs (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} et Lu^{3+}).

III.B. Optimisation du transfert d'énergie

Afin obtenir un composé avec des propriétés de luminescence intéressantes, il est important d'optimiser certains paramètres, notamment :

- La position des états singulets et triplets ;
- Les processus non radiatifs (désexcitations vibrationnelles et *quenching* de concentration).

III.B.1) Optimisation des positions des états singulets et triplets

La position des niveaux énergétiques des états singulets et triplets est fondamentale. Les écarts énergétiques entre les différents niveaux doivent être suffisamment élevés pour limiter les phénomènes de retours d'énergie (nommés parfois avec le terme anglais, "*back-transfer*"). Ces échanges énergétiques augmentent la probabilité de transitions non radiatives, ce qui diminue en conséquence la luminescence des composés. Par ailleurs, les niveaux énergétiques ne doivent pas être trop éloignés pour qu'un transfert d'énergie puisse avoir lieu. Ainsi deux règles empiriques généralement admises sont utilisées pour prédire l'efficacité des transferts d'énergie :

- La règle empirique de Reinhoudt⁵⁴ qui stipule que la conversion inter-système (CIS) est favorisée quand l'écart entre les plus bas états excités singulet et triplet est supérieure à $5\,000\text{ cm}^{-1}$;

- La règle empirique de Latva⁵⁵ qui a étudié les transferts d'énergie entre l'état triplet du ligand et les niveaux émetteurs des ions Eu^{3+} et Tb^{3+} pour plus de 40 composés aminocarboxylates. Pour l'ion Tb^{3+} , les auteurs ont conclu que l'état triplet du ligand doit être situé à 1850 cm^{-1} au-dessus du niveau d'énergie $^5\text{D}_4$ de l'ion Tb^{3+} . Pour l'ion Eu^{3+} , le transfert énergétique est efficace quand l'écart énergétique est situé dans une gamme de $2\,500\text{-}2\,800 \text{ cm}^{-1}$ et $4\,000\text{-}6\,000 \text{ cm}^{-1}$. Une ligne directrice est généralement admise³⁹ pour l'ensemble des ions TR^{3+} . L'écart énergétique idéal doit se trouver dans la gamme $2\,000\text{-}4\,000 \text{ cm}^{-1}$.

III.B.2) Minimisation des processus non radiatifs

Un rendement quantique intrinsèque de 100% ($\tau_{\text{obs}} = \tau_0$) est rarement observé¹¹ en raison des transitions non radiatives qui réduisent considérablement la luminescence. En effet, la constante de vitesse observée est égale à la somme de la contribution radiative et de plusieurs contributions non radiatives⁴² :

$$k_{\text{obs}} = k^{\text{rad}} + \sum_n k_n^{\text{nr}} = k^{\text{rad}} + \sum_i k_i^{\text{vib}}(\text{T}) + \sum_j k_j^{\text{PET}} + \sum_k k_k^{\text{nr}}$$

Avec :

- k^{rad} : constante de vitesse radiative ;
- k^{nr} : constante de vitesse non radiative ;
- k^{vib} : constante de vitesse des désactivations par désexcitations vibrationnelles ;
- k^{PET} : constante de vitesse des désactivations par transfert d'électrons photo-induit ;
- k'^{nr} : constante de vitesse des autres désactivations.

La désexcitation (appelée aussi par le terme anglais *quenching*) vibrationnelle représente la vibration de groupements organiques de haute énergie (O-H, N-H, C-H...) proches des centres luminescents¹¹. La règle générale stipule que l'environnement proche du métal doit être pauvre en vibreurs de haute énergie³⁹.

Généralement, l'écart énergétique entre le niveau excité et fondamental de l'ion Tb^{3+} se révèle suffisamment élevé pour minimiser ces désexcitations vibrationnelles⁵⁰. Au contraire, les groupements de haute fréquence O-H ($3\,600 \text{ cm}^{-1}$) peuvent engendrer un *quenching* efficace par la résonance des harmoniques associées avec les niveaux émetteurs des ions Eu^{3+} (Figure 2.15). Par ailleurs, certains ions TR^{3+} , notamment les ions émetteurs dans le domaine du proche infrarouge, sont plus sensibles aux désexcitations vibrationnelles par leur faible écart énergétique. La minimisation des désexcitations vibrationnelles revient à maximiser le rendement quantique intrinsèque $Q_{\text{TR}}^{\text{TR}}$.³⁹

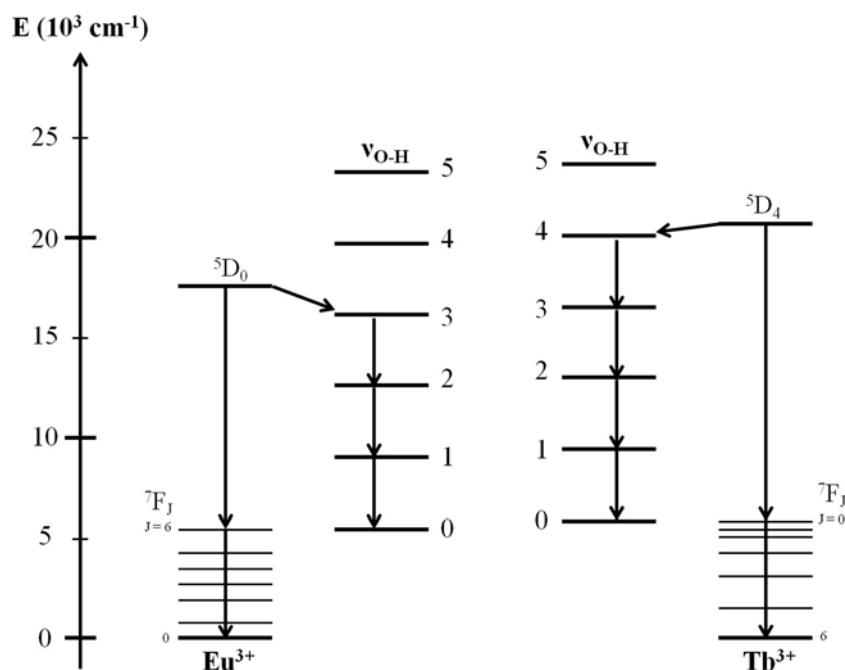


Figure 2.15 : Schéma des mécanismes possibles de désexcitations vibrationnelles dans les polymères de coordination à base d'Eu³⁺ et Tb³⁺. Réalisé à partir des références 56,57.

D'autres mécanismes de transitions non radiatives existent comme l'oxydation du centre métallique par transfert d'électrons photo-induit (PET)⁴⁸ et le *quenching* de concentration intermétallique entre deux ions émetteurs via le mécanisme de Förster⁶. Dans ce dernier cas, un échange électronique se crée entre deux ou plusieurs centres métalliques émetteurs de niveaux d'énergie équivalents, ce qui réduit considérablement les propriétés de luminescence.

III.C. Bibliographie des polymères de coordination luminescents

Cette présentation de la luminescence des polymères de coordination à base d'ions TR³⁺ est fondamentale afin d'élaborer un composé qui présente des bonnes propriétés de luminescence. Il est admis que l'intensité lumineuse peut être décrite par^{39,58} :

$$I \approx \epsilon_{\lambda} \times Q_{TR}^{lig}$$

D'où la relation suivante :

$$I \approx \epsilon_{\lambda} \times \eta_{sens} \times Q_{TR}^{TR}$$

Ainsi, pour obtenir une forte intensité lumineuse, le système doit³⁹ :

- (1) Absorber fortement le rayonnement (maximiser ϵ_λ) ;
- (2) Transférer efficacement son énergie du ligand vers les niveaux d'énergie des ions TR^{3+} (maximiser η_{sens}) ;
- (3) Minimiser les transitions non radiatives (maximiser $Q_{\text{TR}}^{\text{TR}}$).

Une étude bibliographique se révèle nécessaire afin d'évaluer les stratégies mises en œuvre dans la littérature afin d'optimiser ces trois conditions. La bibliographie se concentre sur les polymères de coordination à base d'un ou plusieurs ligand(s) benzène-poly-carboxylate(s) présentant des rendements quantiques élevés. Les polymères de coordination à base des ions qui présentent les meilleures propriétés de luminescence (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} et Dy^{3+}) sont présentés (respectivement Tableau 2.F, Tableau 2.G, Tableau 2.H et Tableau 2.I). Pour constituer ces tableaux, plusieurs revues bibliographiques ont été utilisées^{39,48,59,60}. Les composés les plus intéressants seront ensuite décrits puis discutés.

Cette étude se focalise sur les mesures de rendements quantiques globaux absolus^{61,62} et relatifs à l'état solide et à température ambiante dont l'erreur est estimée à $\pm 10\%$ (voir annexe 4). La présence de molécules de solvants organiques (diméthylformamide, diméthylsulfoxyde ou eau deutérée...) dans l'environnement proche des ions TR^{3+} favorise l'augmentation de la luminescence des polymères de coordination du fait de leur faible nombre d'oscillateurs^{63,64} et d'une meilleure stabilité structurale^{71,72}. Cependant, ces composés, difficilement utilisables dans l'industrie, ne sont pas analysés dans notre étude. D'autre part, la présence de métaux de transition, d'éléments alcalins et d'éléments alcalino-terreux permet d'accéder à des composés ayant des structures différentes et à des niveaux d'énergie distincts mais ils ne seront pas traités dans cette section. Enfin, l'étude des polymères de coordination à base d' Eu^{3+} et Tb^{3+} se limite aux composés ayant les meilleurs rendements quantiques à notre connaissance. Les composés obtenus par notre groupe ont aussi été ajoutés.

Il est important de noter que la comparaison entre les différents composés est délicate en raison du manque d'information dans certaines publications³⁹. De plus, un grand nombre de publications se limite seulement à la représentation des spectres d'absorption et d'émission¹¹. Il est donc nécessaire de garder à l'esprit que les résultats rassemblés dans les tableaux ne représentent pas tous les polymères de coordination à base de TR^{3+} publiés.

Tableau 2.F : Polymères de coordination à base d'Eu³⁺ à rendements quantiques élevés.

Composé	ϵ (L.mol ⁻¹ . cm ⁻¹)	λ_{exc} (nm)	Transitions observées en émission	Q_{TR}^{Lig} (%)	τ_{obs} (ms)	ΔE $^1\pi^* \rightarrow ^3\pi^*$ (cm ⁻¹)	ΔE $^1\pi \rightarrow ^3\pi^*$ (cm ⁻¹)	η_{sens} (%)	Q_{TR}^{TR} (%)	Coordonnées CIE (x, y)	Réf
[Eu ₂ (1,3-bdc) ₂ (phen) ₂ (ox)(H ₂ O)] _∞	-	350	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	63.2	0.33	-	-	-	-	-	65
[Eu ₃ (pdca) ₄ (OH)(H ₂ O) ₄ ·2H ₂ O] _∞	-	350	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	56	0.53	-	-	-	-	-	66
[Eu(dbzi)(phen)(OH)] _∞	-	290	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	55.4	0.98	-	-	-	-	-	67
[Eu ₂ (btec) _{1.5} (H ₂ O)] _∞	-	317	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	48	0.52 0.57	-	-	-	-	(0.68, 0.32)	68
[Eu _{0.1} Gd _{1.9} (fipbb) ₃] _∞	-	290	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	48	1.54	-	-	-	-	-	69
[Eu _{1.33} Gd _{0.67} (fipbb) ₃] _∞	-	290	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	45	1.20	-	-	-	-	-	69
[Eu _{0.1} La _{1.9} (2,5-pdc) ₃ (H ₂ O) ₂] _∞	-	310	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	43	0.5	5 360	25 640	-	-	(0.66, 0.34)	70
[Eu(3,4'-oba)(phen)(ox) _{0.5}] _∞	-	332	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	40.5	0.81	-	-	-	-	(0.64, 0.38)	71
[Eu ₂ (fipbb) ₃] _∞	-	290	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	36	1.02	-	-	-	-	-	69
[Eu(Hdpstc)(phen)(H ₂ O)·1.5H ₂ O] _∞	-	394	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	35.7	-	-	-	-	-	-	72
[Eu(bpdc) ₃ (H ₂ O) ₃] _∞	-	375	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	35.5	0.27	2 630	20 410	697	5.1	-	73
[Eu ₄ (cbmp) ₂ (ox) ₆ (H ₂ O) ₄ ·2H ₃ O ⁺ ·7H ₂ O] _∞	-	365	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	29.7	0.2 0.56	-	-	-	-	-	74
[Eu(ncp)(ndc)·2H ₂ O] _∞	4 819	396	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	28	0.86	-	-	34	82	-	75
([Eu(cipb) ₂ (H ₂ O)]Br·H ₂ O) _∞	-	317	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	23	0.59	-	-	-	-	-	76
[Eu(pmdc)(NO ₃)(H ₂ O)] _∞	-	325	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	20	0.4	-	24 096	-	-	-	77
[Eu(ncp)(4,4'-bpdc)] _∞	4 949	396	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	19	0.81	-	-	27	71	-	75

En gras : valeur estimée d'après les données disponibles. * : Travaux de notre groupe.

1,3-bdc = benzene-1,3-dicarboxylate ; phen = 1,10-phenanthroline ; ox = oxalate ; pdca = 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylate ; dbzi = 4,6-dibenzoylisophthalate ;
 btec = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate ; fipbb = 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(benzoate) ; 2,5-pdc = pyridine-2,5-dicarboxylate ;
 3,4'-oba = 3,4'-oxydibenzoate ; dpstc = diphenylsulfone-3,3',4,4'-tetracarboxylate ; bpdc = benzophenone-4,4'-dicarboxylate ;
 cbmp = 6-(2-benzimidazolyl)pyridine-2-carboxylate ; ncp = 2-(4-carboxyphenyl)imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline ; ndc = naphthalene-1,4-dicarboxylate ;
 cipb = 1,3-bis(4-carboxyphenyl)-1H-imidazolium ; pmdc = pyrimidine-4,6-dicarboxylate ; 4,4'-bpdc = biphenyl-4,4'-dicarboxylate.

Tableau 2.F : Polymères de coordination à base d'Eu³⁺ à rendements quantiques élevés.

Composé	ϵ (L.mol ⁻¹ . cm ⁻¹)	λ_{exc} (nm)	Transitions observées en émission	Q_{TR}^{Lig} (%)	τ_{obs} (ms)	ΔE $^1\pi^* \rightarrow ^3\pi^*$ (cm ⁻¹)	ΔE $^1\pi \rightarrow ^3\pi^*$ (cm ⁻¹)	η_{sens} (%)	Q_{TR}^{TR} (%)	Coordonnées CIE (x, y)	Réf
[Eu(dbzyt) _{1.5} (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O] _∞	-	350	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	17.2	0.33	-	-	-	-	-	67
[Gd _{1.9} Eu _{0.1} (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	4 500	312	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	16.9	0.46	7 720	23 530	83	20.3	-	46*
[Eu ₂ (3,5-pdc) ₃ (H ₂ O) ₃ ·H ₂ O] _∞	-	284	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	16	0.45	11 279	23 809	-	-	(0.65, 0.33)	78
[Eu(H ₂ cpda)(Hcpda)(H ₂ O)·6H ₂ O] _∞	-	335	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	14.8	-	-	27 027	-	-	-	79
[Eu ₂ (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	4 500	312	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	13.9	0.4	7 720	23 530	83	16.7	(0.66, 0.34)	46*
[Eu ₃ (bidc) ₄ (phen) ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O] _∞	-	350	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	13.2	0.86	-	-	-	-	-	80
[Eu ₂ (2,3-pzdc) ₂ (ox)(H ₂ O) ₂] _∞	-	319	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	13	0.33	-	-	14	93	-	81
[Eu(Fpht)(HFpht)(phen)(H ₂ O)] _∞	-	350	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	12.2	0.59	-	-	-	-	-	82
[Eu(ncp)(1,4-bdc)] _∞	4 909	396	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	12	0.77	-	-	19	64	-	75
[Eu(Hdpstc)(H ₂ O) ₂ ·nH ₂ O] _∞	-	393	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	11.2	-	-	-	-	-	-	72
[Eu(thc) _{0.5} (H ₂ O) ₂ ·2H ₂ O] _∞	-	354	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	11	0.32	-	24 000	55	20	-	83
[Eu ₂ (1,3-bdc) ₃ (H ₂ O) ₉ ·6H ₂ O] _∞	670	299	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	10	0.19	7 720	23 530	90	11	(0.63, 0.33)	84- 86*
[Eu ₄ (btcc) ₃ (H ₂ O) ₁₂ ·20H ₂ O] _∞	1 110	306	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	7.7	0.29	5 750	25 000	81	38.5	(0.65, 0.34)	87*
[Eu(cpbOH)(H ₂ O) ₂ ·(cpb)] _∞	1 110	303	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	6	0.22	5 750	25 000	84.9	7.1	(0.57, 0.32)	12*
[Eu ₂ (4,4'-oba) ₃ (H ₂ O) _{5.5} ·0.5H ₂ O] _∞	2 190	318	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	3.9	0.28	6 250	25 000	32.5	12.1	(0.62, 0.32)	88*
[Eu ₂ (4,4'-oba) ₃ (H ₂ O) ₆ ·3H ₂ O] _∞	2 190	318	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	3.2	0.31	6 250	25 000	24.7	12.9	(0.62, 0.31)	88*
[Eu ₂ (mip) ₃ (H ₂ O) ₈ ·4H ₂ O] _∞	4 320	325	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	2.8	0.21	4 600	24 400	30	9	(0.68, 0.32)	89*

En gras : valeur estimée d'après les données disponibles ; * : Travaux de notre groupe

dbzyt = 2,5-dibenzoylterephthalate ;

1,4-bdc = benzene-1,4-dicarboxylate ;

3,5-pdc = pyridine-3,5-dicarboxylate ;

cpda = 5-(4-carboxyphenyl)pyridine-2,6-dicarboxylate ;

bidc = 1H-benzimidazole-5,6-dicarboxylate ;

2,3-pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate ;

fpht = 3-fluorobenzene-1,2-dicarboxylate ;

thc = p-terphenyl-2,2'',2''',5,5'',5'''-hexacarboxylate ;

mip = 5-methoxybenzene-1,3-dicarboxylate.

Tableau 2.G : Polymères de coordination à base de Tb³⁺ à rendements quantiques élevés.

Composé	λ_{exc} (nm)	Transitions observées en émission	Q_{TR}^{Lig} (%)	τ_{obs} (ms)	Coordonnées CIE (x,y)	Ref
[Tb(pc) ₃ (H ₂ O) ₂] _∞	366	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	90	-	-	90
[Tb _{0.1} La _{1.9} (2,5-pdc) ₃ (H ₂ O) ₂] _∞	310	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	75	1.06	(0.32, 0.60)	70
[Tb ₂ (4,4'-oba) ₃ (H ₂ O) ₆ ·3H ₂ O] _∞	305	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	72	0.85	(0.33, 0.59)	88*
[Tb(Hhtm)(H ₂ O) ₂] _∞	380	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	67	0.4	-	91
[Tb ₂ (4,4'-oba) ₃ (H ₂ O) _{5.5} ·0.5H ₂ O] _∞	305	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	66	0.79	(0.35, 0.56)	88*
[Tb(fpht)(Hfpht)(phen)(H ₂ O)] _∞	379	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	60.3	1.04	-	82
[Tb(1,4-bdc) _{0.5} (3,4-pdc)(H ₂ O) ₂] _∞	295	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	53	0.90	-	92
[Tb(Hdpstc)(phen)(H ₂ O)·1.5H ₂ O] _∞	329	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	48.1	-	-	72
[Gd ₂ Tb ₂ (btec) ₃ (H ₂ O) ₁₂ ·20H ₂ O] _∞	306	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	47	1.02	-	87*
[Tb(cpbOH)(H ₂ O) ₂ ·(cpb)] _∞	303	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	46	0.84	(0.35, 0.57)	12*
[Tb ₂ (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	312	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	45.5	1.1	(0.34, 0.57)	46*
[Tb ₂ (mip) ₃ (H ₂ O) ₈ ·4H ₂ O] _∞	325	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	41.0	0.71	(0.32, 0.62)	89
[Tb(dbzi)(phen)(OH)] _∞	365	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	40.2	0.76	-	67
[Tb ₂ (OH) ₄ (1,4-bdc)(H ₂ O) ₂] _∞	307	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	36.3	0.70	-	56
[Tb ₂ (OH) ₄ (1,4-bdc)] _∞	301	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	35	0.73	-	56
[Tb ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ ·3H ₂ O] _∞	302	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	32.6	0.97	(0.34, 0.60)	93*
[Tb ₂ (aip) ₃ (H ₂ O) ₁₀ ·(aip)·4H ₂ O] _∞	365	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	32	0.47	(0.35, 0.56)	85,86*
[Tb ₄ (btec) ₃ (H ₂ O) ₁₂ ·20H ₂ O] _∞	306	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	31.1	0.92	(0.33, 0.59)	87*
[Tb ₂ (1,3-bdc) ₃ (H ₂ O) ₉ ·6H ₂ O] _∞	301	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	28	0.6	(0.35, 0.56)	84,86*

*Travaux de notre groupe

pc = pyridine-4-carboxylate ; 2,5-pdc = pyridine-2,5-dicarboxylate ; 4,4'-oba = 4,4'-oxydibenzoate ;
htm = 2-hydroxybenzene-1,3,5-tricarboxylate ; fpht = 3-fluorobenzene-1,2-dicarboxylate ;
phen = 1,10-phenanthroline ; 1,4-bdc = benzene-1,4-dicarboxylate ;
3,4-pdc = pyridine-3,4-dicarboxylate ; dpstc = 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylate ;
btec = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate ; cpb = 1,4-carboxybenzeneboronate ;
mip = 5-methoxyisophthalate ; dbzi = 4,6-dibenzoylisophthalate ;
dcpa = 4,5-dichlorobenzene-1,2-dicarboxylate ; aip = 5-aminobenzene-1,3-dicarboxylate ;
1,3-bdc = benzene-1,3-dicarboxylate.

Tableau 2.H : Polymères de coordination à base de Sm³⁺ à rendements quantiques élevés.

Composé	λ_{exc} (nm)	Transitions observées en émission	Q_{TR}^{Lig} (%)	τ_{obs} (μ s)	Coordonnées CIE (x,y) ou couleurs	Réf
[Sm(bpda) ₂ (H ₂ O)·H ₂ O] _∞	320	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	21.4	847	-	94
[Sm(bcpba)(H ₂ O)] _∞	259	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-9/2} ⁴ G _{5/2} → ⁶ F _{1/2-11/2}	17	3.9 12.2	-	95
[Sm(dbzi)(phen)(OH)] _∞	290	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	5.3	49.2	-	67
[Sm(dpdc) _{1.5} (iphen)(H ₂ O)] _∞	330	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-9/2} ligand	1.8	6.7 10.6	(0.33, 0.34)	96
[Sm(tpia)(H ₂ O) ₃ ·5.5H ₂ O] _∞	340	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2} ligand	1.8	2.2	(0.33, 0.31)	97
[Sm(3,4'-oba)(phen)(ox) _{0.5}] _∞	340	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-9/2} ligand	1.8	16.5	(0.27, 0.29)	71
[Sm(tfta) _{1.5} (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O] _∞	364	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2} ligand	0.7	1.31 5.52	(0.33, 0.33)	98
[Sm(2,3-pdc)(2,3-Hpdc)(H ₂ O)] _∞	281	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-9/2}	0.6	190	Rose faible	99
[Sm ₄ (cbmp) ₂ (ox) ₆ (H ₂ O) ₄ ·2H ₃ O ⁺ ·7H ₂ O] _∞	365	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	0.4	7 16	Orange/rouge	74
[Sm(pqc)(Hpqc)(NO ₃) ₂] _∞	395	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2} ligand	0.4	-	-	100
[Gd _{1.5} Sm _{0.5} (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	312	-	0.3	7.7	-	46*
[Sm ₂ (1,3-bdc) ₃ (H ₂ O) ₉ ·6H ₂ O] _∞	300	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	0.3	7	(0.43, 0.22)	84,8 6*
[Sm(dcpp)(H ₂ O) ₄ ·2H ₂ O] _∞	300	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	0.3	52	(0.60, 0.39)	101
[Sm ₂ (aip) ₃ (H ₂ O) ₁₀ ·(aip)·4H ₂ O] _∞	365	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-9/2}	0.2	11	(0.44, 0.25)	85,8 6*
[Sm ₂ (mip) ₃ (H ₂ O) ₈ ·4H ₂ O] _∞	325	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	0.2	< 10	(0.43, 0.26)	89*
[Sm ₂ (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	312	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{5/2-11/2}	0.1	2.1	(0.43, 0.23)	46*

*Travaux de notre groupe

bpda = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate ;

bcpda = 3,5-bi(4-carboxy-phenoxy)-benzoate ;

dbzi = 4,6-dibenzoylisophthalate ; phen = 1,10-phenanthroline ;

dpdc = diphenyl-2,2'-dicarboxylate ;

iphen = 1H-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline ;

tpia = 5-[4-(2H-tetrazol-5-yl)phenoxy]benzene-1,3-dicarboxylate ;

3,4'-oba = 3,4'-oxydibenzoate ;

ox = oxalate ; tfta = tetrafluoroterephthalate ;

2,3-pdc = pyridine-2,3-dicarboxylate ;

cbmp = 6-(2-benzimidazolyl)pyridine-2-carboxylate ;

pqc = 2-phenyl-4-quinolinecarboxylate ;

1,4-bdc = benzene-1,4-dicarboxylate ;

1,3-bdc = benzene-1,3-dicarboxylate ;

dcpp = 3-(2,4-dicarboxylatephenyl)pyridine-2-carboxylate ;

aip = 5-aminobenzene-1,3-dicarboxylate ;

mip = 5-methoxybenzene-1,3-dicarboxylate.

Tableau 2.I : Polymères de coordination à base de Dy³⁺ à rendement quantique élevé présents dans la littérature.

Composé	λ_{exc} (nm)	Transitions observées en émission	Q_{TR}^{Lig} (%)	τ_{obs} (μ s)	Coordonnées CIE (x,y) ou couleurs observées	Réf
[Dy(3,4'-oba)(phen)(ox) _{0.5}] _∞	348	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-13/2} ligand	11.8	4.8	-	71
[Dy ₃ (2,4-pdc) ₄ (HO)(H ₂ O) ₂ ·6H ₂ O] _∞	299	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-13/2}	10.3	0.003	Bleu clair	102
[Dy ₃ (tfbdc) ₄ (tfba)(phen) ₃ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O] _∞	342	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-13/2}	7.8	24.7	Jaune	103
[Dy(dbzi)(phen)(OH)] _∞	365	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	2	10.4	-	67
[Gd _{1.5} Dy _{0.5} (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	312	-	1.1	5.7	-	46*
[Dy(dbzt) _{1.5} (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O] _∞	290	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	0.9	1.3	-	67
[Dy(tfta) _{1.5} (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O] _∞	366	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-13/2} ligand	0.9	1.61 5.52	(0.23, 0.28)	98
[Dy ₂ (1,3-bdc) ₃ (H ₂ O) ₉ ·6H ₂ O] _∞	301	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	0.8	230	(0.37, 0.26)	84,86 *
[Dy ₂ (mip) ₃ (H ₂ O) ₈ ·4H ₂ O] _∞	325	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-11/2}	0.7	< 10	(0.37, 0.39)	89*
[Dy ₂ (aip) ₃ (H ₂ O) ₁₀ ·(aip)·4H ₂ O] _∞	365	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	0.6	5	(0.33, 0.34)	85,86 *
[Dy ₂ (hip) ₂ (H ₂ O) ₁₀ (hip)·4H ₂ O] _∞	343	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	0.3	7	-	104*
[Dy ₂ (1,4-bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] _∞	312	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	0.3	1.1	(0.35, 0.32)	46*
[Dy ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ ·3H ₂ O] _∞	302	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2-9/2}	0.2	< 20	-	93*

*Travaux de notre groupe

3,4'-oba = 3,4'-oxydibenzoate ;	phen = 1,10-phenanthroline ;	ox = oxalate ;
2,4-pdc = pyridine-2,4-dicarboxylate ;	tfbdc = 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalate ;	
tfba = 2,3,5,6-tetrafluorobenzene-1,4-dicarboxylate ;	dbzi = 4,6-dibenzoylisophthalate ;	
1,4-bdc = benzene-1,4-dicarboxylate ;	dbzyt = 2,5-dibenzoylterephthalate ;	tfta = tetrafluoroterephthalate ;
1,3-bdc = benzene-1,3-dicarboxylate ;	mip = 5-methoxybenzene-1,3-dicarboxylate ;	
aip = 5-aminobenzene-1,3-dicarboxylate ;	hip = 5-hydroxybenzene-1,3-dicarboxylate ;	
dcpa = 4,5-dichlorobenzene-1,2-dicarboxylate.		

Les rendements quantiques peuvent atteindre des gammes de 35-65% et 60-90% pour les polymères de coordination respectivement à base d'Eu³⁺ et de Tb³⁺. Les rendements quantiques les plus élevés pour les composés à base de Sm³⁺ et de Dy³⁺ se situent dans la gamme 10-22%. Aucun composé ne présente d'excellentes propriétés de luminescence pour tous les ions TR³⁺ en raison des écarts énergétiques entre les états excités du ligand et des ions TR³⁺. Il est aussi intéressant de noter que les rendements quantiques des polymères de coordination à base des autres ions émettant dans le domaine du visible ainsi que ceux émettant dans le domaine de l'infrarouge sont globalement faibles (< 1 %) en raison des désexcitations vibrationnelles². Par ailleurs, il est difficile de définir les composés présentant l'intensité lumineuse la plus élevée du fait du manque d'informations sur les coefficients d'absorptivité molaire dans la littérature.

A notre connaissance, le polymère de coordination présentant le plus grand rendement quantique (63.2%) pour les polymères de coordination à base d'ions Eu^{3+} est composé d'un mélange des ligands isophtalate, oxalate et 1,10-phénanthroline⁶⁵. Les ligands participent à la coordination avec le centre métallique par leurs atomes d'oxygène (oxalate et isophtalate) et d'azote (phénanthroline) (Figure 2.16). Le spectre d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) du composé $[\text{Eu}_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{phen})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ présente une bande large centrée à 350 nm, ce qui démontre un effet d'antenne efficace (Figure 2.16). Sous une excitation à 350 nm, le spectre d'émission (Figure 2.16) montre les transitions caractéristiques de l'ion Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$. Par ailleurs, le temps de vie observé est de 0.33 ms. Les auteurs n'ont pas donné plus d'explications sur les excellentes propriétés de luminescence. Nous suggérons qu'elles résultent :

- Du ligand oxalate dépourvu des vibreurs C-H et O-H de haute fréquence² ;
- Du ligand 1,10-phénanthroline qui :
 - o permet une bonne absorption du rayonnement en raison de son coefficient d'absorption molaire élevé ($\epsilon \approx 33\,900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)⁸⁰,
 - o améliore l'efficacité du transfert d'énergie par un état triplet de basse énergie ($\approx 19\,000 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰³,
 - o rend la structure rigide⁵⁰ ;
- Du faible nombre de molécules d'eau de coordination qui diminue le *quenching* vibrationnel par la diminution du nombre de vibreurs O-H proches de la sphère de coordination⁵⁰.

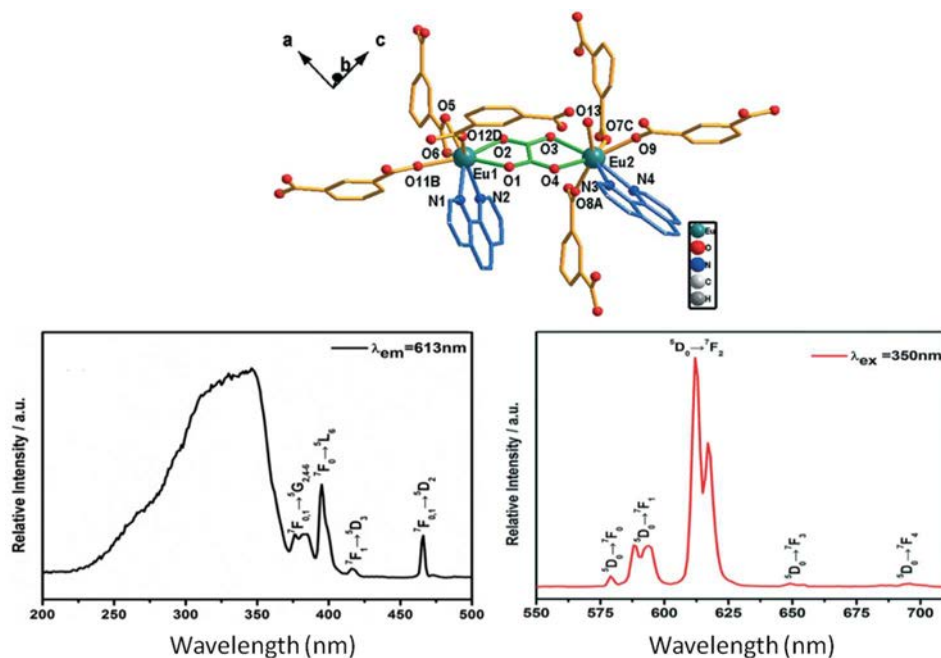


Figure 2.16 : Vue en projection de l'unité asymétrique (en haut), spectre d'excitation à l'état solide et à température ambiante (en bas à gauche) et spectre d'émission à l'état solide et à température ambiante (en bas à droite) du composé $[\text{Eu}_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{phen})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.⁶⁵

Lahoud & *al.*⁶⁸ ont publié le composé $[\text{Eu}_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (btec : benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate) qui présente un rendement quantique élevé de 48 %.

Le spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 613.8 \text{ nm}$) du composé présente une bande large d'excitation des transitions électroniques du ligand (Figure 2.17). Le spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 317 \text{ nm}$) montre les bandes fines attribuées aux transitions caractéristiques de l'ion Eu^{3+} (Figure 2.17). Les excellentes propriétés de luminescence de ce composé peuvent être expliquées par :

- le faible nombre de molécules d'eau présentes au sein de la structure cristalline ;
- la présence de liaisons Eu-O-Eu dans le plan moléculaire qui permet un transfert efficace des effets électroniques¹⁰⁵ ainsi qu'une structure robuste (Figure 2.17).

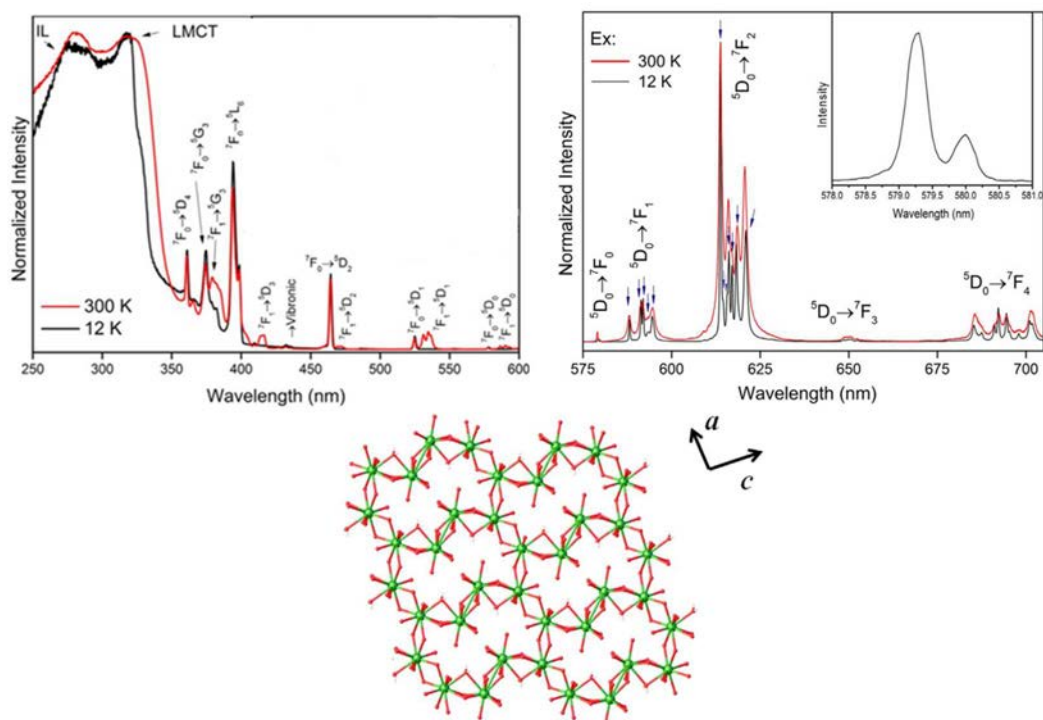


Figure 2.17 : Spectre d'excitation (en haut à gauche) et spectre d'émission (en haut à droite) à l'état solide et à température ambiante (en rouge), vue en projection d'un plan moléculaire (en bas), du composé $[\text{Eu}_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.⁶⁵

Les composés à base de téréphtalate de formule chimique générale $[\text{TR}_2(1,4\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_{\infty}$ ont fait l'objet d'études optiques approfondies^{46,106}. Sous excitation du ligand à 312 nm, les spectres d'émission des composés $[\text{TR}_2(1,4\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_{\infty}$ (TR = Tb, Eu, Dy et Sm) présentent les transitions caractéristiques des ions associés. Les rendements quantiques associés aux composés à base d'ions Tb^{3+} et d' Eu^{3+} sont respectivement de 45.5(45)% et 13.9(14) %⁴⁶. Les valeurs élevées des rendements quantiques sont corrélées à :

- une absorption relativement bonne ($\epsilon_{312 \text{ nm}} = 4500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;
- un excellent transfert d'énergie du ligand vers le métal ($\eta_{sens} = 83 \%$ pour $[\text{Eu}_2(1,4\text{-bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_{\infty}$) par des niveaux d'énergie optimisés des états singulets et triplets excités du ligand (Figure 2.18).

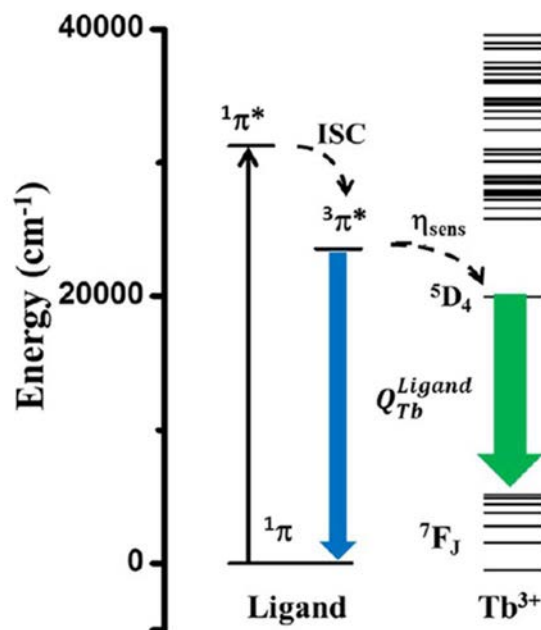


Figure 2.18 : Représentation schématique du diagramme d'énergie partiel du composé $[Tb_2(1,4-bdc)_3(H_2O)_4]_\infty$.

D'autre part, Haquin & *al.*⁴⁶ ont démontré que la dilution d'un ion émetteur par un ion optiquement inactif (Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+}) augmente fortement les propriétés de luminescence par la réduction du *quenching* de concentration intermétallique^{69,107}. Il est admis que cette stratégie est efficace lorsque la distance entre deux ions émetteurs est inférieure à 10 \AA ⁴⁹. Dans la structure cristalline $[TR_2(1,4-bdc)_3(H_2O)_4]_\infty$, les distances moyennes⁶ entre deux ions TR^{3+} sont de 8.3 \AA (Figure 2.19), ce qui suffit à obtenir un *quenching* efficace. A titre d'exemple, la luminance du composé hétéro-nucléaire $[Eu_{1.6}Gd_{0.4}(bdc)_3(H_2O)_4]_\infty$ est 30 % plus élevée que celle du composé $[Eu_2(bdc)_3(H_2O)_4]_\infty$ (Figure 2.19).

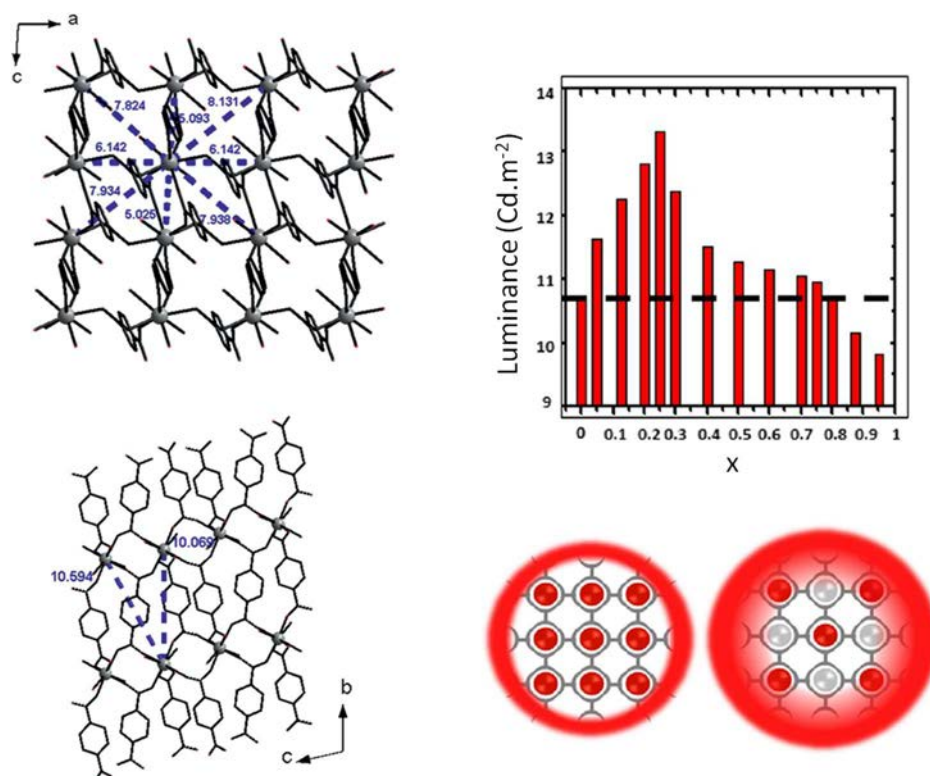


Figure 2.19 : Vue en projection des distances entre les ions TR^{3+} adjacents selon l'axe b (en haut à gauche) et l'axe a (en bas à gauche), luminance versus x sous excitation à 312 nm de la série de composés $[Eu_{2-2x}Gd_{2x}(bdc)_3(H_2O)_4]_{\infty}$ (en haut à droite) et représentation schématique de l'effet de dilution (en bas à droite)⁶.

Feng & al.¹⁰³ ont récemment publié des composés de formule générale $[Ln_3(tfbdc)_4(tfba)(phen)_3(H_2O)_2 \cdot H_2O]_{\infty}$ à base de 1,10-phénanthroline et de ligands substitués par des éléments fluorés (2,3,5,6-tétrafluorotéréphthalate et 2,3,5,6-tétrafluorobenzène-1,4-dicarboxylate). Le composé à base de Dy^{3+} présente notamment un rendement quantique élevé (7.82%) et un temps de vie relativement long (24.7 μs). Ce composé montre un effet d'antenne efficace et une excellente résolution du spectre d'émission du composé à base de l'ion Dy^{3+} (Figure 2.20). Les auteurs ont expliqué ces excellentes propriétés de luminescence par :

- un transfert d'énergie efficace du ligand vers le métal par l'état triplet optimisé des ligands substitués par des éléments fluorés ;
- la réduction des désexcitations vibrationnelles par la présence de liaisons C-F de basse énergie (1200 cm^{-1}) proche de la sphère de coordination ;
- la rigidité de la structure cristalline 1D (Figure 2.20) apportée par le ligand 1,10-phénanthroline.

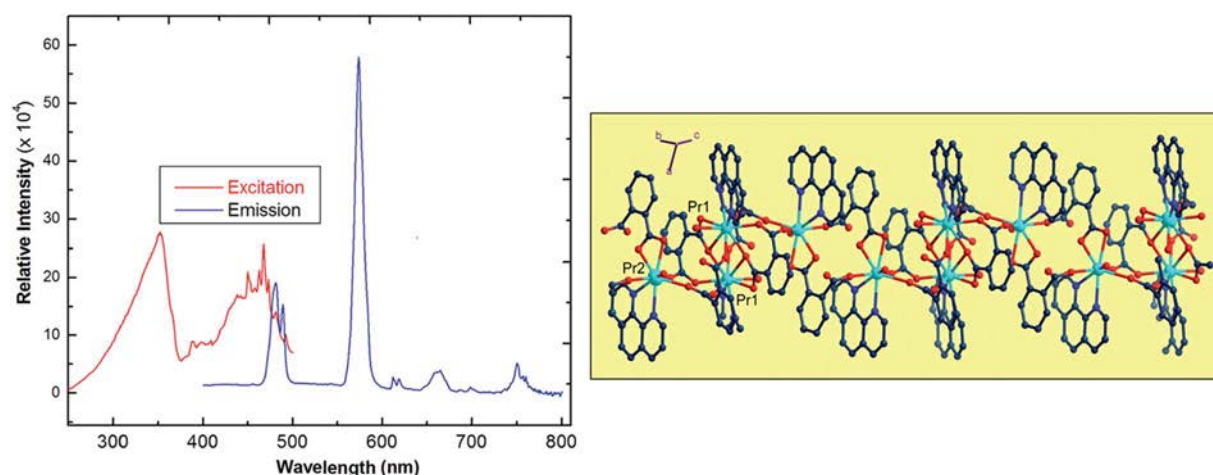


Figure 2.20 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 576 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 342 \text{ nm}$) (à gauche) et vue en projection d'une chaîne monodimensionnelle (à droite) du composé $[Dy_3(tfbdc)_4(tfba)(phen)_3(H_2O)_2 \cdot H_2O]_{\infty}$.¹⁰³

Les excellentes propriétés optiques de composés à base de ligands possédant des éléments halogénés ont aussi été démontrées par Cha & *al.*⁸². Le composé $[Tb(fpht)(Hfpht)(phen)(H_2O)]_{\infty}$ (fpht = 3-fluorophtalate) présente un rendement quantique élevé (60.29%) ainsi qu'un long temps de vie (1.041 ms). Le spectre d'excitation (Figure 2.21) prouve un effet d'antenne efficace par une bande large, attribué aux transitions électroniques du ligand. Le spectre d'émission (Figure 2.21) présente les transitions caractéristiques de l'ion Tb^{3+} . Les auteurs attribuent aussi les excellentes propriétés de luminescence à la réduction des désexcitations vibrationnelles par la présence des vibreurs de basse fréquence C-F.

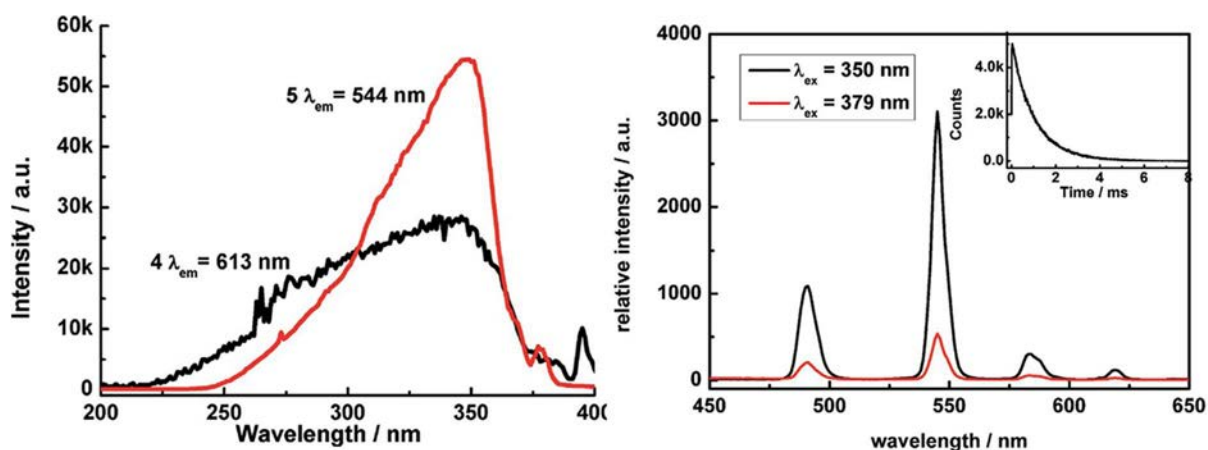


Figure 2.21 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$) (en rouge à gauche) et d'émission ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) (en noir à droite) du composé $[Tb(fpht)(Hfpht)(phen)(H_2O)]_{\infty}$.¹⁰³

Ce chapitre a permis d'aborder les principes essentiels de la luminescence des polymères de coordination à base de terres rares. L'étude bibliographique recense environ 100 composés sous revues présentant des propriétés de luminescence intéressantes pour les ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} et Dy^{3+} . Les résultats de cette étude nous ont conduit à étudier plus en détails les polymères de coordination à base de ligands substitués par des éléments halogénés.

Références

- (1) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 1165.
- (2) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 189.
- (3) Wang, Z.; Yang, Y.; Cui, Y.; Wang, Z.; Qian, G. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *510*, L5.
- (4) Xu, Y.-Y.; Chen, P.; Gao, T.; Li, H.-F.; Yan, P.-F. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 964.
- (5) Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 7494.
- (6) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 844.
- (7) White, K. A.; Chengelis, D. A.; Gogick, K. A.; Stehman, J.; Rosi, N. L.; Petoud, S. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 18069.
- (8) Janiak, C. *Dalton transactions* **2003**, 2781.
- (9) Cui, Y.; Zhang, J.; He, H.; Qian, G. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 5740.
- (10) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1126.
- (11) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9232.
- (12) Fan, X.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Pollès, L. L.; Calvez, G.; Bernot, K.; Yi, X.; Huang, G.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2015**, *54*, 5534.
- (13) Kerbellec, N.; Daiguebonne, C.; Bernot, K.; Guillou, O.; Le Guillou, X. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *451*, 377.
- (14) Férey, G. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191.
- (15) Batten Stuart, R.; Champness Neil, R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1715.
- (16) Liu, Y.; Tu, D.; Zhu, H.; Chen, X. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 6924.
- (17) Klinger, J. M. *The Extractive Industries and Society* **2015**, *2*, 572.
- (18) Haxel, G. *Rare earth elements: critical resources for high technology* **2002**, US Department of the Interior, US Geological Survey, 87, 1-5
- (19) Buissette, V.; Mercier, T. L. *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie* **2019**, base documentaire : TIB319DUO, 1.
- (20) Lucas, J.; Davenport, W. G.; Lucas, P.; Le Mercier, T.; Rollat, A. *Rare earths : science, technology, production and use*; Elsevier, **2014**.
- (21) Bru, K. ; Christmann, P. ; Labbé, J.F. ; Lefebvre, G. *Panorama 2014 Du Marché Des Terres Rares* **2014**, Rapport Public, BRGM/RP-65330-FR, 194
- (22) U.S. Geological Survey *Mineral Commodity Summaries. Rare Earths* **2020**
- (23) Haque, N.; Hughes, A.; Lim, S.; Vernon, C. *Resources* **2014**, *3*, 614.
- (24) Eggert, R.; Wadia, C.; Anderson, C.; Bauer, D.; Fields, F.; Meinert, L.; Taylor, P. *Annual Review of Environment and Resources* **2016**, *41*, 199.
- (25) Charles, N.; Tuduri, J.; Guyonnet, D.; Melleton, J.; Pourret, O. *Rare Earth Elements in Europe and Greenland: A geological potential? An overview* **2013**.
- (26) Takaya, Y.; Yasukawa, K.; Kawasaki, T.; Fujinaga, K.; Ohta, J.; Usui, Y.; Nakamura, K.; Kimura, J.-I.; Chang, Q.; Hamada, M.; Dodbiba, G.; Nozaki, T.; Iijima, K.; Morisawa, T.; Kuwahara, T.; Ishida, Y.; Ichimura, T.; Kitazume, M.; Fujita, T.; Kato, Y. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 5763.
- (27) McLellan, B. C.; Corder, G. D.; Ali, S. H. *Minerals* **2013**, *3*, 304.
- (28) Wang, J.; Guo, M.; Liu, M.; Wei, X. *Resources Policy* **2020**, *65*, 101569.
- (29) Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Pontikes, Y. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *99*, 17.

- (30) *Rare Earths : Outlook to 2029, 19th Edition*, Roskill, 2019.
- (31) Freeman, A. J.; Watson, R. E. *Physical Review* **1962**, *127*, 2058.
- (32) Pearson, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533.
- (33) Bünzli, J.-C. G.; Chauvin, A.-S.; Kim, H. K.; Deiters, E.; Eliseeva, S. V. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2623.
- (34) Janiak, C.; Vieth, J. K. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2366.
- (35) Hasegawa, Y.; Nakanishi, T. *RSC Advances* **2015**, *5*, 338.
- (36) Janicki, R.; Mondry, A.; Starynowicz, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *340*, 98.
- (37) Guillou, O. *Cours M2 : Chimie Inorganique Moléculaire*, Université de Rennes 1, 2014.
- (38) Janiak, C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3885.
- (39) Bünzli, J.-C. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *293-294*, 19.
- (40) Bünzli, J.-C. G. *Inorganica Chimica Acta* **1987**, *139*, 219.
- (41) Binnemans, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *295*, 1.
- (42) Bünzli, J.-C. G. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2729.
- (43) 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>
- (44) Weissman, S. I. *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 214.
- (45) Feng, J.; Zhang, H. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 387.
- (46) Haquin, V.; Etienne, M.; Daguebonne, C.; Freslon, S.; Calvez, G.; Bernot, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Mitchell, M. R.; Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. V.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3464.
- (47) Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836.
- (48) Liu, J.-Q.; Luo, Z.-D.; Pan, Y.; Kumar Singh, A.; Trivedi, M.; Kumar, A. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *406*, 213145.
- (49) Piguet, C.; Bünzli, J. C. G.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G.; Williams, A. F. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8197.
- (50) Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. *Basics of Lanthanide Photophysics. In Lanthanide Luminescence*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- (51) Förster, T. *Discussions of the Faraday Society* **1959**, *27*, 7.
- (52) Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 4283.
- (53) Werts, M. H. V.; Jukes, R. T. F.; Verhoeven, J. W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 1542.
- (54) Steemers, F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; van der Tol, E. B.; Verhoeven, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9408.
- (55) Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. *Journal of Luminescence* **1997**, *75*, 149.
- (56) Einkauf, J. D.; Clark, J. M.; Paulive, A.; Tanner, G. P.; de Lill, D. T. *Inorganic chemistry* **2017**, *56*, 5544.
- (57) Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 334.
- (58) Wong, K.-L.; Bünzli, J.-C. G.; Tanner, P. A. *Journal of Luminescence* **2020**, *224*, 117256.
- (59) Lustig, W. P.; Li, J. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *373*, 116.
- (60) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1330.

- (61) de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 230.
- (62) Pålsson, L.-O.; Monkman, A. P. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 757.
- (63) Zeng, C.-H.; Wang, J.-L.; Yang, Y.-Y.; Chu, T.-S.; Zhong, S.-L.; Ng, S. W.; Wong, W.-T. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2235.
- (64) Wang, Y.; Xue, Z.; Sun, Z.; Tan, C.; Wen, Y.; Hu, S.; Zhu, Q.; Sheng, T.; Wu, X. *Dalton transactions* **2015**, *44*, 2217.
- (65) Huo, R.; Li, X.; Ma, D. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3838.
- (66) Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Jordá, J. L.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6476.
- (67) Luo, Y.-H.; Yue, F.-X.; Yu, X.-Y.; Chen, X.; Zhang, H. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6340.
- (68) Lahoud, M. G.; Frem, R. C. G.; Marques, L. F.; Arroyos, G.; Brandão, P.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D. *Journal of Solid State Chemistry* **2017**, *253*, 176.
- (69) Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Atienzar, P.; Jordá, J. L.; García, H.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1080.
- (70) Silva, P.; Ananias, D.; Bruno, S. M.; Valente, A. A.; Carlos, L. D.; Rocha, J.; Almeida Paz, F. A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 5576.
- (71) Luo, L.-L.; Qu, X.-L.; Li, Z.; Li, X.; Sun, H.-L. *Dalton transactions* **2018**, *47*, 925.
- (72) Li, C.-T.; Zhao, Y.-F.; Hu, H.-M.; Zhao, H.; Wang, X.; Xue, G. *Dalton transactions* **2016**, *45*, 15436.
- (73) Einkauf, J. D.; Kelley, T. T.; Chan, B. C.; de Lill, D. T. *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 7920.
- (74) Liu, T.-F.; Zhang, W.; Sun, W.-H.; Cao, R. *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 5242.
- (75) Zhang, S.; Yang, Y.; Xia, Z.-Q.; Liu, X.-Y.; Yang, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.-P.; Gao, S.-L. *Inorganic chemistry* **2014**, *53*, 10952.
- (76) Xu, C.; Huang, H.; Ma, J.; Liu, W.; Chen, C.; Huang, X.; Yang, L.; Pan, F.-X.; Liu, W. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 15306.
- (77) Cepeda, J.; Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; García, J. Á.; Lanchas, M.; Luque, A. *Dalton transactions* **2015**, *44*, 6972.
- (78) Zhou, X.; Wang, H.; Jiang, S.; Xiang, G.; Tang, X.; Luo, X.; Li, L.; Zhou, X. *Inorganic chemistry* **2019**, *58*, 3780.
- (79) Cui, Y.; Zou, W.; Song, R.; Yu, J.; Zhang, W.; Yang, Y.; Qian, G. *Chemical communications* **2014**, *50*, 719.
- (80) Ma, X.; Li, X.; Cha, Y.-E.; Jin, L.-P. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 5227.
- (81) Soares-Santos, P. C. R.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Rocha, J.; Carlos, L. D.; Nogueira, H. I. S. *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 3428.
- (82) Cha, Y.-E.; Li, X.; Ma, D.; Huo, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 2969.
- (83) Gai, Y.; Jiang, F.; Chen, L.; Wu, M.; Su, K.; Pan, J.; Wan, X.; Hong, M. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 1010.
- (84) Daiguebonne, C.; Kerbellec, N.; Gérault, Y.; Guillou, O. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *451*, 372.
- (85) Luo, Y.; Calvez, G.; Freslon, S.; Bernot, K.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 3705.
- (86) Freslon, S.; Luo, Y.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Bernot, K.; Michel, V.; Fan, X. *Inorganic chemistry* **2014**, *53*, 1217.

- (87) Freslon, S.; Luo, Y.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 794.
- (88) Luo, Y.; Zheng, Y.; Calvez, G.; Freslon, S.; Bernot, K.; Daiguebonne, C.; Roisnel, T.; Guillou, O. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 706.
- (89) Badiane, I.; Freslon, S.; Suffren, Y.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 1224.
- (90) Ma, L.; Evans, O. R.; Foxman, B. M.; Lin, W. *Inorganic chemistry* **1999**, *38*, 5837.
- (91) Liu, X.; Akerboom, S.; Askes, S. H. C.; Mutikainen, I.; Bouwman, E. *Inorganic Chemistry Communications* **2015**, *61*, 60.
- (92) Wang, H.; Niu, L.; Li, G.; Zhang, W.; Chen, X. *Journal of Molecular Structure* **2020**, 128081.
- (93) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 3399.
- (94) Li, R.-F.; Li, R.-H.; Liu, X.-F.; Chang, X.-H.; Feng, X. *RSC Advances* **2020**, *10*, 6192.
- (95) Wei, X.-H.; Yang, L.-Y.; Liao, S.-Y.; Zhang, M.; Tian, J.-L.; Du, P.-Y.; Gu, W.; Liu, X. *Dalton transactions* **2014**, *43*, 5793.
- (96) Zhang, Y.-H.; Li, X.; Song, S. *Chemical communications* **2013**, *49*, 10397.
- (97) Xiao, Y.; Wang, S.-H.; Zheng, F.-K.; Wu, M.-F.; Xu, J.; Liu, Z.-F.; Chen, J.; Li, R.; Guo, G.-C. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 721.
- (98) Han, Y.; Yan, P.; Sun, J.; An, G.; Yao, X.; Li, Y.; Li, G. *Dalton transactions* **2017**, *46*, 4642.
- (99) Ramirez, A. L.; Knope, K. E.; Kelley, T. T.; Greig, N. E.; Einkauf, J. D.; de Lill, D. T. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *392*, 46.
- (100) Xu, W.; Zhou, Y.; Huang, D.; Xiong, W.; Su, M.; Wang, K.; Han, S.; Hong, M. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 5420.
- (101) Liu, X.; Zhang, X.; Li, R.; Du, L.; Feng, X.; Ding, Y. *Dyes and Pigments* **2020**, *178*, 108347.
- (102) Chen, Y.; Huang, L.; Gao, R.; Chen, Y.; Huang, Z.; Zhang, W. *Journal of Cluster Science* **2019**.
- (103) Feng, X.; Shang, Y.; Zhang, H.; Li, R.; Wang, W.; Zhang, D.; Wang, L.; Li, Z. *RSC Advances* **2019**, *9*, 16328.
- (104) Fan, X.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Le Pollès, L.; Bernot, K.; Guillou, O. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 5510.
- (105) Huang, G.; Fernandez-Garcia, G.; Badiane, I.; Camarra, M.; Freslon, S.; Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Totti, F.; Cador, O.; Guizouarn, T.; Le Guennic, B.; Bernot, K. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 6983.
- (106) Kerbellec, N.; Kustaryono, D.; Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 2837.
- (107) Einkauf, J. D.; Rue, K. L.; Ten Hoeve, H. A.; de Lill, D. T. *Journal of Luminescence* **2018**, *197*, 412.

***Chapitre 3 : Bibliographie des
polymères de coordination à
base de ligands substitués par
des halogènes***

Le chapitre précédent a montré le potentiel des polymères de coordination à base d'ion de terres rares et de ligands substitués par des halogènes. Il est maintenant utile de s'intéresser aux composés déjà présents dans la littérature afin d'appréhender l'influence des halogènes sur les propriétés structurales et optiques de cette classe de matériaux. La liaison halogène est tout d'abord discutée dans le cadre de la chimie de coordination. Ensuite, les polymères de coordination à base de ligands substitués par des halogènes sont décrits sur la base de la littérature existante.

I. La liaison halogène

Avant de se focaliser sur l'étude bibliographique, il convient d'introduire la liaison halogène.¹⁻⁴ La liaison halogène (XB)⁵ est une interaction électrostatique directionnelle de type R-X...A qui implique un (des) halogène(s). Le couple R-X (X : fluor, chlore, brome, iode) est le couple donneur de la liaison halogène (accepteur de densité électronique) lié par une liaison covalente forte. La suite de ce chapitre est limitée aux structures constituées du couple donneur C-X (R = C). La base de Lewis A telle (anion, atome possédant au moins un doublet non liant ou un système π) est l'accepteur de la liaison halogène (donneur de densité électronique).

Dans la liaison halogène, la distance interatomique X...A tend à être moins élevée que la somme des rayons de Van der Waals des atomes en interaction. A l'opposé, la distance interatomique R-X de la liaison covalente a tendance à augmenter par rapport à une liaison où les atomes ne participent pas à une liaison halogène.

Une autre caractéristique de la liaison halogène est l'anisotropie de la densité électronique autour de l'atome d'halogène. En effet, la charge électronégative ($-\delta$) se concentre dans le plan équatorial alors que la déplétion de charge, électropositive ($+\delta$), se situe dans l'axe de la liaison C-X, appelée trou sigma. La densité électronique est alors représentée par un ellipsoïde autour de l'atome d'halogène. La force de la liaison halogène augmente avec :

- La diminution de l'électronégativité de l'halogène, c'est-à-dire suivant l'ordre $F < Cl < Br < I$;³
- l'activation de l'atome qui porte le caractère donneur de la liaison halogène par des groupes électroattracteurs comme des groupes fluorés aromatiques¹.

Trois types principaux d'interactions existent⁶ : les interactions halogène...O (ou N, S), les interactions halogène... π et les interactions halogène...halogène. Les interactions C-X...A (Figure 3.1) sont caractérisées par une forte linéarité ($\theta \approx 180^\circ$).

Les interactions halogène...halogène C-X...X'-C sont caractérisées par deux angles : θ_1 équivaut à l'angle C-X...X' et θ_2 correspond à l'angle C-X'...X. Sakurai *et al.*⁷ a classé ces interactions en deux types. Le **type I** (Figure 3.1), correspondant à une interaction symétrique où $\theta_1 = \theta_2$, est rencontré dans une structure cristalline compacte³. Le **type II** (Figure 3.1)

représente une interaction où $\theta_1 \approx 90^\circ$ et $\theta_2 \approx 180^\circ$. Il se produit par l'appariement entre la zone électrophile (trou sigma électropositif) d'un premier halogène et la zone nucléophile (plan équatorial électronégatif) d'un deuxième halogène⁸. Desiraju⁹ a suggéré une nouvelle classification où le type I correspond à $0^\circ \leq |\theta_1 - \theta_2| \leq 15^\circ$ et le type II correspond à $|\theta_1 - \theta_2| \geq 30^\circ$. Les interactions de quasi-type I/type II existent lorsque $15^\circ \leq |\theta_1 - \theta_2| \leq 30^\circ$. La liaison de type II devient plus obtuse quand la polarisabilité augmente⁶, c'est-à-dire que $|\theta_1 - \theta_2| = 45-50^\circ$ pour $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$, $|\theta_1 - \theta_2| = 55-60^\circ$ pour $\text{Br} \cdots \text{Br}$ et $|\theta_1 - \theta_2| = 65-70^\circ$ pour $\text{I} \cdots \text{I}$. De plus, la géométrie de type II est prédominante quand la distance est proche de la somme des rayons de Van der Waals⁶.

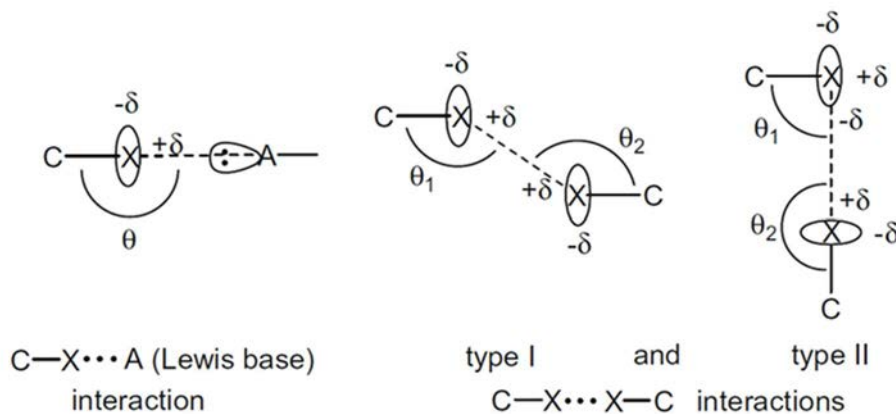


Figure 3.1 : Représentation des préférences géométriques des liaisons halogènes $\text{C}-\text{X} \cdots \text{A}$ (à gauche), $\text{C}-\text{X} \cdots \text{X}'-\text{C}$ de type I (au centre) et de type II (à droite).¹

Par comparaison avec la liaison hydrogène², la liaison halogène possède une énergie de même ordre de grandeurs ($10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ - $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cependant, la liaison halogène est plus directionnelle et modulable en raison des configurations d'interactions possibles et du choix des éléments du couple donneur¹⁰.

Dans le cadre de la chimie de coordination, la liaison halogène permet :

- Une meilleure stabilité structurale par la création d'un réseau d'interactions non covalentes ;
- Des structures diverses⁶ en raison du caractère directionnel et modulable ;
- Une diminution des désexcitations vibrationnelles en raison du mode de vibration faible de la liaison $\text{C}-\text{X}$ ($\approx 1\,200 \text{ cm}^{-1}$) comparé à la liaison $\text{C}-\text{H}$ ($\approx 2\,950 \text{ cm}^{-1}$)¹¹.

II. Etude bibliographique

Cette étude bibliographique se limite aux polymères de coordination à base d'ions de terres rares et de ligands benzène-poly-carboxylate substitués par des halogènes. Aussi disponibles dans la littérature, les polymères de coordination à base d'un ligand ayant un unique groupement carboxylate¹²⁻²², d'un mélange de ligands²³⁻³⁵, de molécules de solvant non aqueux³⁶⁻⁴⁶ ne seront pas traités. Les ligands étudiés sont présentés sur la Figure 3.2.

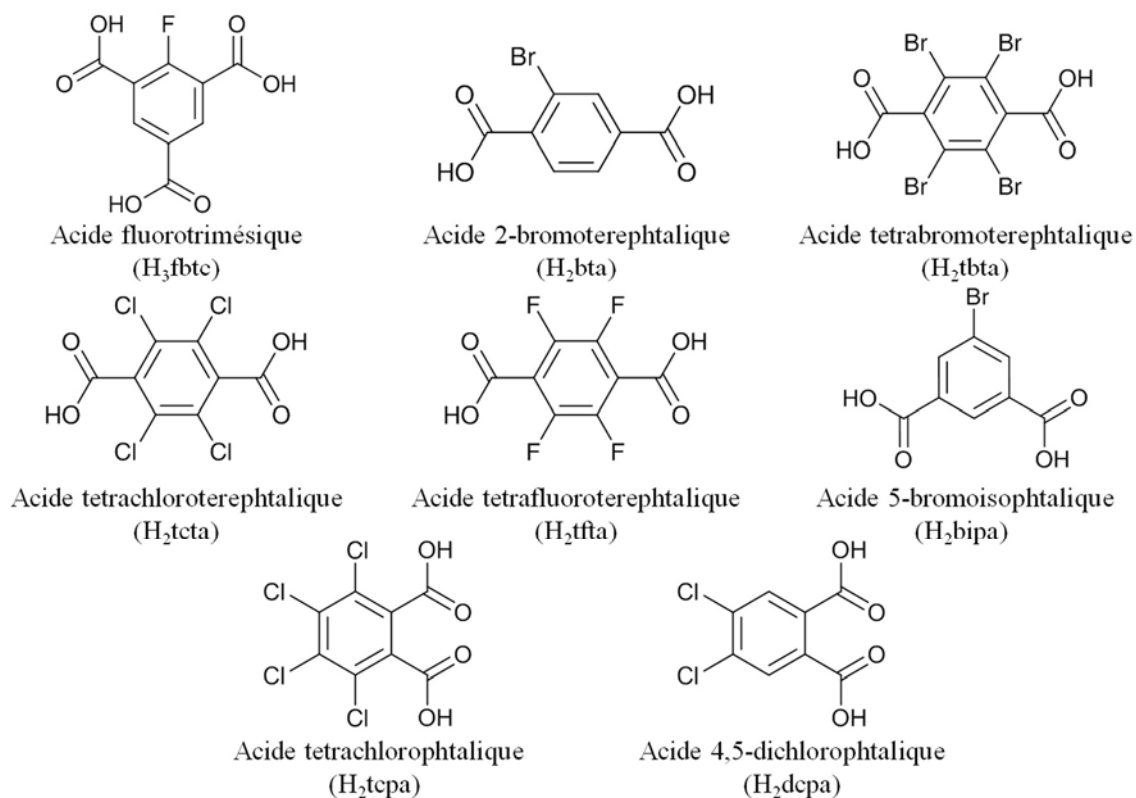


Figure 3.2 : Représentation schématique des ligands sous forme acide étudiés dans ce chapitre.

Chaque composé de formule générale $[\text{TR}_x(\text{L})_y(\text{H}_2\text{O})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (L = Ligand) fait l'objet d'une brève présentation et d'une description de la structure cristalline (unité asymétrique, distances entre les ions de terres rares, interactions C-X...X'-C). Les composés les plus intéressants font l'objet d'une discussion plus détaillée (propriétés de luminescence, stabilité thermique, stabilité chimique).

Il paraît utile de préciser :

- la projection des structures a été construite avec :
 - les atomes de carbone, d'oxygène, de terres rares et d'halogène qui sont respectivement représentés en noir, rouge, gris et vert ;
 - les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau de cristallisation qui ont été supprimés pour garder une structure lisible ;
 - les interactions halogène...halogène.

- les interactions halogène...halogène ont seulement été étudiées dans les publications de Smith *et al.*^{47,48} pour les polymères de coordination à base des ligands (tbta)²⁻ et (tfta)²⁻. Pour les autres composés, ces interactions ont été traitées dans le cadre de cette étude bibliographique.

II.A. [TR(fbtc)(H₂O)₆]_∞ (TR = La-Eu excepté Pm)

Six composés isostructuraux de formule chimique générale [TR(fbtc)(H₂O)₆]_∞ (TR = La-Eu excepté Pm) ont été obtenus par Kraukwurst *et al.*⁴⁹ par évaporation lente. Le composé [Eu(fbtc)(H₂O)₆]_∞ fait l'objet de la description structurale. L'unité asymétrique est constituée d'un ion Eu³⁺ coordonné par neuf atomes d'oxygène provenant de pinces carboxylates monodentes et pontantes de trois ligands (fbtc)³⁻ et de six molécules d'eau de coordination. La structure cristalline monodimensionnelle (Figure 3.3) peut être décrite sur la base de chaînes inorganiques ($d_{\text{TR-TR}} = 5.847 \text{ \AA}$). La plus courte distance entre deux ions TR³⁺ de deux chaînes adjacentes est de 7.076 Å. Les composés sont stabilisés par des liaisons hydrogène⁴⁹. Les distances F...F sont supérieures à la somme des rayons de Van der Waals (2,94 Å) et ne sont pas considérées comme des liaisons halogène.

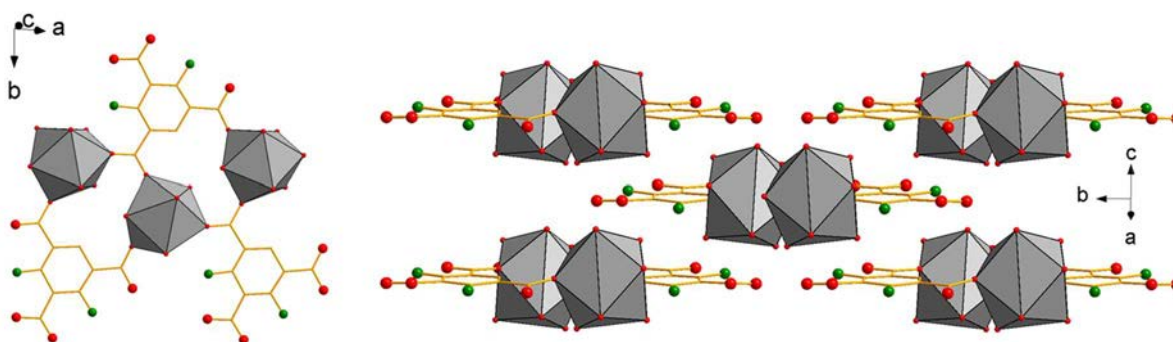


Figure 3.3 : Vue en projection de la chaîne inorganique (à gauche) et de la structure (à droite) de [Eu(fbtc)(H₂O)₆]_∞.

II.B. [TR(fbtc)(H₂O)₃·H₂O]_∞ (TR = Tb-Ho)

Dans la même étude⁴⁹, trois composés isostructuraux de formule chimique générale [TR(fbtc)(H₂O)₃·H₂O]_∞ (TR = Tb-Ho) ont été obtenus. L'unité asymétrique du composé [Tb(fbtc)(H₂O)₃·H₂O]_∞ est composée d'un ion Tb³⁺ indépendant coordonné par neuf atomes d'oxygène issus de trois pinces carboxylates chélatantes des ligands (fbtc)³⁻ et de trois molécules d'eau de coordination. La structure cristalline (Figure 3.4) peut être décrite par la juxtaposition de feuillets constitués de polyèdres TbO₉ ($d_{\text{Tb-Tb}} = 9.6-10.0 \text{ \AA}$) reliés par les ligands (fbtc)³⁻. La distance la plus courte entre deux ions Tb³⁺ de deux feuillets adjacents est de 6.0 Å. L'empilement cristallin est stabilisé par des liaisons hydrogène⁴⁹. Les distances F...F sont trop élevées pour les considérer comme des liaisons halogène.

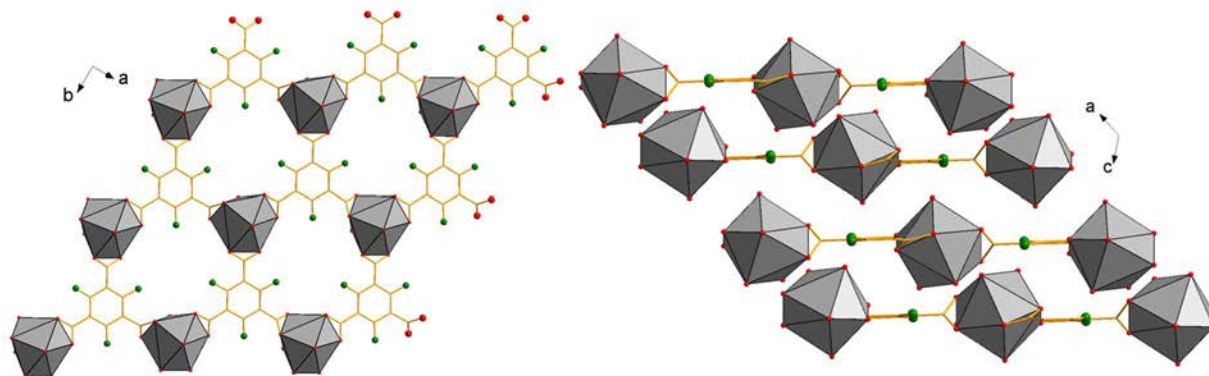


Figure 3.4 : Vue en projection selon c (à gauche) et b (à droite) de $[Tb(fbtc)(H_2O)_3 \cdot H_2O]_\infty$.

II.C. $[TR(fbtc)(H_2O)_5 \cdot 2H_2O]_\infty$ (TR = Er-Lu)

Krautwurst *et al.*⁴⁹ ont publié quatre composés isostructuraux de formule chimique générale $[TR(fbtc)(H_2O)_5 \cdot 2H_2O]_\infty$ (TR = Er-Lu). L'unité asymétrique du composé $[Er(fbtc)(H_2O)_5 \cdot 2H_2O]_\infty$ est constituée d'un ion Er^{3+} indépendant coordonné par huit atomes d'oxygène provenant des pinces carboxylates chélatantes et monodentes de deux ligands $(fbtc)^{2-}$ et de cinq molécules d'eau de coordination. La structure cristalline (Figure 3.5) peut être décrite par des chaînes monodimensionnelles constituées de polyèdres ErO_8 ($d_{Er-Er} = 9.478 \text{ \AA}$) reliés par des ligands $(fbtc)^{3-}$. La plus courte distance entre deux ions Er^{3+} inter-chaînes est de 7.376 \AA . L'empilement cristallin est stabilisé par des liaisons hydrogène et des interactions $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques⁴⁹. La structure cristalline montre des distances $F \cdots F$ trop élevées pour être considérées comme des liaisons halogène.

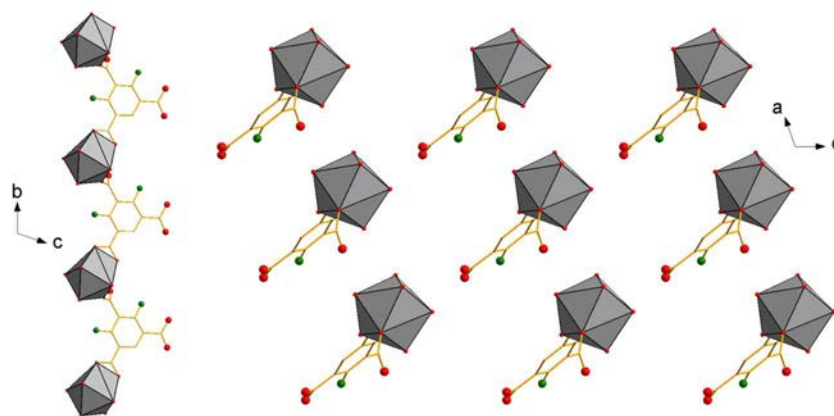


Figure 3.5 : Vue en projection selon a (à gauche) et selon b (à droite) de $[Er(fbtc)(H_2O)_5 \cdot 2H_2O]_\infty$.

II.D. $[TR_2(bta)_3(H_2O)_2]_\infty$ (TR = La, Pr)

Xu *et al.*⁵⁰ ont publié deux composés isostructuraux de formule chimique générale $[TR_2(bta)_3(H_2O)_2]_\infty$ (TR = La, Pr) synthétisés par voie hydrothermale. La structure cristalline du composé $[Pr_2(bta)_3(H_2O)_2]_\infty$ est décrite par la suite. L'unité asymétrique comprend un ion Pr^{3+} indépendant coordonné par neuf atomes d'oxygène issus de six ligands $(bta)^{2-}$ et d'une molécule d'eau de coordination. Le réseau moléculaire tridimensionnel (Figure 3.6) peut être décrit sur la base de chaînes inorganiques ($d_{Pr-Pr} = 4.33 \text{ \AA}$), reliées entre elles par des ligands

(bta)²⁻. La plus courte distance entre deux ions Pr³⁺ de deux chaînes adjacentes est de 10.2 Å. La structure cristalline est stabilisée par des interactions halogène...halogène (C6-Br1'...Br2-C11 : d_{Br...Br} = 3.649 Å; θ₁ = 94.53°; θ₂ = 99.27°; type I).

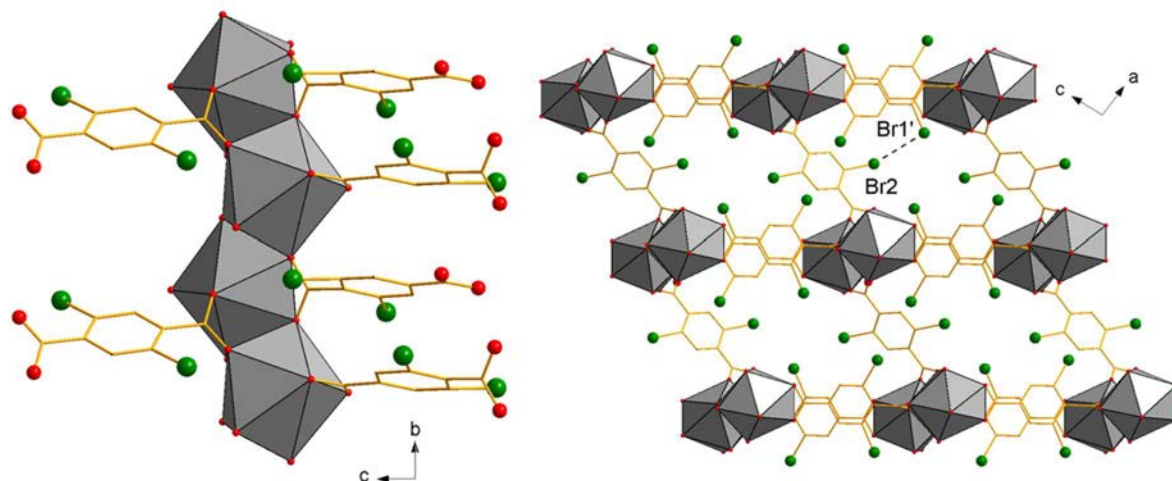


Figure 3.6 : Vue en projection selon a (à gauche) et selon b (à droite) de [Pr(bta)₃(H₂O)₂]_∞.

II.E. [TR₂(tbta)₃(H₂O)₈·2H₂O]_∞ (TR = La-Dy excepté Pm)

Les composés de formule chimique générale [TR₂(tbta)₃(H₂O)₈·2H₂O]_∞ ont été synthétisés pour la première fois par Wei *et al.*⁵¹ (TR = Nd) par reflux dans un mélange eau-éthanol, puis complétés par Smith *et al.*⁴⁷ (TR = La-Dy excepté Pm), en synthèse par évaporation lente. La description structurale a été réalisée sur le composé [Eu₂(tbta)₃(H₂O)₈·2H₂O]_∞. L'unité asymétrique contient un ion Eu³⁺ indépendant coordonné par huit atomes d'oxygène provenant de quatre ligands (tbta)²⁻ et de quatre molécules d'eau de coordination. La structure cristalline en feuillets (Figure 3.7) peut être décrite par des dimères inorganiques (d_{Eu-Eu} = 5.31 Å) connectés par des ligands (tbta)²⁻. La plus courte distance entre les ions Eu³⁺ de deux dimères adjacents est de 10.43 Å. Les interactions⁴⁷ Br...Br' stabilisent la structure cristalline à des niveaux intramoléculaires (C6-Br3...Br5-C11 : d_{Br3...Br5} = 3.423 Å ; θ₁ = 79.31° ; θ₂ = 172.05° ; type II) et intermoléculaires (C3-Br1...Br3-C6 : d_{Br...Br} = 3.425 Å ; θ₁ = 130.98° ; θ₂ = 127.44° ; type I, et C6-Br3...Br4-C7 : d_{Br...Br} = 3.605 Å ; θ₁ = 139.20° ; θ₂ = 109.25° ; quasi-type I/type II).

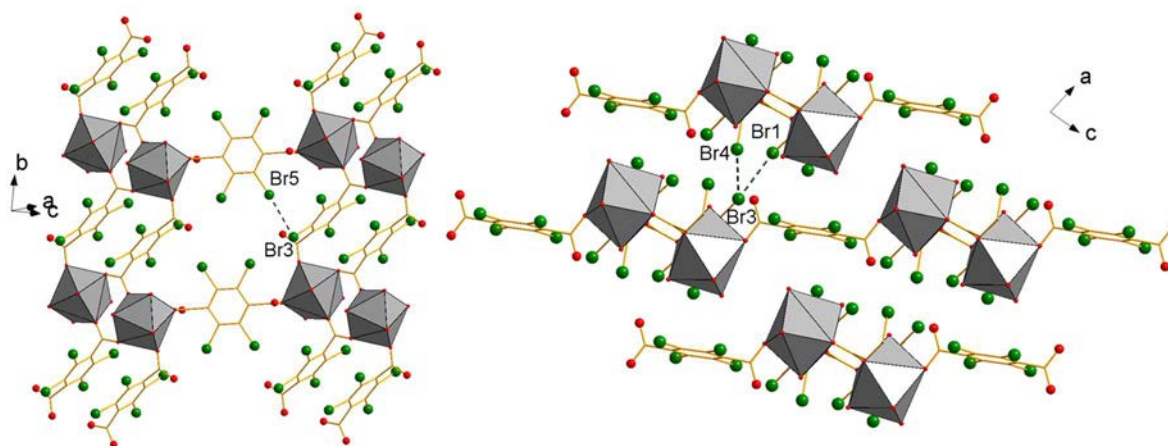


Figure 3.7 : Vue d'un feuillet en projection (à gauche) et vue de la structure en projection selon b (à droite) de $[\text{Eu}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

Les propriétés de luminescence ont été étudiées par Smith *et al.* sur les composés à base d' Eu^{3+} et de Tb^{3+} . Le composé à base d' Eu^{3+} (Figure 3.8 à gauche) présente un mécanisme d'effet d'antenne peu efficace en raison de la faible bande large autour de 305 nm. Le composé à base de Tb^{3+} (Figure 3.8 à droite) présente une bande large autour de 305 nm, ce qui indique la présence du mécanisme d'effet d'antenne. Le spectre d'émission, sous une excitation du ligand, montre les émissions caractéristiques des ions Tb^{3+} .⁴⁷

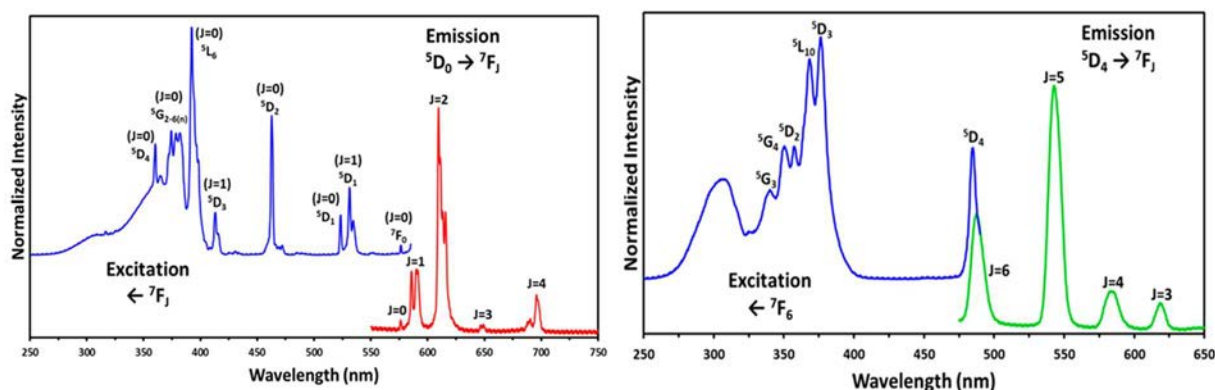


Figure 3.8 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) du composé $[\text{Eu}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (à gauche) et spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 541.5 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 305 \text{ nm}$) du composé $[\text{Tb}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (à droite). Les mesures ont été effectuées à l'état solide et à température ambiante⁴⁷.

Smith *et al.*⁴⁷ ont aussi étudié la dispersion du composé $[\text{Eu}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ dans divers solvants. Les auteurs ont observé que les solvants qui conduisent aux meilleures propriétés de luminescence en solution sont dans l'ordre : éthanol > méthanol > acétonitrile. La dispersion du composé dans l'eau présente une faible intensité de luminescence. Les propriétés thermiques du composé $[\text{Nd}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ montrent une perte de masse entre 100 et 150°C en raison de la perte des molécules d'eau de coordination et de cristallisation. Le ligand commence à se décomposer à partir de 400°C.

II.F. $[\text{TR}_4(\text{tbta})_6(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Ho–Lu)

Smith⁴⁷ a publié la famille de composés de formule chimique générale $[\text{TR}_4(\text{tbta})_6(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Ho–Lu). La structure cristalline du composé $[\text{Er}_4(\text{tbta})_6(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_\infty$ fait l'objet de la description structurale. L'unité asymétrique est composée de trois ions Er^{3+} indépendants. Er1 et Er2 sont coordonnés par six atomes d'oxygène issus des ligands $(\text{tbta})^{2-}$. Er3, encapsulé au sein des "pores" de la structure, est coordonné par des molécules d'eau de cristallisation. La structure cristalline tridimensionnelle (Figure 3.9) de type "nid d'abeilles" peut être décrite par des chaînes inorganiques ($d_{\text{Er-Er}} = 4.647 \text{ \AA}$) reliées entre elles par des ligands $(\text{tbta})^{2-}$. La plus courte distance entre deux ions Er^{3+} de deux chaînes adjacentes est de 10.7 \AA . Le réseau intramoléculaire est stabilisé par des liaisons halogène (C7-Br4 \cdots Br1-C3 : $d_{\text{Br}\cdots\text{Br}} = 3.615 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 174.045^\circ$; $\theta_2 = 122.49^\circ$; type II et C6-Br3 \cdots Br2-C4 : $d_{\text{Br}\cdots\text{Br}} = 3.675 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 130.16^\circ$; $\theta_2 = 89.50^\circ$; type II).

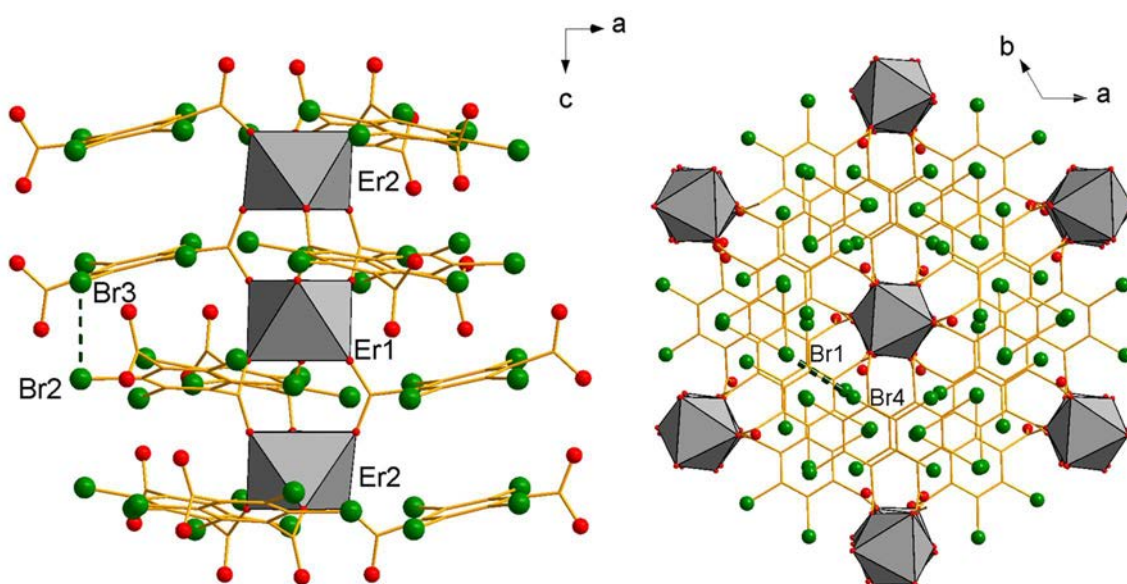


Figure 3.9 : Vue en projection selon b (à gauche) et selon c (à droite) de $[\text{Er}_4(\text{tbta})_6(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

II.G. $[\text{La}(\text{tcta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$

Le composé de formule chimique $[\text{La}(\text{tcta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ synthétisé par évaporation lente a été publié par Chen³⁷. L'unité asymétrique comprend un ion La^{3+} indépendant coordonné par neuf atomes d'oxygène provenant de cinq ligands $(\text{tcta})^{2-}$ et d'une molécule d'eau de coordination. Le réseau moléculaire tridimensionnel (Figure 3.10) peut être décrit par des chaînes inorganiques ($d_{\text{Pr-Pr}} = 4.51 \text{ \AA}$) reliées par des ligands $(\text{tcta})^{2-}$. Deux ions La^{3+} de deux plans adjacents sont séparés d'une distance supérieure à 10 \AA . La stabilité structurale est assurée par des interactions halogène \cdots halogène (C3-C11 \cdots C13-C7 : $d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}} = 3.416 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 134.95^\circ$; $\theta_2 = 126.89^\circ$; type II et C4-C12 \cdots C13-C7 : $d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}} = 3.521 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 107.61^\circ$; $\theta_2 = 118.23^\circ$; type I).

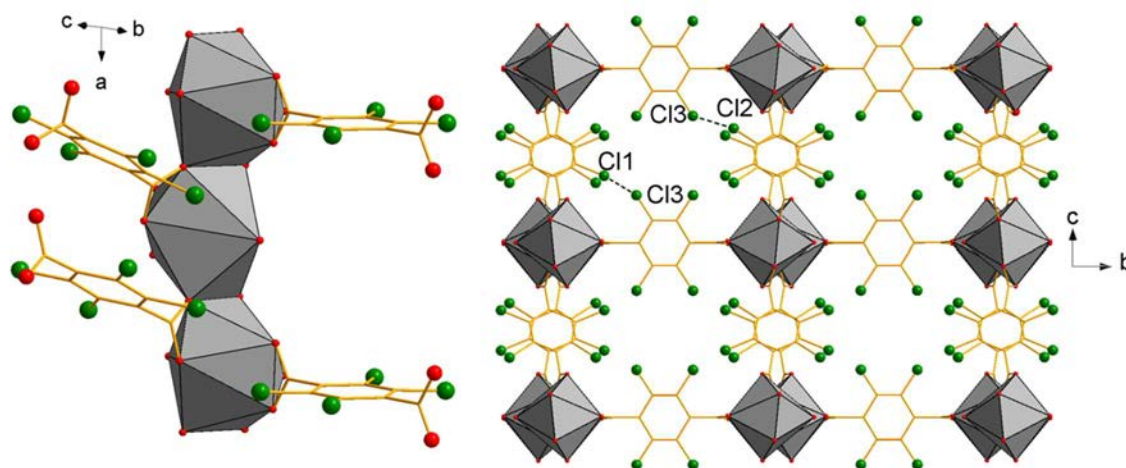


Figure 3.10 : Vue en projection de la chaîne inorganique (à gauche) et de la structure selon a (à droite) de $[La(tcta)_{1.5}(H_2O) \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

II.H. $[TR(tfta)_{1.5}(H_2O) \cdot 2H_2O]_{\infty}$ (TR = Pr, Nd)

Deux composés isostructuraux de formule chimique générale $[TR(tfta)_{1.5}(H_2O) \cdot 2H_2O]_{\infty}$ (TR = Pr, Nd) publiés par Han¹¹, ont été synthétisés par diffusion lente. Le composé $[Pr(tfta)_{1.5}(H_2O) \cdot 2H_2O]_{\infty}$ présente un ion Pr^{3+} indépendant coordonné par neuf atomes issus des pinces carboxylates pontantes et chélatantes des ligands $(tfta)^{2-}$ et d'une molécule d'eau de coordination. Le réseau moléculaire tridimensionnel possède de fortes ressemblances avec les composés à base du ligand $(tbta)^{2-}$. La structure cristalline (Figure 3.11) peut être décrite sur la base de chaînes inorganiques ($d_{Pr-Pr} = 4.22 \text{ \AA}$) reliées par des ligands $(tfta)^{2-}$. La plus courte distance entre deux ions Pr^{3+} de deux chaînes adjacentes est de 10.2 \AA . La structure est stabilisée par des interactions halogène...halogène (C1-F5...F2-C2 : $d_{F...F} = 2.775 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 138.34^\circ$; $\theta_2 = 166.95^\circ$; quasi-type I/type II et C1-F1...F6-C12 : $d_{F...F} = 2.808 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 140.83^\circ$; $\theta_2 = 165.26^\circ$; type I).

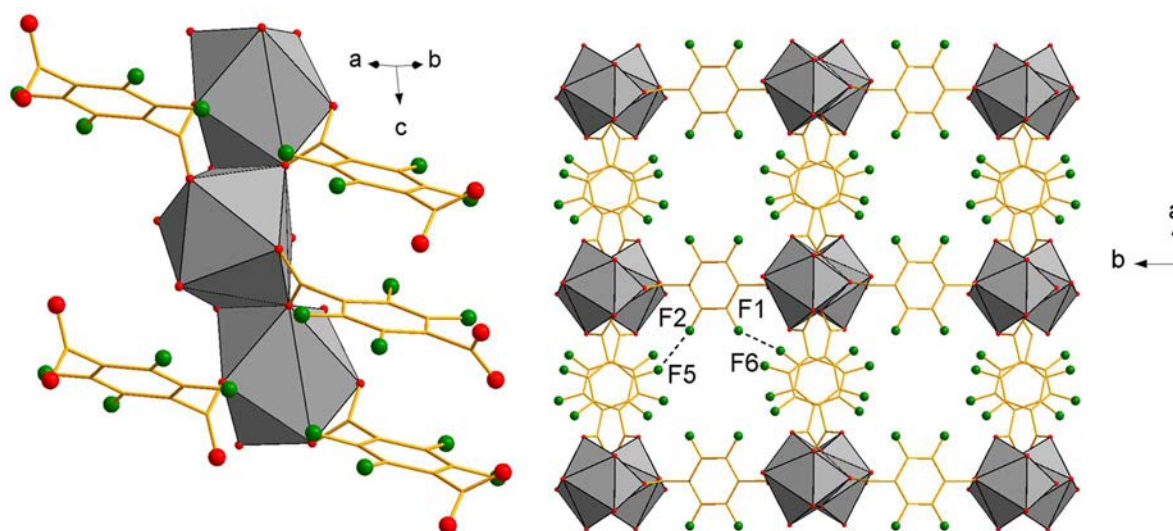


Figure 3.11 : Vue en projection de la chaîne inorganique qui se propage selon c (à gauche) et de la structure selon c (à droite) du composé $[Pr(tfta)_{1.5}(H_2O) \cdot 2H_2O]_{\infty}$.

Les spectres d'émission des composés $[\text{Pr}(\text{tfta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ et $[\text{Nd}(\text{tfta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ont été enregistrés à 193 K par excitation directe des bandes 4f des ions TR^{3+} . Les transitions caractéristiques des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} dans le domaine de l'infrarouge ont été observées.

La présence de seulement deux ions dans cette famille structurale et l'absence du mécanisme d'effet d'antenne montrent qu'une potentielle application industrielle de ces composés est difficilement envisageable.

II.I. $[\text{TR}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = La-Lu)

Les composés de formule chimique générale $[\text{TR}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ont fait l'objet de plusieurs publications :

- Larionov *et al.*^{52,53} ont obtenu des monocristaux par évaporation lente (TR = Tb, Sm, Eu, Dy) ;
- Han *et al.*¹¹ ont complété la famille structurale (TR = Ce-Lu excepté Tm) par voie hydrothermale ;
- Smith *et al.*⁴⁸ ont récemment étudié les composés (TR = La-Lu) synthétisés par évaporation lente.

La structure cristalline du composé $[\text{Tb}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ est décrite par la suite⁵². L'unité asymétrique contient un ion Tb^{3+} indépendant coordiné par neuf atomes d'oxygène issus de cinq ligands $(\text{tcta})^{2-}$ et de deux molécules d'eau de coordination. La structure bidimensionnelle en feuillets (Figure 3.12) peut être décrite par des dimères inorganiques ($d_{\text{Tb-Tb}} = 4.06 \text{ \AA}$) reliés par des ligands $(\text{tfta})^{2-}$. La plus courte distance entre deux ions Tb^{3+} de deux plans adjacents est de 6.36 \AA . La structure est stabilisée par des interactions halogène...halogène au niveau intramoléculaire (C3-F1...F3-C9 : $d_{\text{F...F}} = 2.528 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 168.84^\circ$; $\theta_2 = 155.45^\circ$; type I) et intermoléculaire (C3-F1...F1-C3 : $d_{\text{F...F}} = 2.913 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 99.75^\circ$; $\theta_2 = 99.75^\circ$; type I).

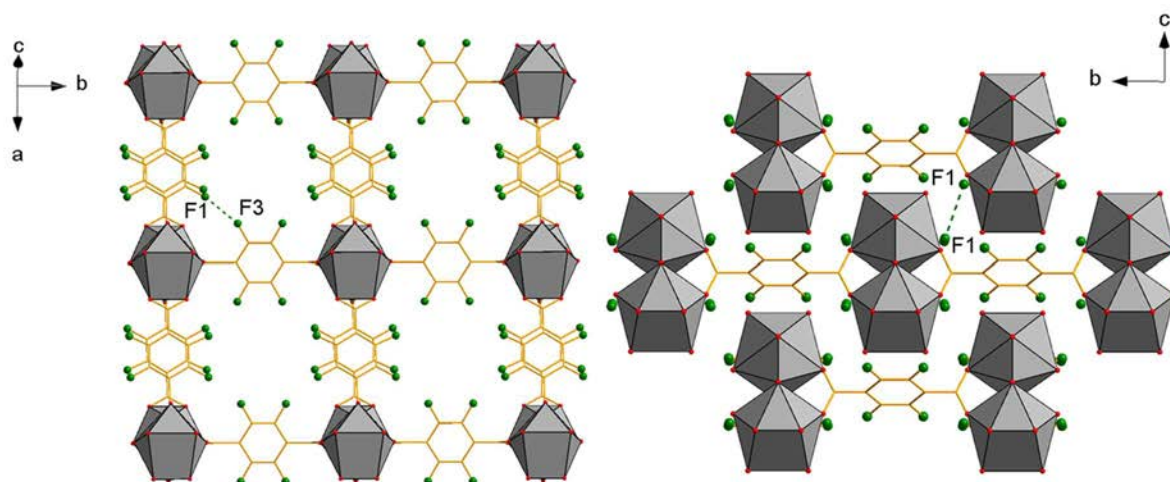


Figure 3.12 : Vue en projection du plan moléculaire (à gauche) et de l'empilement cristallin selon a (à droite) du composé $[Tb_2(tfta)_3(H_2O)_4 \cdot 2H_2O]_\infty$.

Les propriétés optiques des composés ont été largement étudiées dans le domaine du visible et du proche infrarouge^{11,48,52-54}. Néanmoins, seuls les composés à base d' Eu^{3+} et de Tb^{3+} montrent de manière évidente l'émission caractéristique des ions respectifs due au mécanisme d'effet d'antenne (≈ 315 nm)^{11,48}. Le composé $[Eu_2(tfta)_3(H_2O)_4 \cdot 2H_2O]_\infty$ présente un rendement quantique, un temps de vie et des coordonnées colorimétriques CIE (x,y) respectifs de 10.39 %, 0.186 ms et (0.36, 0.57).¹¹ Les propriétés de luminescence de ces composés ont été expliquées en raison de la réduction des effets de désexcitations vibrationnelles¹¹ par la substitution du ligand par des atomes de fluor.

La dispersion du composé $[Eu_2(tfta)_3(H_2O)_4 \cdot 2H_2O]_\infty$ dans divers solvants a été étudiée¹¹. Les solvants qui conduisent aux meilleures propriétés de luminescence en solution sont le méthanol, l'éthanol et l'éther. La dispersion du composé dans l'eau présente une faible intensité de luminescence. Les propriétés thermiques du composé $[Sm_2(tbta)_3(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_\infty$ montrent une perte de masse entre 150 et 230°C en raison de la perte des molécules d'eau de coordination et de cristallisation. La décomposition du ligand commence à se produire entre 340 et 430°C. Ces composés sont des candidats intéressants pour une application technologique en raison des bonnes propriétés de luminescence et de la bonne stabilité chimique. Toutefois, le départ des quatre molécules d'eau de coordination dans une gamme de température comprise entre 150 et 200°C laisse présager une dégradation rapide de la structure cristalline et donc du matériau.

II.J. $[TR_2(tfta)_3(H_2O)_4 \cdot 2H_2O]_\infty$ (TR = Yb et Lu)

Smith⁴⁸ a obtenu les deux composés $[TR_2(tfta)_3(H_2O)_4 \cdot 2H_2O]_\infty$ (TR = Yb et Lu) de même formule chimique que les composés étudiés dans la partie II.I mais des structures cristallines différentes. La structure cristalline du composé $[Yb_2(tfta)_3(H_2O)_4 \cdot 2H_2O]_\infty$ est décrite par la suite. L'unité asymétrique est constituée d'un ion Yb^{3+} indépendant coordonné par huit atomes d'oxygène provenant de cinq ligands $(tfta)^{2-}$ et de deux molécules d'eau de coordination. La structure bidimensionnelle en feuillets (Figure 3.13) peut être décrite par des dimères inorganiques ($d_{Yb-Yb} = 4.34$ Å) reliés par des ligands $(tfta)^{2-}$. La plus courte distance

entre deux ions Yb^{3+} de deux plans adjacents est de 5.98 Å. La structure est stabilisée par des interactions halogène...halogène au niveau intramoléculaire (C3-F1...F4A-C8A : $d_{\text{F}\dots\text{F}} = 2.636$ Å ; $\theta_1 = 153.95^\circ$; $\theta_2 = 151.11^\circ$; type I) et C4-F2...F5A-C7A : $d_{\text{F}\dots\text{F}} = 2.852$ Å ; $\theta_1 = 151.61^\circ$; $\theta_2 = 128.77^\circ$; type II) et intermoléculaire (C4-F2...F6A-C11A : $d_{\text{F}\dots\text{F}} = 2.733$ Å ; $\theta_1 = 109.61^\circ$; $\theta_2 = 94.42^\circ$; quasi-type I/type II).

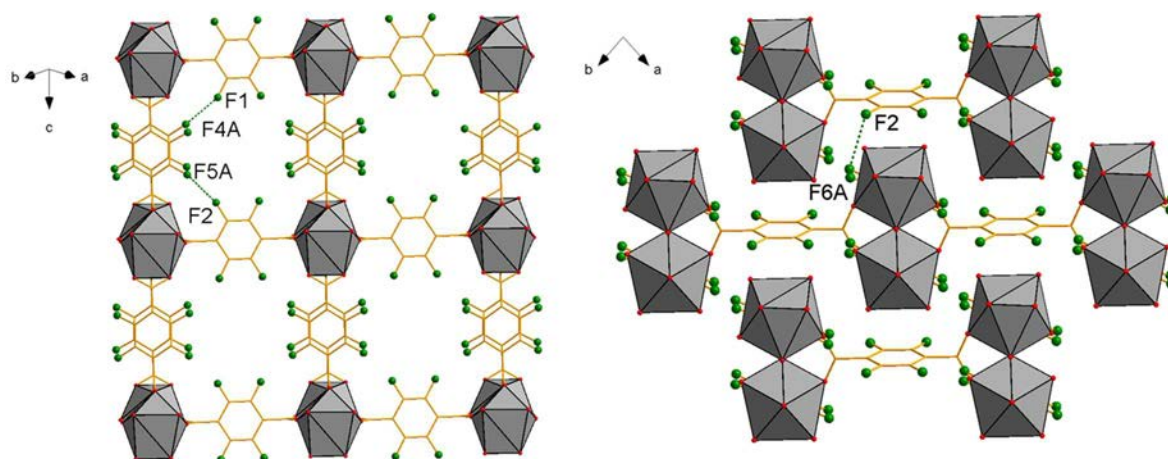


Figure 3.13 : Vue en projection du plan moléculaire (à gauche) et selon a (à droite) de $[\text{Yb}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

II.K. $[\text{Pr}_2(\text{bipa})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$

Le composé de formule chimique $[\text{Pr}_2(\text{bipa})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ synthétisé par voie solvothermale a été publié par Liu *et al.*⁵⁵. L'unité asymétrique comprend deux ions Pr^{3+} indépendants. Pr1 est coordonné par neuf atomes d'oxygène provenant d'une molécule d'eau de coordination et de six ligands $(\text{bipa})^{2-}$. Pr2 est coordonné par sept atomes d'oxygène issus d'une molécule d'eau de coordination et de six ligands $(\text{bipa})^{2-}$. La structure cristalline bidimensionnelle (Figure 3.14) peut être décrite par des chaînes inorganiques hélicoïdales ($d_{\text{Pr-Pr}} = 4.602\text{-}4.700$ Å) reliées par des ligands $(\text{bipa})^{2-}$. La plus courte distance entre deux ions Pr^{3+} de deux chaînes inorganiques adjacentes est de 6.75 Å. Les feuilletts sont stabilisés par des interactions halogène...O ($d_{\text{Br1}\dots\text{O7}} = 3.124$ Å) et des liaisons hydrogène.

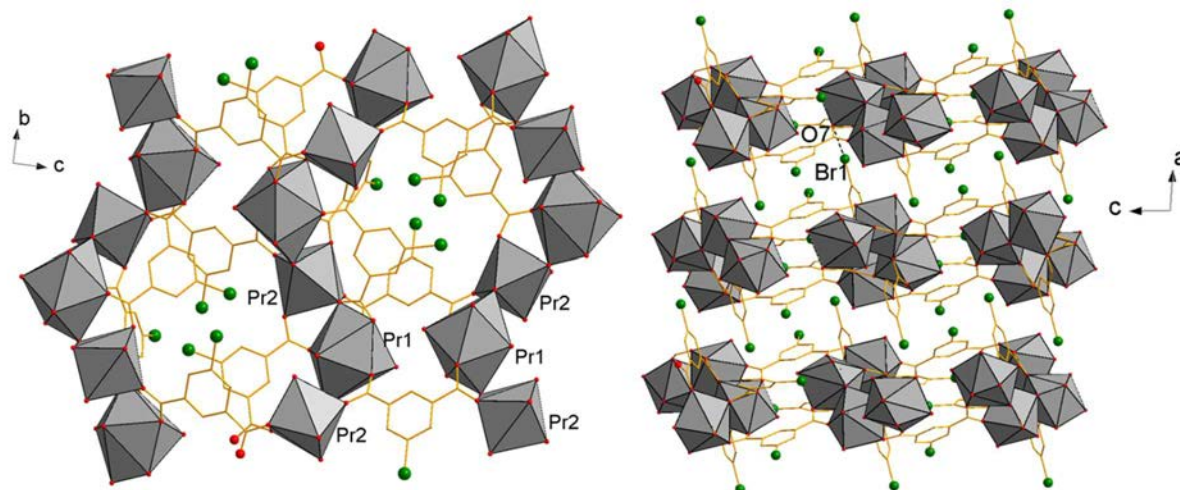


Figure 3.14 : Vue en projection selon a (à gauche) et selon b (à droite) de $[Pr_2(bipa)_3(H_2O)_2 \cdot 2H_2O]_\infty$.

II.L. $[La(tcpa)(OH)(H_2O)]_\infty$

Le composé de formule chimique $[La(tcpa)(OH)(H_2O)]_\infty$ synthétisé par voie hydrothermale a été publié par Ma⁵⁶. La structure cristalline est composée d'un ion La^{3+} indépendant coordonné par neuf atomes d'oxygène provenant de quatre ligands $(tcpa)^{2-}$, deux anions $(OH)^-$ et une molécule d'eau de coordination. La structure cristalline (Figure 3.15) peut être décrite par une juxtaposition de feuillets ($d_{La-La} = 4.05-4.46 \text{ \AA}$). La plus courte distance entre deux ions La^{3+} de deux plans adjacents est de $15,1 \text{ \AA}$. Les feuillets sont stabilisés par des liaisons halogènes ($C3-C13 \cdots Cl2-C2$: $d_{Cl \cdots Cl} = 3.502 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 119.00^\circ$; $\theta_2 = 160.22^\circ$; type II).

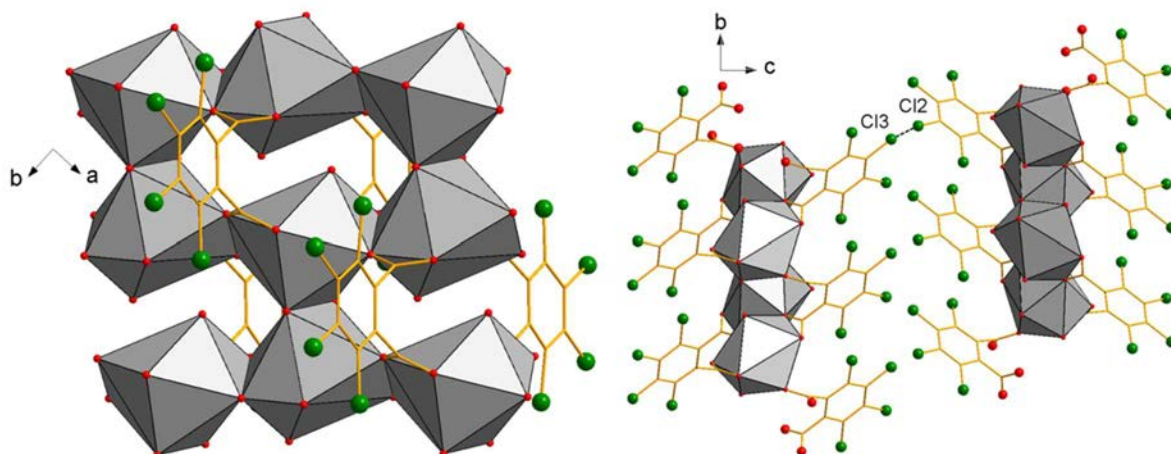


Figure 3.15 : Vue en projection selon c (à gauche) et selon a (à droite) de $[La(tcpa)(OH)(H_2O)]_\infty$.

II.M. $[Yb(dcpa)(Hdcpa)(H_2O)_2]_\infty$

Qiao *et al.*⁵⁷ ont publié le polymère de coordination de formule chimique $[Yb(dcpa)(Hdcpa)(H_2O)_2]_\infty$, synthétisé par voie solvothermale. L'unité asymétrique est constituée d'un ion Yb^{3+} indépendant coordonné par neuf atomes d'oxygène issus d'un ligand

(Hdcpa)⁻, de trois ligands (dcpa)²⁻ et de deux molécules d'eau de coordination. La structure monodimensionnelle (Figure 3.16) peut être décrite sur la base de dimères d'ions Yb³⁺ ($d_{\text{Yb-Yb}} = 4.19 \text{ \AA}$) coordonnés par des ligands (dcpa)²⁻. La plus courte distance entre deux ions Yb³⁺ de deux chaînes adjacentes est de 11.8 Å. Les chaînes sont stabilisées entre elles par des interactions halogène...O ($d_{\text{Cl4}\cdots\text{O1}} = 3.26 \text{ \AA}$).

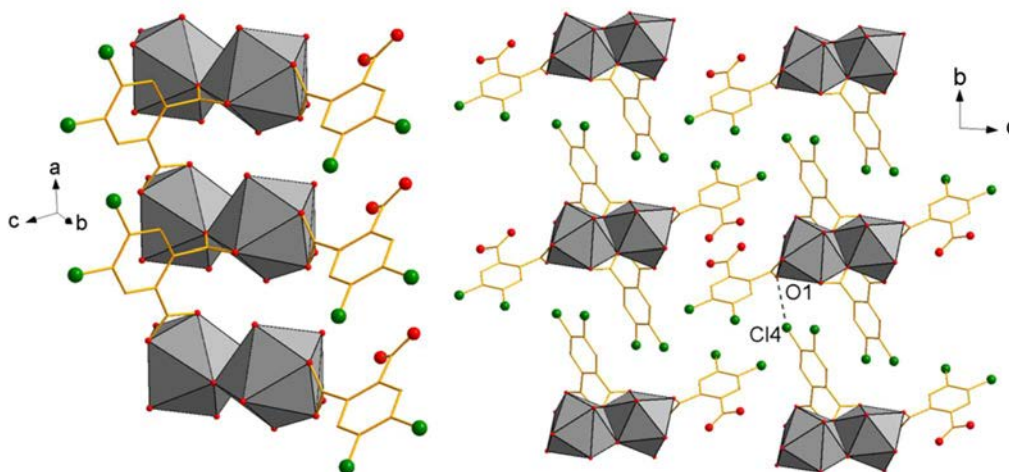


Figure 3.16 : Vue des dimères en projection (à gauche) et en projection selon *a* (à droite) de $[\text{Yb}(\text{dcpa})(\text{Hdcpa})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$.

II.N. $[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Tb-Lu, Y)

Notre groupe a publié⁵⁸ les propriétés structurales du monocristal $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ obtenu par cristallisation en milieu gel (TMOS 7.5%). Cette famille structurale sera nommée « famille structurale 2 » (ou **F2**) lors de cette thèse. Le système cristallin et le groupe d'espace de la structure cristalline sont respectivement monoclinique et $P2_1/n$. L'unité asymétrique est composée de deux ions Er³⁺ indépendants, coordonné par huit et neuf atomes d'oxygène, respectivement. La structure en feuillets (Figure 3.17) peut être décrite sur la base de dimères inorganiques reliés ($d_{\text{Er-Er}} = 4.980 \text{ \AA}$) par des ligands (dcpa)²⁻. Ces dimères sont constitués d'entités Er1 et Er2 ($d_{\text{Er-Er}} = 4.692 \text{ \AA}$). La plus courte distance entre deux ions Er³⁺ de deux plans adjacents est de 13 Å. L'empilement cristallin est notamment stabilisé par une interaction halogène...halogène au niveau intramoléculaire qui pointe dans l'espace vide entre deux plans adjacents (C39–Cl5...Cl16–C50 : $d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}} = 3.449 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 132.77^\circ$; $\theta_2 = 143.81^\circ$; type I).

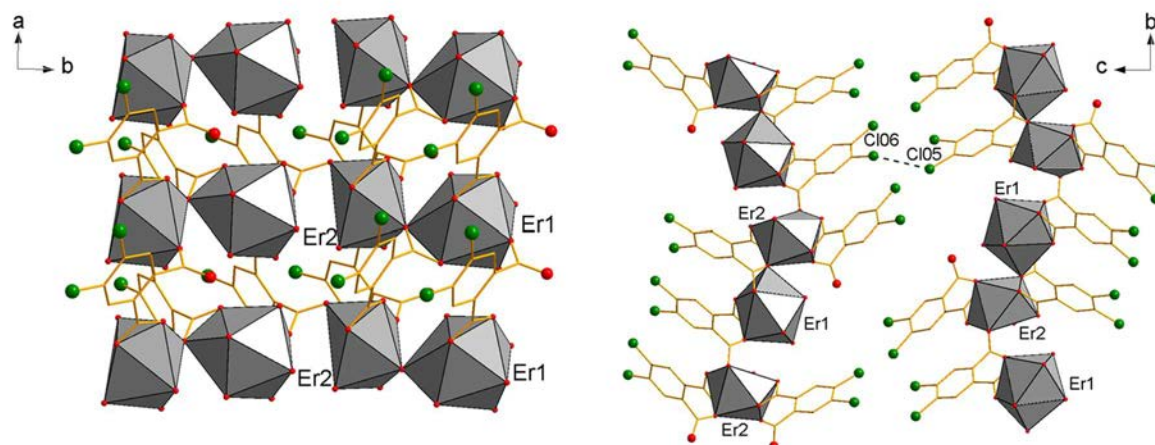


Figure 3.17 : Vue en projection selon c (à gauche) et selon a (à droite) du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$.

La famille de composés microcristallins $[TR_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ à base des terres rares les plus lourdes ($TR = Tb-Lu + Y$) obtenue par une voie de synthèse par précipitation directe est isostructurale au monocristal $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$.⁵⁸ Les propriétés optiques ont été étudiées avec notamment la mise en évidence d'un effet d'antenne efficace pour les composés à base de Tb^{3+} et Dy^{3+} (Tableau 3.A).

Tableau 3.A : Propriétés optiques des composés $[TR_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ selon la référence 58.

TR	λ_{exc} (nm)	Transitions observées en émission	Q (%)	τ (ms)	CIE (x, y)	Luminance (Cd.m ⁻²)
Tb	302	$^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$	32.6(2)	0.97(1)	(0.33, 0.60)	153(4)
Dy	302	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2-9/2}$	0.16	-	-	-

Par ailleurs, l'étude optique a montré que :

- la série de composé $[Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ présente un effet de dilution efficace ;
- la série de composé $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ présente un transfert d'énergie intermétallique efficace. Par ailleurs, cette série montre une bonne modulation de la couleur et une luminance élevée par variation des teneurs relatives en terres rares (Figure 3.18 à gauche) ;
- des propriétés d'émission dans le domaine du proche infrarouge (Figure 3.18 au centre) ;
- la possibilité d'obtenir des code-barres luminescents (Figure 3.18 à droite).

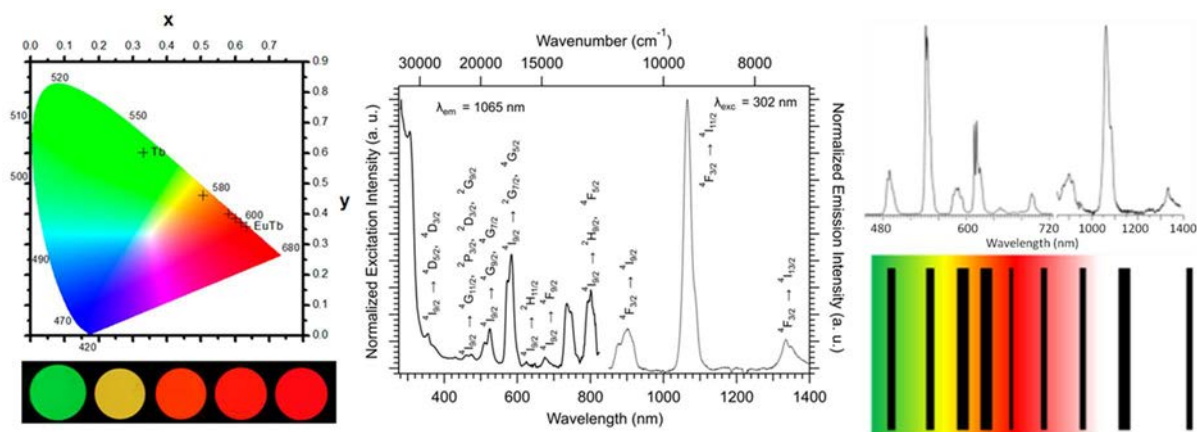


Figure 3.18 : Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) des composés de formule chimique générale $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 0.5$ à 298 K (à gauche), spectres d'excitation et d'émission de $[Nd_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (au centre) et application comme code-barres luminescent du composé $[Nd_{0.2}Eu_{0.14}Tb_{1.26}Y_{0.4}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.⁵⁸

Ces composés sont de bons candidats à une application industrielle par leur voie de synthèse respectueuse de l'environnement et leurs excellentes propriétés de luminescence dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

II.O. $[TR_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb)

Les composés de formule chimique générale $[TR_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ ont été publiés pour la première fois par He⁵⁹ (TR = Eu) puis complétés par Qiao⁵⁷ (TR = Pr, Nd, Sm, Tb). Cette famille structurale sera nommée « famille structurale 1 » (ou **F1**) lors de cette thèse. Le système cristallin et le groupe d'espace de la structure cristalline sont respectivement monoclinique et $P2_1/c$. L'unité asymétrique présente deux ions Eu^{3+} indépendants. Eu1 est coordiné par huit atomes d'oxygène provenant de cinq ligands $(dcpa)^{2-}$ et d'une molécule d'eau de coordination. Eu2 est coordiné par neuf atomes d'oxygène issus de six ligands $(dcpa)^{2-}$. La structure en feuillets (Figure 3.19) peut être décrite par des chaînes inorganiques reliées entre elles par des ligands $(dcpa)^{2-}$. Ces chaînes sont constituées de dimères ($d_{Eu-Eu} = 3.829 \text{ \AA}$) qui partagent une face de leurs polyèdres de coordination. Ces dimères sont reliés entre eux ($d_{Eu-Eu} = 4.213 \text{ \AA}$) par le partage d'un sommet des polyèdres de coordination. Les distances entre les ions Eu^{3+} de deux chaînes inorganiques adjacentes sont comprises entre 5.309 et 9.040 \AA . Les distances entre les ions Eu^{3+} de deux plans adjacents sont supérieures à 14 \AA . Les feuillets sont stabilisés par de fortes interactions halogène...halogène (C13–C14...C15–C20 : $d_{Cl...Cl} = 3.330 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 125.30^\circ$; $\theta_2 = 162.03^\circ$; type II et C5–C12...C16–C21 : $d_{Cl...Cl} = 3.346 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 130.47^\circ$; $\theta_2 = 157.43^\circ$; quasi-type I/type II et C13–C14...C12–C5 : $d_{Cl...Cl} = 3.423 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 130.06^\circ$; $\theta_2 = 154.44^\circ$; quasi-type I/type II).

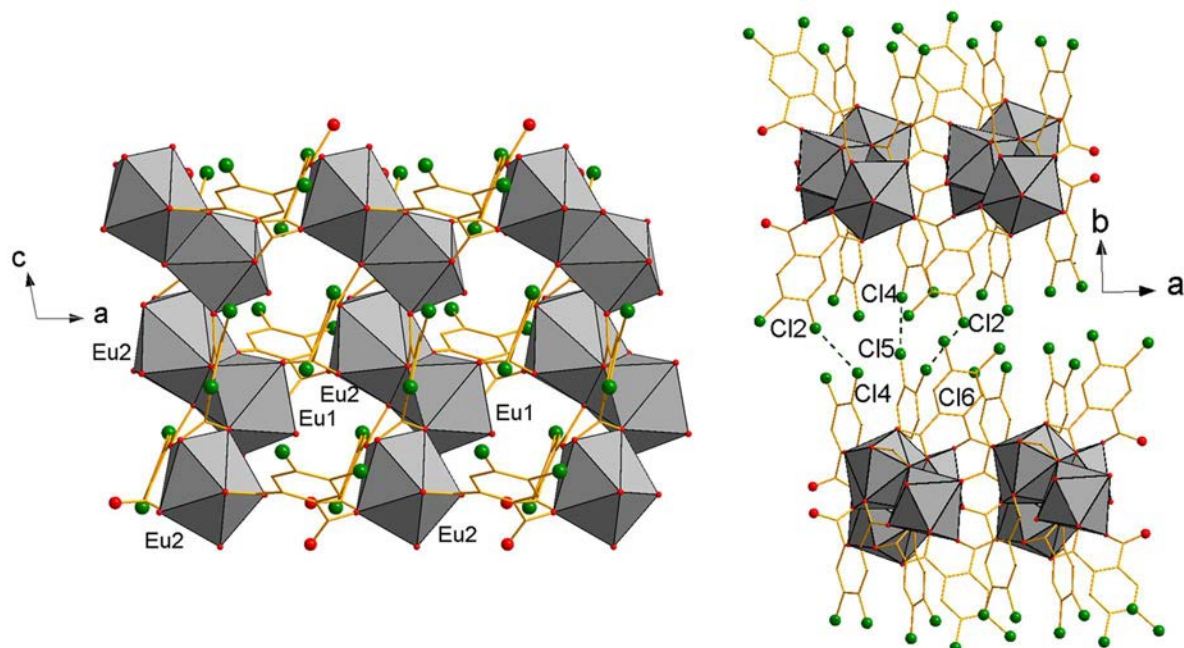


Figure 3.19 : Vue en projection selon b (à gauche) et selon c (à droite) du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$.

Les propriétés optiques des composés ont été étudiées dans les deux publications mais le mécanisme d'effet d'antenne n'a pas été mis en évidence sur les spectres d'excitation. La stabilité thermique⁵⁹ a été étudiée sur le composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$. Fait intéressant, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à 25, 300 et 400°C sont identiques au diagramme simulé. Les auteurs en ont conclu que la structure cristalline est conservée malgré la perte de la molécule d'eau de coordination en raison de sa robustesse. La décomposition du ligand intervient vers 450°C.

Par ailleurs, He *et al.*⁵⁹ ont étudié la stabilité chimique du composé micrométrique $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ dans divers milieux. Les auteurs ont montré que le composé est stable en solution dans une gamme de pH comprise entre 2 et 12 (après 10 jours d'immersion). En outre, le composé possède une bonne dispersion dans l'eau et l'éthanol.

Ces composés possèdent des stabilités chimiques et thermiques intéressantes. Néanmoins, les propriétés de luminescence nécessitent une étude plus détaillée.

III. Tableau récapitulatif et conclusion

Le Tableau 3.B résume l'étude bibliographique.

Tableau 3.B : Polymères de coordination à base d'ions TR³⁺ et de ligands benzène-poly-carboxylate substitués par des halogènes.

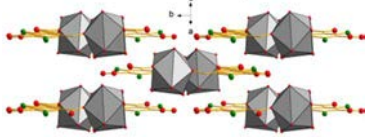
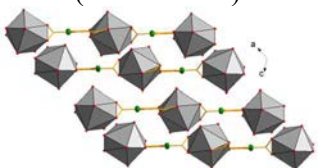
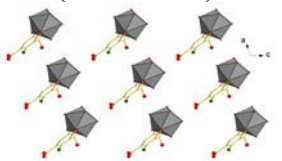
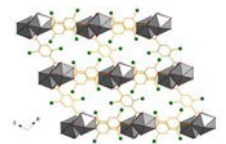
Formule chimique Projection de la structure	Interactions X...X	Etude de la stabilité thermique	Etude de la stabilité chimique	Etude de luminescence ^a				Référence
				TR	λ_{exc} (nm)	Transitions observées	Autres données	
$[TR(fbtc)(H_2O)_6]_{\infty}$ (TR = La-Eu excepté Pm) 	-	Oui	Non	-	-	-	-	49
$[TR(fbtc)(H_2O)_3 \cdot H_2O]_{\infty}$ (TR = Tb-Ho) 	-	Oui	Non	-	-	-	-	49
$[TR(fbtc)(H_2O)_5 \cdot 2H_2O]_{\infty}$ (TR = Er-Lu) 	-	Oui	Non	-	-	-	-	49
$[TR(bta)_3(H_2O)_2]_{\infty}$ (TR = La, Pr) 	TR = Pr Br1'...Br2, d = 3.649 Å; $\theta_1 = 94.53^\circ$; $\theta_2 = 99.27^\circ$; type I	Oui	Non	-	-	-	-	50

Tableau 3.B : Polymères de coordination à base d'ions TR³⁺ et de ligands benzène-poly-carboxylate substitués par des halogènes.

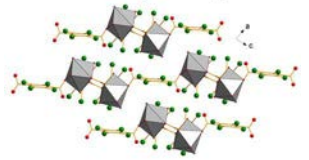
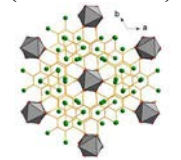
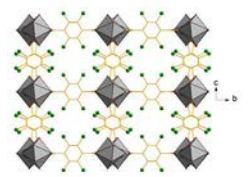
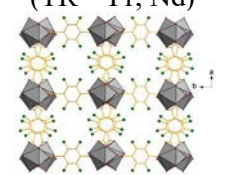
Formule chimique Projection de la structure	Interactions X...X	Etude de la stabilité thermique	Etude de la stabilité chimique	Etude de luminescence ^a				Référence
				TR	λ_{exc} (nm)	Transitions observées	Autres données	
$[\text{Eu}_2(\text{tbta})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = La-Dy excepté Pm) 	TR = Eu Br3...Br5 : d = 3.423 Å ; $\theta_1 = 79.31^\circ$; $\theta_2 = 172.05^\circ$; type II Br1...Br3 : d = 3.425 Å ; $\theta_1 = 130.98^\circ$; $\theta_2 = 127.44^\circ$; type I Br3...Br4 : d = 3.605 Å ; $\theta_1 = 139.20^\circ$; $\theta_2 = 109.25^\circ$; quasi-type I/type II	Oui	Oui	Tb	305	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₃	-	47,51
$[\text{TR}_4(\text{tbta})_6(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Ho-Lu) 	TR = Er Br...Br : d = 3.615 Å ; $\theta_1 = 174.045^\circ$; $\theta_2 = 122.49^\circ$; type II Br...Br : d = 3.675 Å ; $\theta_1 = 130.16^\circ$; $\theta_2 = 89.50^\circ$; type II	Oui	Non	-	-	-	-	47
$[\text{La}(\text{tcta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 	Cl...Cl : d = 3.520 Å ; $\theta_1 = 118.23^\circ$; $\theta_2 = 107.61^\circ$; type I Cl...Cl : d = 3.416 Å ; $\theta_1 = 134.95^\circ$; $\theta_2 = 126.89^\circ$; type I	Oui	Non	-	-	-	-	37
$[\text{TR}(\text{tfta})_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Pr, Nd) 	TR = Pr F...F : d = 2.775 Å ; $\theta_1 = 138.34^\circ$; $\theta_2 = 166.95^\circ$; quasi-type I/type II F...F : d = 2.808 Å ; $\theta_1 = 140.83^\circ$; $\theta_2 = 165.26^\circ$; type I	Oui	Non	-	-	-	-	11

Tableau 3.B : Polymères de coordination à base d'ions TR³⁺ et de ligands benzène-poly-carboxylate substitués par des halogènes.

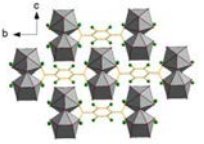
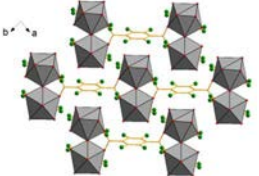
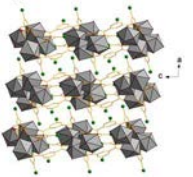
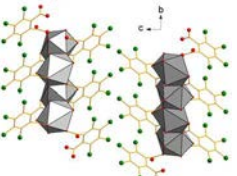
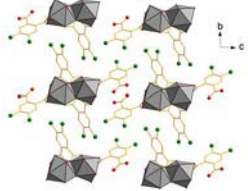
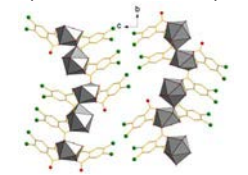
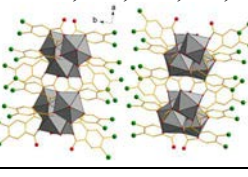
Formule chimique Projection de la structure	Interactions X...X	Etude de la stabilité thermique	Etude de la stabilité chimique	Etude de luminescence ^a				Référence
				TR	λ_{exc} (nm)	Transitions observées	Autres données	
$[\text{TR}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Pr-Lu, sauf Tm, Pm) 	TR = Tb F1...F3 : d = 2.528 Å ; $\theta_1 = 168.84^\circ$; $\theta_2 = 155.45^\circ$; type I F1...F1 : d = 2.913 Å ; $\theta_1 = 99.75^\circ$; $\theta_2 = 99.75^\circ$; type I	Oui	Oui	Eu ¹¹	314	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁₋₄	Q ^{lig} _{Eu³⁺} = 10.4 % $\tau_{obs} = 0.186$ ms	11,48,52- 54
				Eu ⁴⁸	317	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀₋₄	-	
				Tb ⁴⁸	319	⁵ D ₀ → ⁷ F ₆₋₃	-	
$[\text{TR}_2(\text{tfta})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (TR = Yb, Lu) 	TR = Yb F1...F4A : d = 2.636 Å ; $\theta_1 = 153.95^\circ$; $\theta_2 = 151.11^\circ$; type I F2...F5A : d = 2.852 Å ; $\theta_1 = 151.61^\circ$; $\theta_2 = 128.77^\circ$; type II F2...F6A : d = 2.733 Å ; $\theta_1 = 109.61^\circ$; $\theta_2 = 94.42^\circ$; quasi-type I/type II	Oui	Non	-	-	-	-	48
$[\text{Pr}_2(\text{bipa})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 	-	Oui	Non	-	-	-	-	55
$[\text{La}(\text{tcpa})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ 	Cl...Cl : d = 3.502 Å ; $\theta_1 = 119.00^\circ$; $\theta_2 = 160.22^\circ$; type II	Non	Non	-	-	-	-	56

Tableau 3.B : Polymères de coordination à base d'ions TR³⁺ et de ligands benzène-poly-carboxylate substitués par des halogènes.

Formule chimique Projection de la structure	Interactions X...X	Etude de la stabilité thermique	Etude de la stabilité chimique	Etude de luminescence ^a				Référence
				TR	λ_{exc} (nm)	Transitions observées	Autres données	
[Yb(dcpa)(Hdcpa)(H ₂ O) ₂] _∞ 	-	Oui	Non	-	-	-	-	57
[TR ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ ·3H ₂ O] _∞ (TR = Tb-Lu, Y) 	TR = Er Cl...Cl : d = 3.449 Å ; $\theta_1 = 132.77^\circ$; $\theta_2 = 143.81^\circ$; type I	Oui	Non	Tb	302	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆₋₀	Q ^{lig} _{Tb3+} = 32.4 % $\tau_{obs} = 0.97$ ms L = 153(4) Cd.m ⁻²	58
[TR ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O)] _∞ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb) 	TR = Eu Cl...Cl : d = 3.330 Å ; $\theta_1 = 125.30^\circ$; $\theta_2 = 162.03^\circ$; type II Cl...Cl : d = 3.423 Å ; $\theta_1 = 130.06^\circ$; $\theta_2 = 154.44^\circ$; quasi-type I/type II Cl...Cl : d = 3.346 Å ; $\theta_1 = 130.47^\circ$; $\theta_2 = 157.43^\circ$; quasi-type I/type II	Oui	Oui	-	-	-	-	57,59

^a : liée à l'effet d'antenne.

En conclusion, 14 différentes structures ont été rapportées dans la littérature pour les polymères de coordination à base de ligands benzène-poly-carboxylate substitués par des halogènes. Les structures cristallines présentent une grande diversité : des chaînes monodimensionnelles à des réseaux moléculaires tridimensionnels. La grande majorité des structures présente des liaisons halogènes au niveau intramoléculaire et/ou intermoléculaire. Certains composés exposent des propriétés de luminescence très intéressantes en raison de la diversité structurale et de la réduction des désexcitations vibrationnelles. Pour la suite de cette thèse, nous avons entrepris la continuité de l'étude sur les polymères de coordination à base du ligand dichlorophthalate, initié par Badiane *et al.*⁵⁸. La synthèse par une voie respectueuse de l'environnement des composés à base des terres rares les plus légères (TR = La-Gd), l'étude des propriétés optiques et la compréhension des mécanismes en jeu de ces composés sont les objectifs des deux prochains chapitres.

Références

- (1) Fourmigué, M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2009**, *13*, 36.
- (2) Metrangolo, P.; Resnati, G.; Arman, H. D. *Halogen bonding : fundamentals and applications*; Springer: Berlin, 2008.
- (3) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 2478.
- (4) Brammer, L.; Mínguez Espallargas, G.; Libri, S. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1712.
- (5) Gautam, R. D.; Ho, P. S.; Lars, K.; Anthony, C. L.; Roberto, M.; Pierangelo, M.; Peter, P.; Giuseppe, R.; Kari, R. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1711.
- (6) Li, B.; Zang, S.-Q.; Wang, L.-Y.; Mak, T. C. W. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *308*, 1.
- (7) Sakurai, T.; Sundaralingam, M.; Jeffrey, G. A. *Acta Crystallographica* **1963**, *16*, 354.
- (8) Gilday, L. C.; Robinson, S. W.; Barendt, T. A.; Langton, M. J.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 7118.
- (9) Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G. R. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2514.
- (10) Ding, X.; Tuikka, M.; Haukka, M. *Halogen Bonding in Crystal Engineering*; Benedict J. B.: IntechOpen, 2012.
- (11) Han, Y.; Yan, P.; Sun, J.; An, G.; Yao, X.; Li, Y.; Li, G. *Dalton transactions* **2017**, *46*, 4642.
- (12) Kalyakina, A. S.; Utochnikova, V. V.; Bushmarinov, I. S.; Ananyev, I. V.; Eremenko, I. L.; Volz, D.; Rönicke, F.; Schepers, U.; Van Deun, R.; Trigub, A. L. *Chemistry–A European Journal* **2015**, *21*, 17921.
- (13) Kalyakina, A. S.; Utochnikova, V. V.; Bushmarinov, I. S.; Le-Deygen, I. M.; Volz, D.; Weis, P.; Schepers, U.; Kuzmina, N. P.; Bräse, S. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 14944.
- (14) Karipides, A. G.; Jai-nhuknan, J.; Cantrell, J. S. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2740.
- (15) Li, L.; Zhao, X.; Xiao, N.; Wang, Y.; Wang, Z.; Yang, S.; Zhou, X. *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *426*, 107.
- (16) Li, S.-S.; Ye, Z.-N.; Xu, S.-S.; Zhang, Y.-J.; Tao, A.-R.; Liu, M.; Zeng, C.-H.; Zhong, S. *RSC Advances* **2015**, *5*, 71961.
- (17) Li, X.; Ju, Y.-L.; Zou, Y.-Q. *Journal of Coordination Chemistry* **2007**, *60*, 1513.
- (18) Song, J.; Wu, X.; Li, X. *Journal of Rare Earths* **2009**, *27*, 1092.
- (19) Viswanathan, S.; de Bettencourt-Dias, A. *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 444.
- (20) Wu, X.-S.; Zhang, Y.-B.; Li, X.; Li, P.-Z. *Journal of Coordination Chemistry* **2009**, *62*, 797.
- (21) Xu, L.; Li, Y.; Li, X. *Journal of Rare Earths* **2009**, *27*, 372.
- (22) Zhang, J.-W.; Wang, C.-R.; Liu, W.-H.; Xu, S.; Liu, B.-Q. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, 119648.
- (23) Cha, Y.-E.; Li, X.; Ma, D.; Huo, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 2969.
- (24) Cha, Y.-E.; Li, X.; Song, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *196*, 40.

- (25) Feng, X.; Shang, Y.; Zhang, H.; Li, R.; Wang, W.; Zhang, D.; Wang, L.; Li, Z. *RSC Advances* **2019**, *9*, 16328.
- (26) Feng, X.; Sun, Y.-L.; Li, R.-F.; Zhang, T.; Guo, N.; Wang, L.-Y. *Inorganic Chemistry Communications* **2016**, *73*, 190.
- (27) Li, J.-J.; Fan, T.-T.; Qu, X.-L.; Han, H.-L.; Li, X. *Dalton transactions* **2016**, *45*, 2924.
- (28) Liu, G.-X.; Huang, R.-Y.; Huang, L.-F.; Xu, H.; Ren, X.-M. *Journal of Chemical Crystallography* **2010**, *40*, 283.
- (29) Mikhalyova, E. A.; Khomenko, O. V.; Gavrilenko, K. S.; Dotsenko, V. P.; Addison, A. W.; Pavlishchuk, V. V. *ACS Omega* **2019**, *4*, 2669.
- (30) Shang, Y.; Feng, X.; Li, J.; Wang, Y.; Wang, L.; Li, Z. *Inorganic Chemistry Communications* **2019**, *105*, 47.
- (31) Wei, W.; Wang, X.; Zhang, K.; Tian, C.-B.; Du, S.-W. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19*, 55.
- (32) Yao, X.; Wang, X.; Han, Y.; Yan, P.; Li, Y.; Li, G. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3335.
- (33) Zhang, L.; Guo, J.; Meng, Q.; Pang, H.; Chen, Z.; Sun, D. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *26*, 51.
- (34) Zhang, S.; Yang, Y.; Xia, Z.-Q.; Liu, X.-Y.; Yang, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.-P.; Gao, S.-L. *Inorganic chemistry* **2014**, *53*, 10952.
- (35) Zhang, Z.-H.; Chen, S.-C.; Mi, J.-L.; He, M.-Y.; Chen, Q.; Wu, Z.-H.; Hu, Z.-J. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13*, 1435.
- (36) Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Qian, G.; Luo, Y.; Zhang, J.; Lobkovsky, E. B. *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 8882.
- (37) Chen, S.-C.; Dai, A.-Q.; Huang, K.-L.; Zhang, Z.-H.; Cui, A.-J.; He, M.-Y.; Chen, Q. *Dalton transactions* **2016**, *45*, 3577.
- (38) Dai, F.; Cui, P.; Ye, F.; Sun, D. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 1474.
- (39) Liu, G.; Li, X.; Ren, X. *Journal of Rare Earths* **2011**, *29*, 511.
- (40) MacNeill, C. M.; Day, C. S.; Marts, A.; Lachgar, A.; Nofle, R. E. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *365*, 196.
- (41) Meek, S. T.; Teich-McGoldrick, S. L.; Perry, J. J.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 19765.
- (42) Mikhalyova, E. A.; Kolotilov, S. V.; Zeller, M.; Thompson, L. K.; Addison, A. W.; Pavlishchuk, V. V.; Hunter, A. D. *Dalton transactions* **2011**, *40*, 10989.
- (43) Pan, Z.-R.; Xu, J.; Yao, X.-Q.; Li, Y.-Z.; Guo, Z.-J.; Zheng, H.-G. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1617.
- (44) Seidel, C.; Lorbeer, C.; Cybińska, J.; Mudring, A.-V.; Ruschewitz, U. *Inorganic chemistry* **2012**, *51*, 4679.
- (45) Sobieray, M.; Gode, J.; Seidel, C.; Poß, M.; Feldmann, C.; Ruschewitz, U. *Dalton transactions* **2015**, *44*, 6249.
- (46) Wang, Y.; Xing, S.-H.; Zhang, X.; Liu, C.-H.; Li, B.; Bai, F.-Y.; Xing, Y.-H.; Sun, L.-X. *Applied Organometallic Chemistry* **2019**, *33*, e4898.
- (47) Smith, J. A.; Singh-Wilmot, M. A.; Carter, K. P.; Cahill, C. L.; Ridenour, J. A. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19*, 305.
- (48) Smith, J. A.; Singh-Wilmot, M. A.; Carter, K. P.; Cahill, C.; Ridenour, J. A. *New Journal of Chemistry* **2020**.
- (49) Krautwurst, J.; Lamann, R.; Ruschewitz, U. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, *643*, 1397.
- (50) Xu, H.; Liang, J.; Zhuang, J.; Kou, H.; Wang, R.; Li, Y. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *689*, 177.

- (51) Wei, L.; Ye, Y.; Zhang, R. *Journal of Molecular Structure* **2014**, *1058*, 51.
- (52) Larionov, S. V.; Myachina, L. I.; Glinskaya, L. A.; Korol'kov, I. V.; Uskov, E. M.; Antonova, O. V.; Karpov, V. M.; Platonov, V. E.; Fadeeva, V. P. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2012**, *38*, 717.
- (53) Larionov, S. V.; Myachina, L. I.; Sheludyakova, L. A.; Korol'kov, I. V.; Antonova, O. V.; Karpov, V. M.; Platonov, V. E.; Fadeeva, V. P. *Russian Journal of General Chemistry* **2014**, *84*, 1193.
- (54) Utochnikova, V. V.; Grishko, A.; Vashchenko, A.; Goloveshkin, A.; Averin, A.; Kuzmina, N. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 5635.
- (55) Liu, G.; Zhou, H.; Ren, X. *Journal of Rare Earths* **2011**, *29*, 1100.
- (56) Ma, F.-X.; Zhao, D.; Zhang, R.-J., *Z. Kristallogr.* **2017**, *232*, 165.
- (57) Qiao, Y.-H.; Chen, S.-H.; Xu, S.; Yang, E.-C.; Zhao, X.-J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, *644*, 1108.
- (58) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 3399.
- (59) He, H.; Chen, S. H.; Zhang, D. Y.; Hao, R.; Zhang, C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Dalton transactions* **2017**, *46*, 13502.

***Chapitre 4 : Etude thermique
et optique des polymères de
coordination à base de
dichlorophthalate et de terres
rares légères***

Le chapitre précédent a permis d'aborder les composés à base de ligands substitués par des halogènes. Dans l'objectif d'aboutir à une nouvelle génération de marqueurs, le ligand 4,5-dichlorophtalate est intéressant en raison de :

- son absorption dans le domaine du proche ultraviolet (voir annexe 6 pour le spectre d'absorption UV-visible) ;
- son effet structurant par π -stacking, liaisons halogène et liaisons hydrogène ;
- sa disponibilité commerciale à un coût raisonnable (200 euros les 100 grammes) ;
- ses potentielles propriétés de retardateur de feu¹ ;
- ses bonnes propriétés optiques des polymères de coordination à base de terres rares auxquelles il conduit²⁻⁴.

La synthèse des poudres microcristallines, par une voie respectueuse de l'environnement, conduit à deux familles structurales (Figure 4.1) en fonction des rayons ioniques⁵ des ions TR³⁺ :

- La **famille 1 (F1)** correspond aux composés à base des terres rares les plus légères (grand rayon ionique) du lanthane au gadolinium (excepté le prométhium) ;
- La **famille 2 (F2)** correspond aux composés à base des terres rares les plus lourdes (petit rayon ionique) du terbium au lutécium plus l'yttrium.

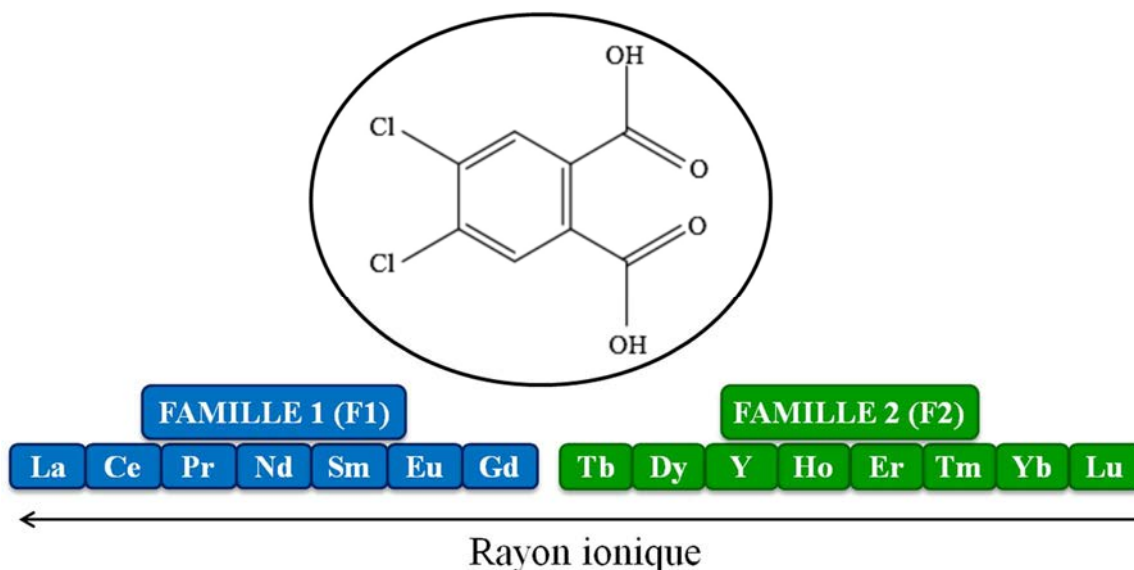


Figure 4.1 : Schéma représentatif des deux familles de composés isostructuraux à base du ligand 4,5-dichlorophtalate en fonction du rayon ionique de la terre rare.

Les poudres microcristallines appartenant à **F2** sont isostructurales au monocristal $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ qui a précédemment fait l'objet d'une étude complète⁴ (voir chapitre 3). Afin de continuer l'étude des composés microcristallins à base du ligand $(\text{dcpa})^{2-}$, ce chapitre se focalise sur les composés appartenant à **F1**. La synthèse d'un monocristal a été lancée par des cristallisations en milieu gel (TMOS, TEOS, agar-agar) dans des tubes en U, par diffusion en tube en H et par évaporation lente. Malgré nos efforts, aucun monocristal de qualité suffisante n'a été obtenu. Néanmoins, les poudres microcristallines appartenant à **F1** se révèlent isostructurales aux composés obtenus par He *et al.*² et par Qiao *et al.*³ de formule

chimique générale $[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, présentés dans le chapitre 3. Néanmoins ces deux études rapportent partiellement les propriétés optiques des composés. Par ailleurs, la synthèse de ces composés par voie hydrothermale et par microémulsion est difficilement industrialisable.

Ce chapitre présente les propriétés thermiques et optiques des poudres microcristallines appartenant à **F1**, obtenues par une synthèse respectueuse de l'environnement et à haut rendement.

I. Synthèse des composés $[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$

Cette première partie de chapitre présente les étapes de la synthèse des polymères de coordination à base du ligand $(\text{dcpa})^{2-}$ et des terres rares les plus légères. Les détails sur les techniques de caractérisation utilisées lors de cette thèse sont présentés dans l'annexe 5.

I.A. Préparation des réactifs

Les chlorures de terres rares ($\text{TRCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ont été synthétisés selon un protocole issu de la littérature⁶. Une suspension aqueuse d'oxyde de terres rares (0.025 mol dans 50 mL d'eau distillée) est placée sous agitation. Une quantité d'acide chlorhydrique (12 mL à 12.5 mol.L^{-1}) est ajoutée au goutte-à-goutte à la suspension jusqu'à obtenir une solution limpide. La solution est ensuite évaporée à sec. Une petite quantité d'éthanol absolu est ajoutée jusqu'à la dissolution complète de la poudre. L'ajout d'une grande quantité d'éther diéthylique permet la précipitation du sel de chlorure de terres rares. Le précipité est filtré et rincé avec de l'éther diéthylique, puis laissé sécher dans un dessiccateur à température ambiante.

Le sel de sodium $\text{Na}_2\text{dcpa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé comme décrit précédemment dans la littérature⁴. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0.05 mol dans 50 mL d'eau distillée) est ajoutée au goutte-à-goutte à une suspension aqueuse d'acide 4,5-dichlorophtalique (0.025 mol dans 150 mL d'eau distillée) sous agitation. La solution limpide est ensuite filtrée puis évaporée à sec. Une petite quantité d'éthanol absolu est ajoutée. La suspension est alors mise sous agitation à reflux pendant 30 minutes à 90°C puis laissée refroidir à température ambiante. Après l'ajout de 400 mL d'éther diéthylique, le précipité obtenu est filtré puis laissé sécher à température ambiante afin d'obtenir le sel de sodium. Le rendement de la réaction est d'environ 90%. La poudre obtenue a été caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre et par analyse thermogravimétrique (Figure 4.2).

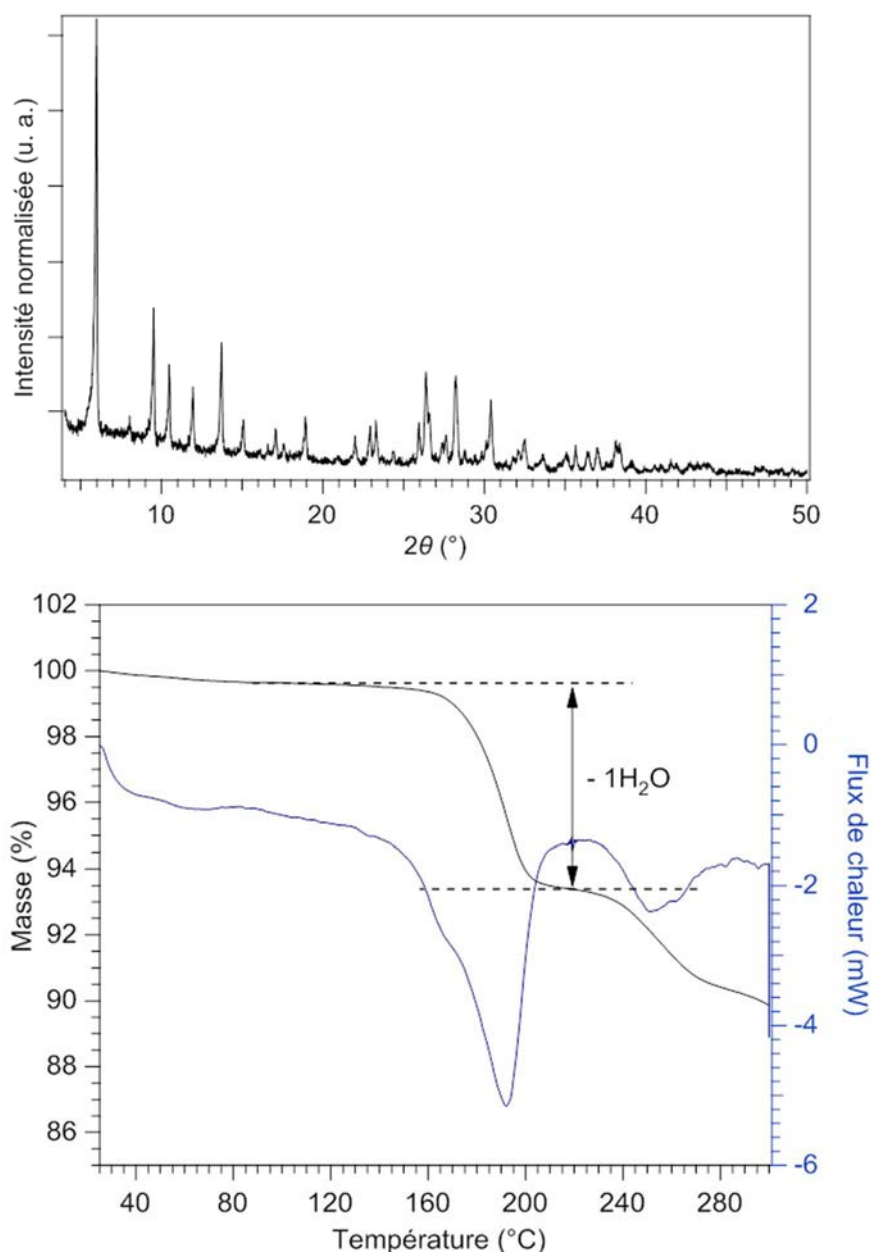


Figure 4.2 : Diagramme de diffraction des rayons X (en haut) et analyse ATG/DSC (en bas) de $\text{Na}_2\text{dcpa}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse thermogravimétrique montre que le sel de sodium est mono-hydraté.

I.B. Synthèse des poudres microcristallines

I.B.1) Composés homo-nucléaires

La préparation des poudres microcristallines homo-nucléaires (avec une seule terre rare) à base de terres rares légères (TR = La-Gd excepté Pm) a été réalisée d'après le protocole suivant : le sel de sodium de ligand (0.75 mmol dans 5 mL) et le sel de chlorure de terres rares (0.5 mmol dans 5 mL) sont dissous séparément dans de l'eau distillée. Les deux solutions sont laissées sous agitation pendant 5 minutes. La solution de chlorure de terres rares est ajoutée à la solution de sel de ligand. Un précipité se forme instantanément. La

solution est laissée sous agitation pendant 30 minutes. Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air libre. Le rendement de la réaction est d'environ 98%.

L'isostructuralité des poudres microcristallines avec le composé obtenu par He *et al.*² est supportée par la comparaison des diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre et du diagramme simulé de $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (Figure 4.3).

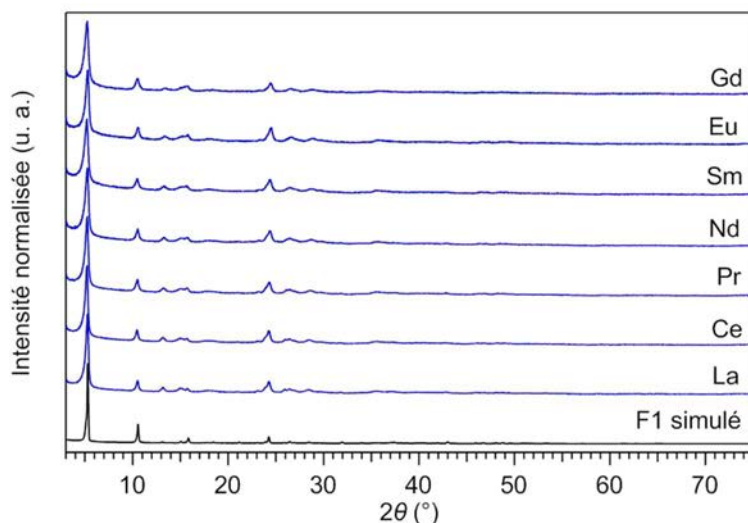


Figure 4.3 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés à base de ligands $(\text{dcpa})^{2-}$ et des terres rares les plus légères (TR = La-Gd excepté Pm) et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Par ailleurs, un affinement a été réalisé par la méthode de Le Bail⁷ avec le logiciel Fullprof⁸ (Figure 4.4 et Tableau 4.A).

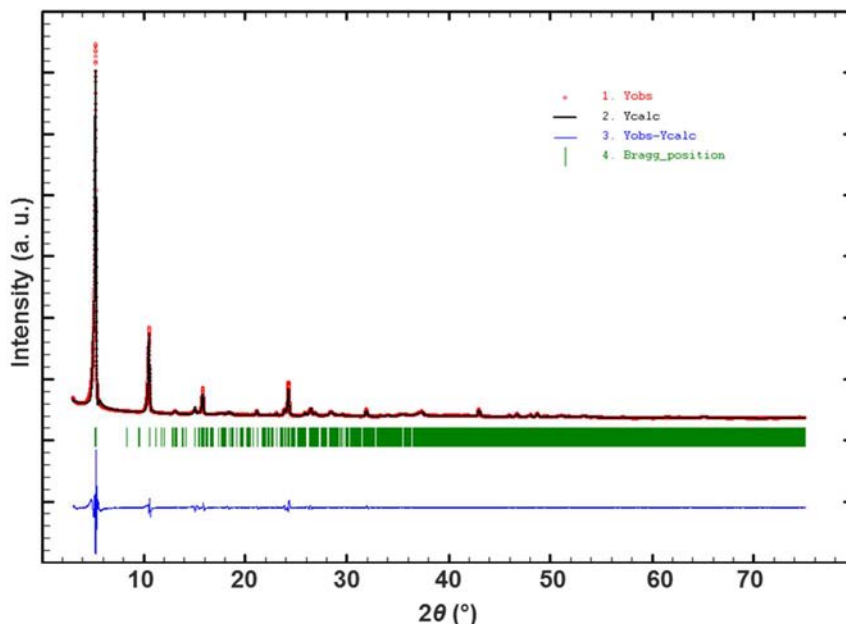


Figure 4.4 : Diagrammes expérimental (points rouge), calculé (ligne noire) et différentiel (ligne bleue) de diffraction aux rayons X sur poudre de $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ affiné dans le groupe d'espace $P2_1/c$ par la méthode de Le Bail⁷.

Tableau 4.A : Données cristallographiques du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ après affinement de Le Bail ⁷ .		
	Poudre	Monocristal ²
a (Å)	7.6709(4)	7.7876(4)
b (Å)	33.6188(13)	33.2606(25)
c (Å)	11.3405(7)	11.3796(5)
β (°)	101.429(4)	101.1520(10)
V (Å ³)	2866.5(3)	2891.9(2)
Z	4	4
D_{calc} (g.cm ⁻³)	2.31	2.345
R	0.166	-
R_w	0.169	-
χ^2	0.192	-
$\chi^2 = \sum_{(i)} \omega_i \cdot [y_{i \text{ calc}}(x) - y_{i \text{ obs}}(x)]^2$ (facteur d'accord)		

L'affinement du diagramme expérimental de la poudre microcristalline à base d' Eu^{3+} à partir de la structure cristalline obtenue par He & al², confirme leur isostructuralité.

Les spectres infrarouges des poudres microcristallines ont été enregistrés et sont similaires. A titre d'exemple, le spectre infrarouge du composé $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (Figure 4.5) présente les pics principaux des fonctions carboxylates (1386 cm^{-1} et 1560 cm^{-1}).

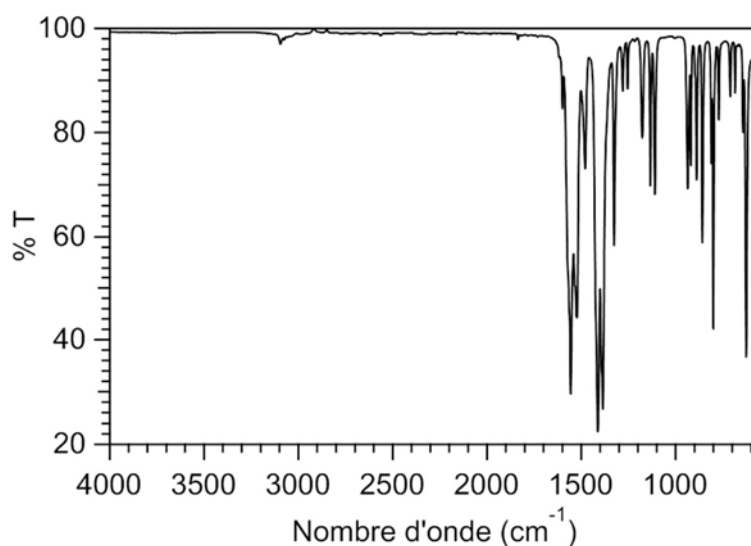


Figure 4.5 : Spectre infrarouge du composé $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ à température ambiante.

I.B.2) Composés hétéro-nucléaires

La préparation des poudres microcristallines hétéro-nucléaires, c'est-à-dire à base d'un mélange de plusieurs terres rares, a été réalisée suivant le même protocole que celui des composés homo-nucléaires. La différence tient au remplacement de la solution aqueuse de chlorures de terres rares par une solution aqueuse du mélange approprié de chlorures de terres

rars. Sur la base de leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, toutes les poudres microcristallines obtenues sont isostructurales à **F1** (A titre d'exemple, la série La/Eu est présentée dans la Figure 4.6, les autres séries sont visibles dans l'annexe 6). Leurs teneurs relatives en terres rares ont été mesurées par analyse EDS. A titre d'exemple, les mesures pour la série La/Eu sont présentées dans le Tableau 4.B, les autres séries sont visibles dans l'annexe 6.

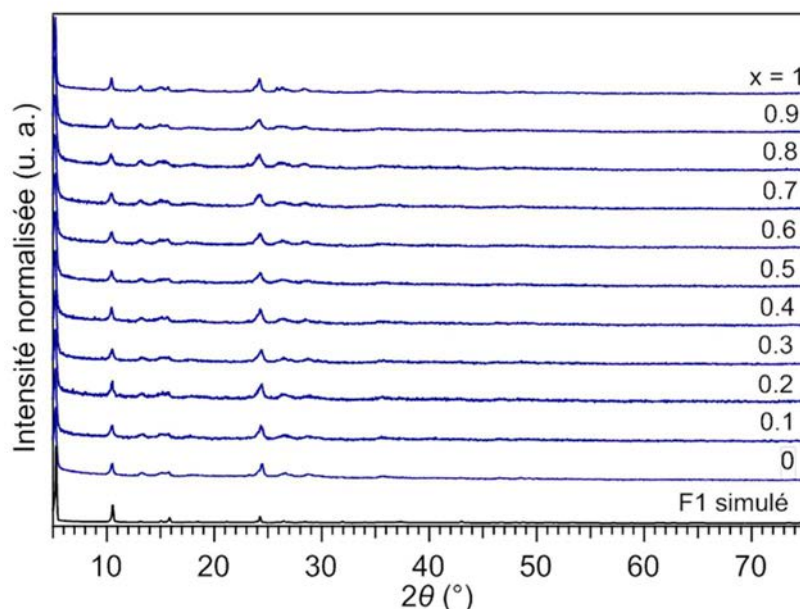


Figure 4.6 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[Eu_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.1 et diagramme simulé du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$.

Tableau 4.B : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[Eu_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Eu (III)	La (III)	Eu (III)
0.1	10	90	12(2)	88(2)
0.2	20	80	22(2)	78(2)
0.3	30	70	32(2)	68(2)
0.4	40	60	41(2)	59(2)
0.5	50	50	53(2)	47(2)
0.6	60	40	62(2)	38(2)
0.7	70	30	71(2)	29(2)
0.8	80	20	80(2)	20(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)
0.925	92.5	7.5	92(2)	8(2)
0.95	95.0	5.0	95(2)	5(2)
0.975	97.5	2.5	98(2)	2(2)

II. Propriétés thermiques

II.A. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques sous flux d'azote des composés de la famille structurale **F1** ont été réalisées. A titre d'exemple, l'analyse thermogravimétrique du composé microcristallin $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ a été reproduite (Figure 4.7).

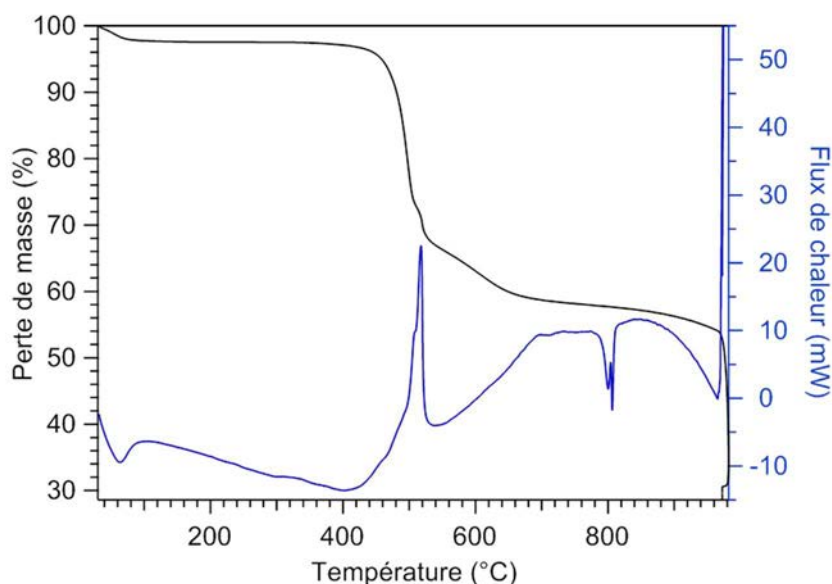


Figure 4.7 : Analyse thermique du composé $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ entre 25 et 950°C.

Ce composé présente une première perte de masse autour de 100°C qui correspond à la perte de la molécule d'eau de coordination (1.8% - Calc. 2.0%). Le composé anhydre obtenu est stable jusqu'à 400°C, température à laquelle le ligand commence à se décomposer. Après décomposition du ligand, le composé obtenu est Sm_2O_3 .

II.B. Thermodiffractogrammes

L'analyse thermique est complétée par une analyse par diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température. Les thermodiffractogrammes du composé $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (Figure 4.8) ont été enregistrés.

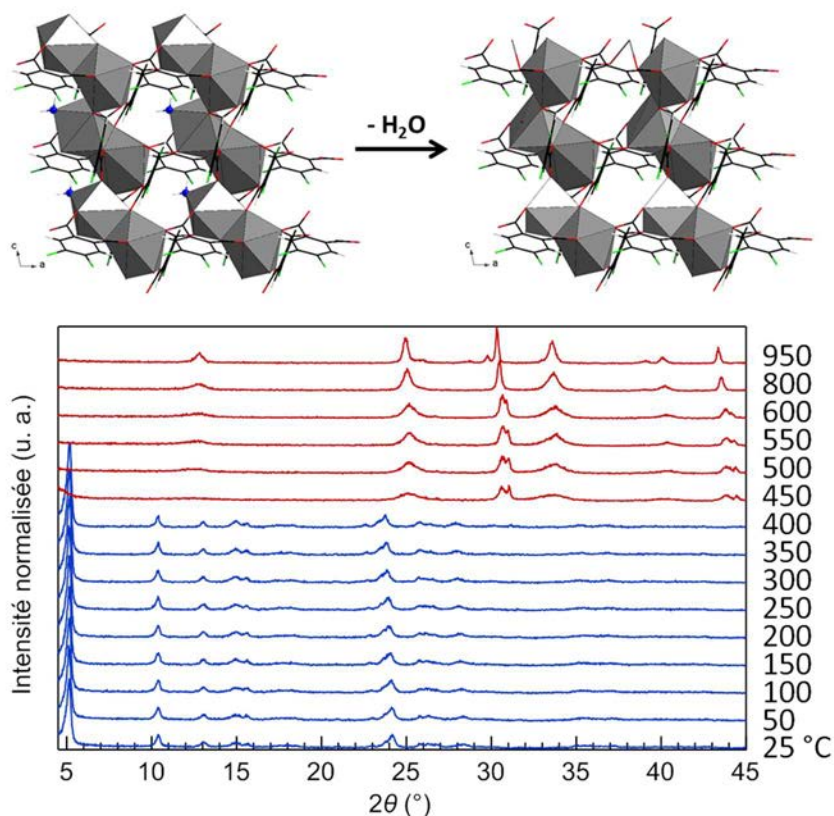


Figure 4.8 : Représentation schématique de la déshydratation (en haut) et thermodiffractogrammes du composé $[Sm_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ entre 25 et 950°C (en bas). Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont représentés en bleu.

Les résultats montrent que les phases hydratées et anhydres possèdent une structure cristalline similaire, ce qui confirme les observations obtenues par He *et al.*². Ce résultat est un avantage certain dès lors que la perte de molécules d'eau de coordination entraîne généralement un changement structural en raison de la versatilité des ions des terres rares. La conservation de la structure cristalline peut être expliquée par sa robustesse en raison des modes polydentes des pinces carboxylates et de la forte densité de liaisons halogène. Nous avons aussi remarqué que le composé déshydraté ne se réhydrate pas après suspension dans un bêcher d'eau distillée pendant quelques heures.

En conclusion, les composés appartenant à **F1** sont de bons candidats potentiels pour une application industrielle dans le marquage en raison de la robustesse de la structure cristalline et de la stabilité thermique élevée (jusqu'à 400°C) pour ces matériaux. Ces résultats incitent à étudier les propriétés optiques de ces polymères de coordination.

III. Propriétés optiques des composés homo-nucléaires

III.A. Composé $[La_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$

Le spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) du composé $[La_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (Figure 4.9) a été enregistré à 77 K.

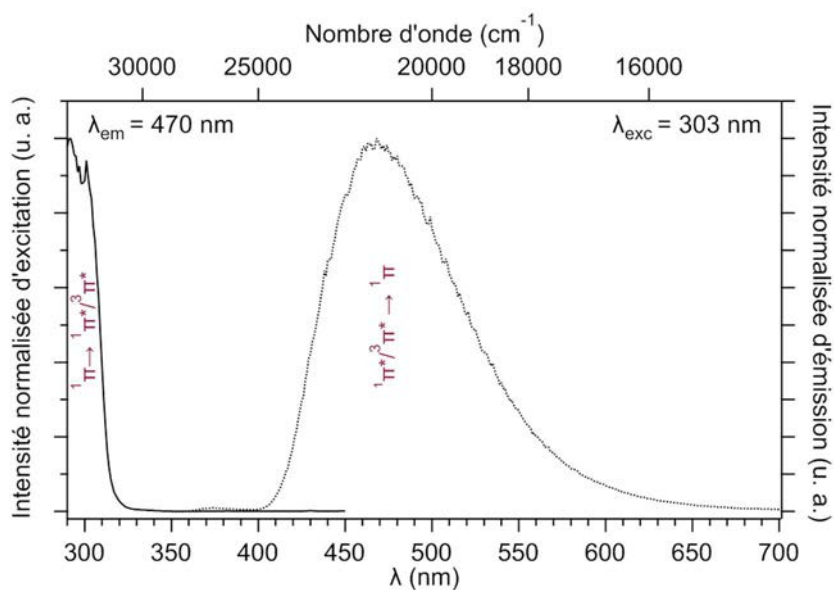


Figure 4.9 : Spectres d'excitation et d'émission du composé $[La_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ à l'état solide et à 77 K.

Le spectre d'émission présente une bande large de phosphorescence liée aux transitions électroniques du ligand. Le spectre d'émission permet d'accéder au niveau d'énergie de l'état triplet du ligand par l'estimation de la plus courte longueur d'onde de la bande de phosphorescence ($405 \text{ nm} \approx 24\,700 \text{ cm}^{-1}$). Par ailleurs, dans le cadre des polymères de coordination à base de terres rares, le composé $[La_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ est l'un des composés avec le plus long temps de vie de phosphorescence obtenu par notre groupe ($\tau_{\text{obs}} = 124(1) \text{ ms}$)^{4,9}.

Le spectre d'absorption UV-visible du composé $[La_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (Figure 4.10) permet d'estimer la position de l'état singulet de plus basse énergie par la mesure de la plus grande longueur d'onde d'absorption.

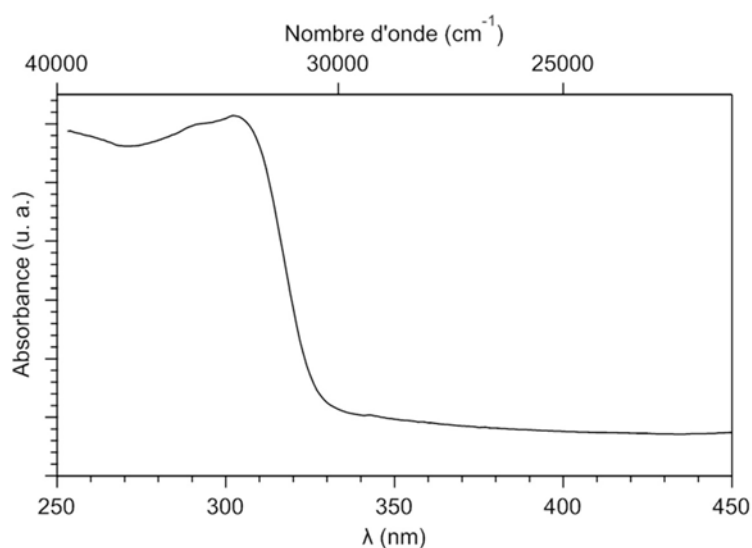


Figure 4.10 : Spectre d'absorption UV-Visible à l'état solide et à température ambiante du composé $[La_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$.

Ce système possède un mécanisme de conversion inter-système efficace en raison d'une différence d'énergie supérieure à $5\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 6\,100\text{ cm}^{-1}$) entre l'état singulet excité de plus basse énergie et l'état triplet. La règle empirique de Reinhoudt¹⁰ est donc vérifiée. Les transferts d'énergie du ligand vers le métal sont présumés provenir de l'état triplet.

III.B. Composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$

Comme nous l'avons abordé dans le chapitre 2, les composés à base d'euporium font partie des composés possédant les meilleures propriétés de luminescence dans le domaine du visible¹¹. Le spectre d'excitation et d'émission du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ont été enregistrés à 293 K et à l'état solide (Figure 4.11).

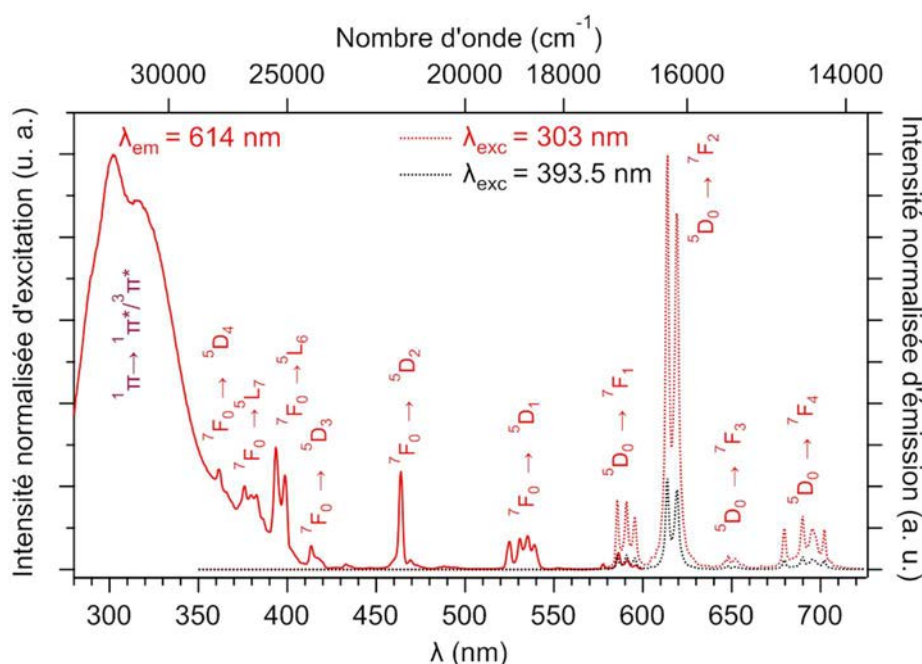


Figure 4.11 : Spectres d'excitation et d'émission du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ à l'état solide et à 293 K.

Le spectre d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 614\text{ nm}$) présente une bande large avec une intensité maximale à 303 nm qui correspond aux transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ du ligand. Le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente donc un effet d'antenne efficace. Le spectre d'excitation montre aussi des bandes fines correspondant aux transitions 4f-4f de l'ion Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_{4-1}$ et $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_{7-6}$. Sous une excitation à 303 nm, le spectre d'émission présente les transitions caractéristiques de l'ion Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1-4}$. L'excitation directe de la transition $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ($\lambda_{\text{exc}} = 393.5\text{ nm}$) conduit aussi au spectre d'émission caractéristique de l'ion Eu^{3+} . La comparaison entre les deux spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 303$ et 393.5 nm) montre que l'excitation par effet d'antenne est efficace.

Le composé présente une forte luminance ($L = 51(3)\text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ sous un flux lumineux de $0.75(2)\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $\lambda_{\text{exc}} = 312\text{ nm}$) et une couleur rouge facilement identifiable à l'œil nu. Les coordonnées colorimétriques CIE (x, y) sont (0.66, 0.34). Le rendement quantique global et le temps de vie observé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ sont respectivement de 28(3)% et

1,42(1) ms (décroissance mono-exponentielle). Sur la base du rendement quantique global, le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ fait partie des 15 meilleurs polymères de coordination à base d' Eu^{3+} (voir chapitre 2). Cette valeur est en accord avec la règle de Latva¹² qui montre que la position de l'état triplet ($\approx 24\,700\text{ cm}^{-1}$) du composé favorise les transferts du ligand vers le métal. L'efficacité des transferts d'énergie du ligand vers le métal et le rendement intrinsèque ont été calculés par la relation vue dans le chapitre 2. Les valeurs sont résumées dans le Tableau 4.C.

Tableau 4.C : Rendements quantiques, temps de vie et efficacité de sensibilisation du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Composé	$Q_{\text{Eu}}^{\text{lig}} (\%)$	$\tau_{\text{obs}} (\text{ms})$	$\tau_{\text{rad}} (\text{ms})$	$\eta_{\text{sens}} (\%)$	$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} (\%)$
$[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	28(3)	1.42(1)	2.7(1)	53	53(2)

Comparé à d'autres polymères de coordination obtenus par notre groupe^{9,13-16}, le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente des transferts d'énergie du ligand vers le métal modérés ($\eta_{\text{sens}} = 53\%$) mais un rendement quantique intrinsèque élevé ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = 53(2)\%$). La valeur élevée du rendement quantique intrinsèque ainsi que l'unique molécule d'eau de coordination de l'unité asymétrique suggèrent que les désexcitations vibrationnelles des liaisons O-H ont une importance relativement faible. Les mécanismes de transfert d'énergie sont résumés sur la Figure 4.12.

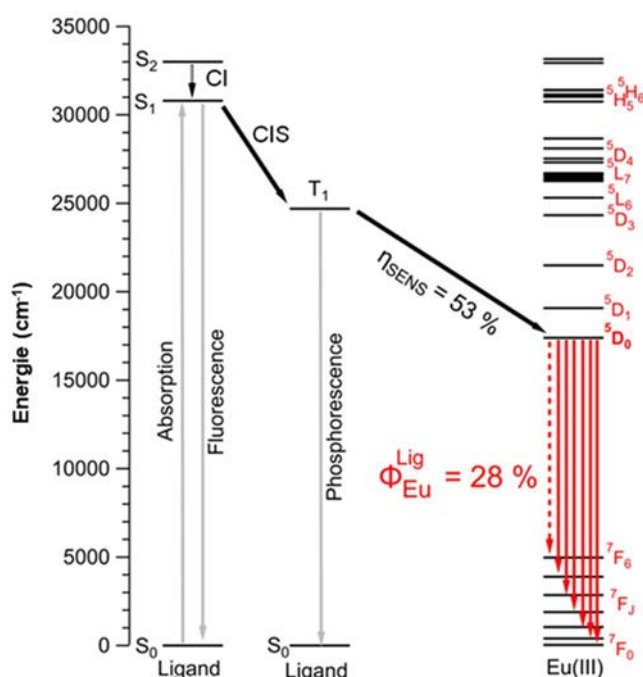


Figure 4.12 : Représentation schématique des mécanismes de transferts d'énergie dans le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$. Les flèches en rouge correspondent aux émissions dans le domaine du visible (trait continu) et dans le domaine du proche infrarouge (trait en pointillé). CI : Conversion interne, CIS : Conversion inter-système, S : état singulet, T : état triplet, η_{sens} : efficacité de sensibilisation.

Afin de valider la faible contribution des désexcitations vibrationnelles des liaisons O-H, le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ a été déshydraté à 473 K sous un flux d'azote pendant 2 heures afin d'obtenir le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3]_\infty$. Les spectres d'excitation et d'émission de ces deux composés ont été enregistrés et comparés (Figure 4.13).

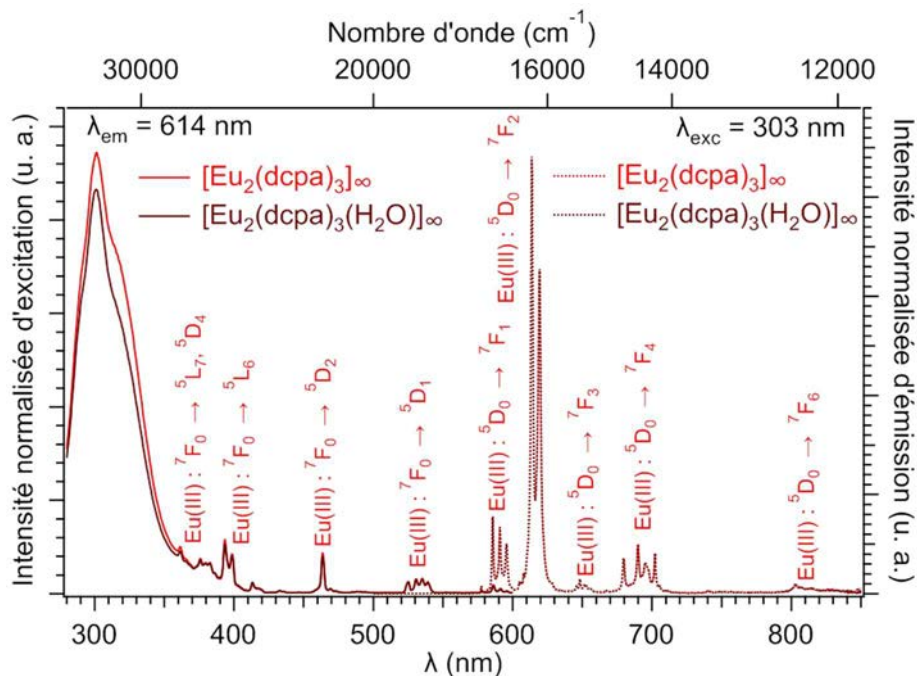


Figure 4.13 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$) et spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) des composés $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3]_\infty$ à 293 K et à l'état solide.

Le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3]_\infty$ présente un rendement quantique global et un temps de vie respectifs de 28(2)% et 1.38(1) ms (décroissance mono-exponentielle). Les deux composés présentent des spectres de luminescence similaires, ce qui confirme que les désexcitations vibrationnelles des liaisons O-H sont négligeables dans ce système. Par ailleurs, cette caractéristique est intéressante industriellement en raison de la stabilité des propriétés optiques avec la modification de la température. La suite de ce chapitre se focalise sur les composés hydratés en raison de la faible influence de l'hydratation du composé sur les propriétés optiques.

Afin d'étudier l'évolution des propriétés de luminescence en fonction de la température, les spectres d'émission à différentes températures ont été enregistrés entre 293 K et 383 K pour le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (Figure 4.14).

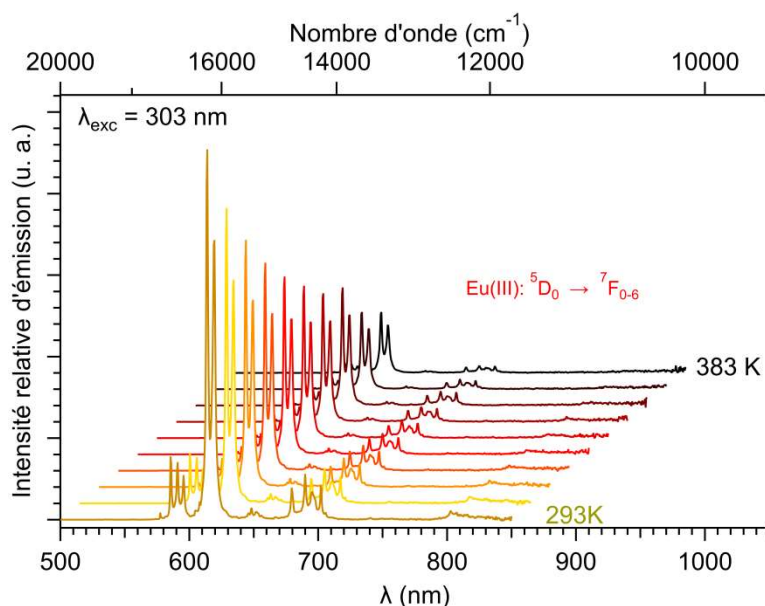


Figure 4.14 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide dans le domaine du visible en fonction de la température (293 K - 383 K) des composés $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$.

L'augmentation de la température induit une diminution de la luminescence, expliquée par l'augmentation des mécanismes liés aux désexcitations vibrationnelles¹⁷.

III.C. Autres composés homo-nucléaires

Les spectres d'excitation et d'émission du composé $[Pr_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ ont été enregistrés à 293 K et à l'état solide (Figure 4.15). Les coordonnées colorimétriques CIE (x, y) sont visibles en annexe 6.

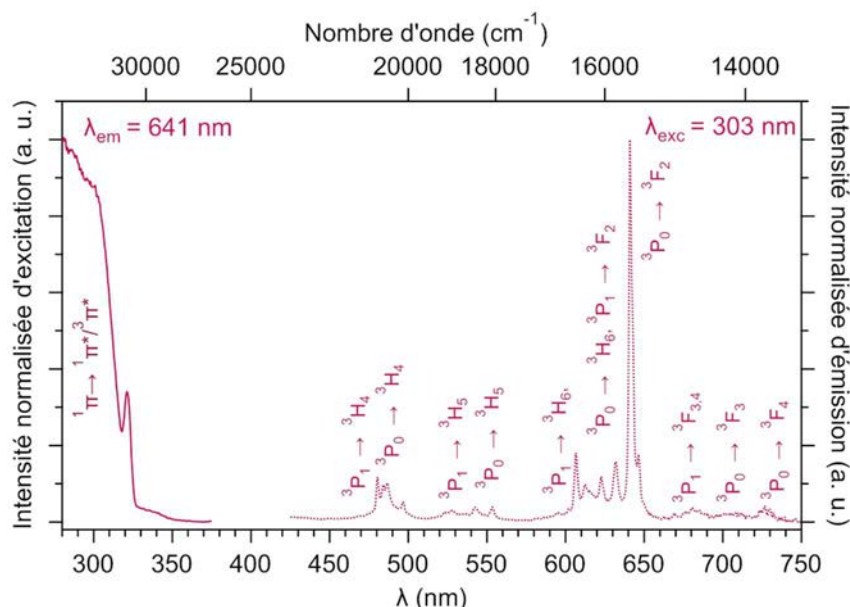


Figure 4.15 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 641 \text{ nm}$) et spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) dans le domaine du visible du composé $[Pr_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ à l'état solide et à 293 K.

Le spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 641 \text{ nm}$) présente une bande large correspondant aux transitions électroniques du ligand. L'effet d'antenne est efficace pour ce composé. Le spectre

d'émission enregistré entre 425 et 750 nm ($\lambda_{exc} = 303$ nm) montre des bandes fines correspondant aux transitions caractéristiques de l'ion Pr^{3+} : $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{H}_{4-6}$ et $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{F}_{2-4}$. Malgré l'excellente résolution pour un spectre de l'ion Pr^{3+} , le rendement quantique et la luminance sont trop faibles et n'ont pas pu être mesurés avec nos équipements.

Les spectres d'excitation et d'émission dans le domaine du proche infra-rouge du composé $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ont été enregistrés à l'état solide et à 293 K (Figure 4.16).

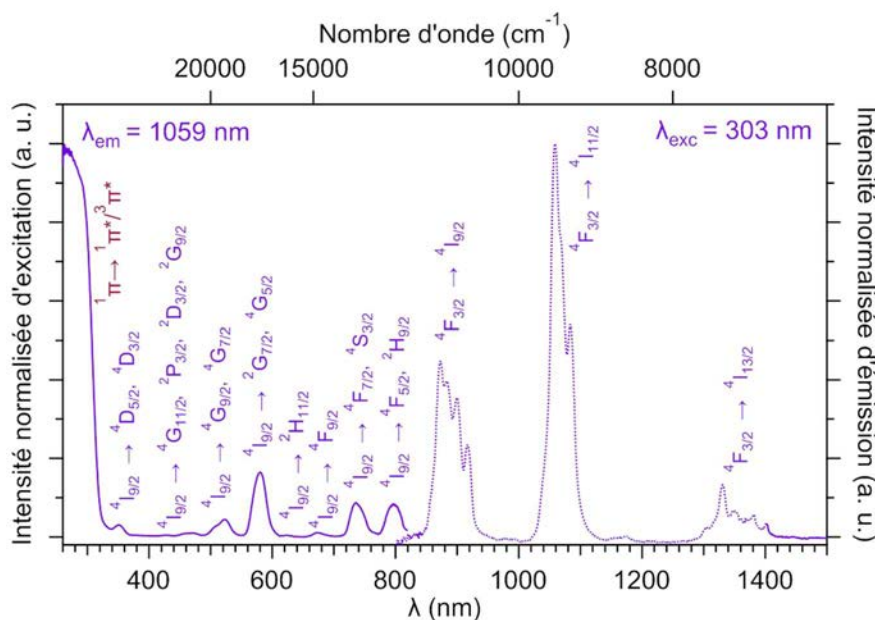


Figure 4.16 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 1059$ nm) et spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) dans le domaine du proche infrarouge du composé $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ à l'état solide et à 293 K.

Le spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 1059$ nm) présente une bande large attribuée aux transitions électroniques du ligand, ce qui indique un effet d'antenne efficace. Le spectre d'excitation présente aussi les bandes fines des transitions 4f-4f de l'ion Nd^{3+} . Le spectre d'émission enregistré entre 800 et 1500 nm ($\lambda_{exc} = 303$ nm) expose des bandes fines qui correspondent aux transitions caractéristiques de l'ion Nd^{3+} : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2-13/2}$.

Le spectre d'excitation et les spectres d'émission dans le domaine du visible et du proche infrarouge du composé $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ont été enregistrés à l'état solide et à 293 K (Figure 4.17). Les coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ont été mesurées (voir annexe 6).

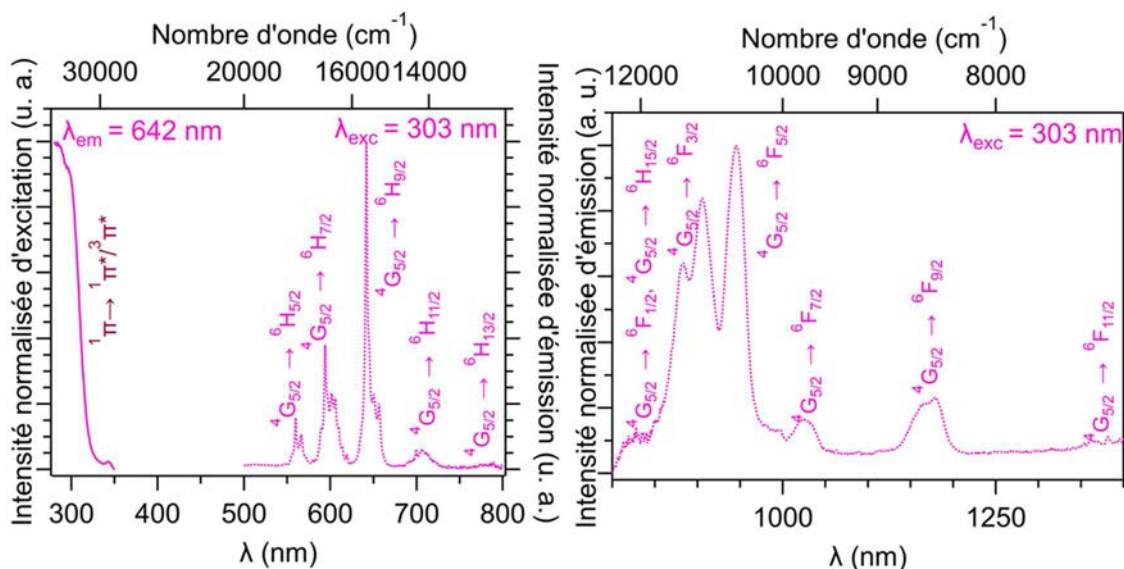


Figure 4.17 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 642 \text{ nm}$) et spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) dans le domaine du visible (à gauche) et du proche infrarouge (à droite) du composé $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ à l'état solide et à 293 K.

Le spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 642 \text{ nm}$) du composé $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente une bande large correspondant aux transitions électroniques du ligand. Ce composé présente donc un effet d'antenne efficace. Les spectres d'émission enregistrés entre 500 et 1400 nm exposent les transitions caractéristiques de l'ion Sm^{3+} dans le domaine du visible (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2-13/2}$) et du proche infrarouge (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}, {}^6\text{F}_{1/2-11/2}$). Malgré la bonne signature optique dans le domaine du visible, le rendement quantique et la luminance sont trop faibles et n'ont pas pu être mesurés avec nos équipements. Le temps de vie observé est de $0.6(1) \mu\text{s}$. Ce composé présente des propriétés moins intéressantes que les composés à base de samarium publiés auparavant (voir chapitre 2).

Pour conclure cette partie, les composés homo-nucléaires appartenant à **F1** présentent des propriétés optiques très intéressantes, dominées par le composé à base d' Eu^{3+} . Le composé $[\text{Pr}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente un rare spectre avec une telle résolution pour l'ion Pr^{3+} dans un polymère de coordination. Afin d'optimiser les propriétés de luminescence, deux stratégies impliquant un mélange de terres rares (composés hétéro-nucléaires) peuvent être élaborées : l'effet de dilution et l'effet cascade".

IV. Propriétés optiques des composés hétéro-nucléaires

IV.A. Séries $[\text{TR}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu)

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre 2, les transferts d'énergie intermétalliques qui réduisent la luminescence sont efficaces lorsque les ions TR^{3+} optiquement actifs sont séparés d'une distance de moins de 10 \AA ^{18,19}.

Pour rappel, la structure bidimensionnelle des composés appartenant à **F1** peut être décrite par une juxtaposition de plans moléculaires. Les mécanismes de transfert d'énergie

intermétalliques entre deux ions de plans moléculaires adjacents sont supposés faiblement efficaces, ce qui est dû à l'éloignement des ions TR^{3+} entre eux. ($d_{\text{Eu-Eu}} > 14 \text{ \AA}$). Au sein d'un plan moléculaire, un ion Eu^{3+} est entouré de 13 autres ions TR^{3+} dans un rayon de 10 \AA (Figure 4.18). Les transferts d'énergie intermétalliques sont présumés efficaces au niveau intramoléculaire. Une des stratégies pour réduire le *quenching* intermétallique est de diluer le système par un ion optiquement inactif (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} et Lu^{3+}). Dans ce système, l'effet de dilution devrait être optimal pour une teneur x en ion optiquement inactif de 93%. L'ion La^{3+} a été choisi pour assurer la dilution en raison de sa structure cristalline (composé homo-nucléaire appartenant à **F1**) et de sa cristallinité ($[\text{Gd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ est proche de la limite structurale).

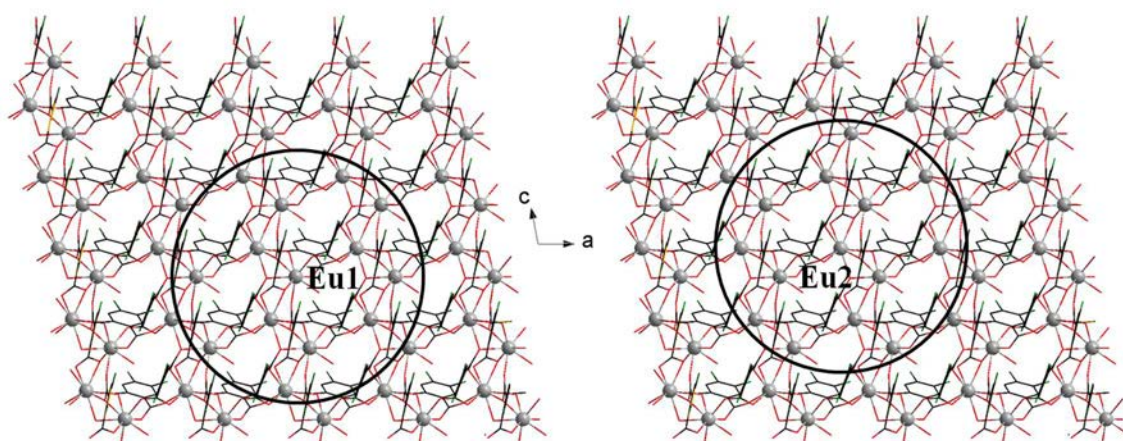


Figure 4.18 : Vue d'un feuillet en projection selon b par rapport à un atome central (rond gris) Eu1 (à gauche) et Eu2 (à droite). Le cercle noir représente une distance de 10 \AA .

Ainsi quatre séries de composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[\text{TR}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ($\text{TR} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu et $0 \leq x \leq 1$) ont été synthétisées. Les séries sont abrégées dans la suite de cette thèse par le formalisme $\text{TR}(1)/\text{TR}(2)/\text{TR}(3)\dots$ Les spectres d'émission, les mesures de luminance, les données colorimétriques et les photographies des pastilles sous irradiation UV de la série de composés hétéro-nucléaires La/Eu sont présentés sur la Figure 4.19 (voir annexe 6 pour les valeurs des coordonnées colorimétriques et de luminances).

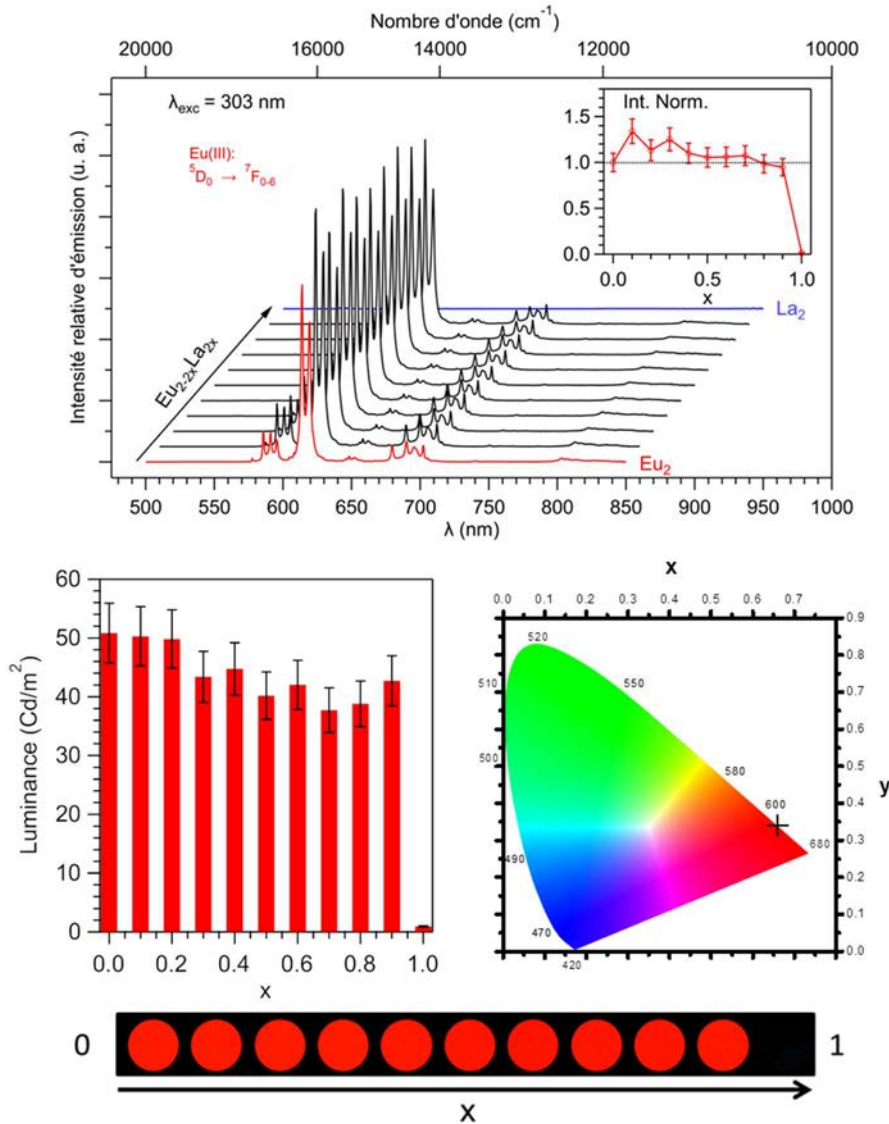


Figure 4.19 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut), intensité intégrée des transitions observées pour l'ion Eu^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ fixée à 1 (en insert), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV versus x ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés $[\text{Eu}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$. Barres d'erreurs = 10%.

L'intensité de la luminescence est constante quelle que soit la valeur de x . L'effet de dilution compense donc la diminution du nombre de centres émetteurs, ce qui est rarement observé pour l'euporium^{9,13,16}. Ces résultats suggèrent que les transferts d'énergie intermétalliques sont efficaces dans ces composés. Il faut une teneur relative élevée en lanthane pour supprimer ces transferts intermétalliques. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur relative en lanthane est un avantage pour une application industrielle en raison du faible coût du lanthane (voir chapitre 2). La série La/Eu montre que la dilution des ions Eu^{3+} optiquement actifs par des ions La^{3+} optiquement inactifs est une stratégie prometteuse.

Afin de vérifier que la stratégie de dilution est efficace pour les autres composés de cette famille, les spectres d'émission dans le domaine du visible et du proche infrarouge (Figure 4.20 et Figure 4.21 pour La/Pr, Figure 4.22 pour La/Nd et Figure 4.23 pour La/Sm,) ont été enregistrés pour les différentes séries de composés de formule chimique $[TR_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (avec $0 \leq x \leq 1$ et TR = Nd, Pr et Sm). Les mesures de luminance, de colorimétrie et les photographies des pastilles sous irradiation UV de la série La/Sm sont aussi présentées sur la Figure 4.23 (voir annexe 6 pour les valeurs des coordonnées colorimétriques et de luminances).

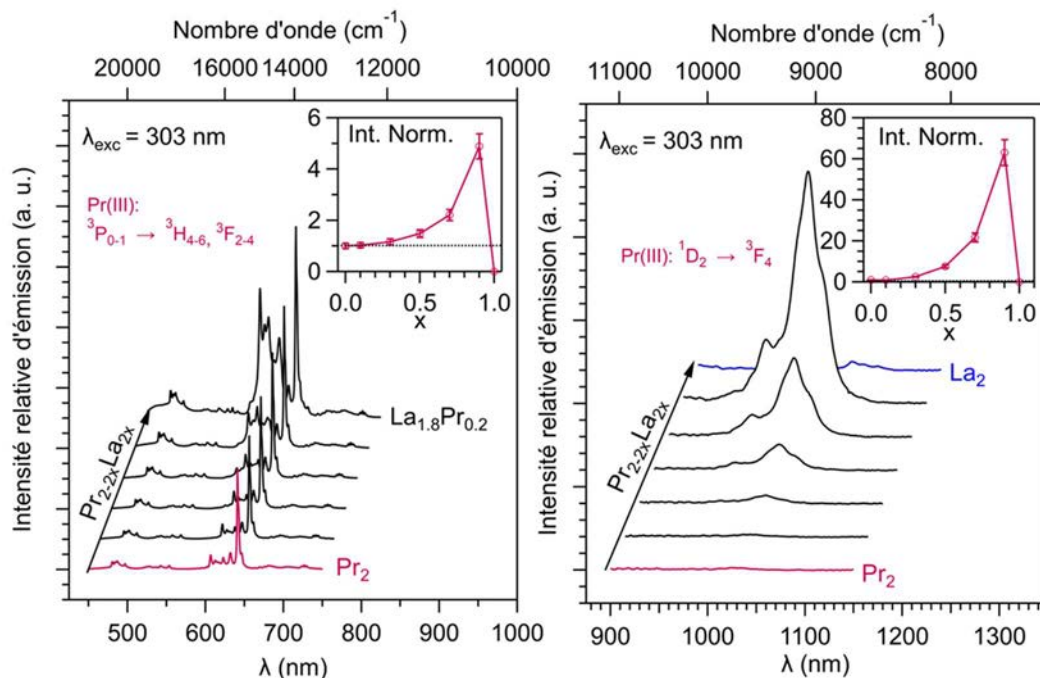


Figure 4.20 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (à gauche) et du proche infrarouge (à droite), intensité intégrée des transitions observées pour l'ion Pr^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[Pr_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ fixée à 1 (en inserts) de la série de composés $[Pr_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (pas de 0.2). Barres d'erreurs = 10%.

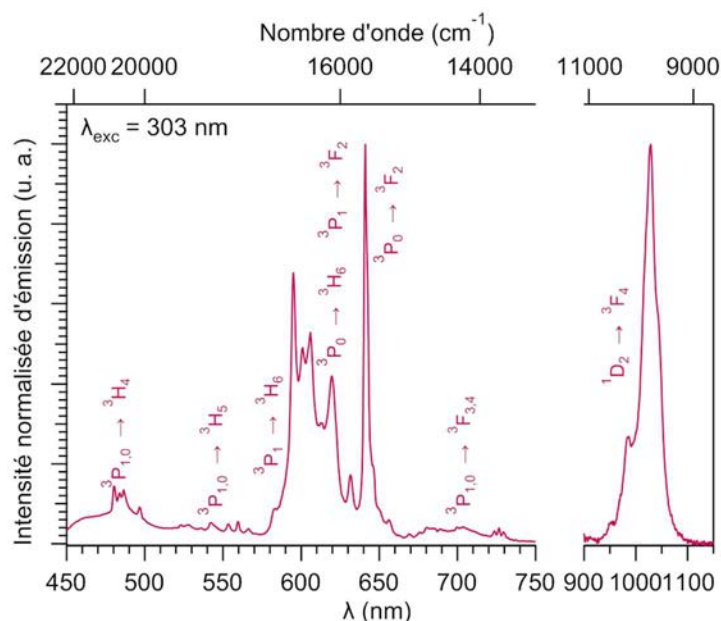


Figure 4.21 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible et proche infra-rouge du composé $[\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

L'effet de dilution de la série La/Pr est plus efficace que celle de la série La/Eu. La luminescence atteint un maximum pour $x = 0.9$ et augmente d'un facteur 4.9 dans le domaine du visible et de 63.1 dans le domaine du proche infrarouge par rapport au composé homo-nucléaire $[\text{Pr}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$. L'effet de dilution a permis d'obtenir un spectre d'émission résolu (Figure 4.21) de l'ion Pr^{3+} pour le composé $[\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ dans le domaine du visible et surtout dans le domaine du proche infra-rouge.

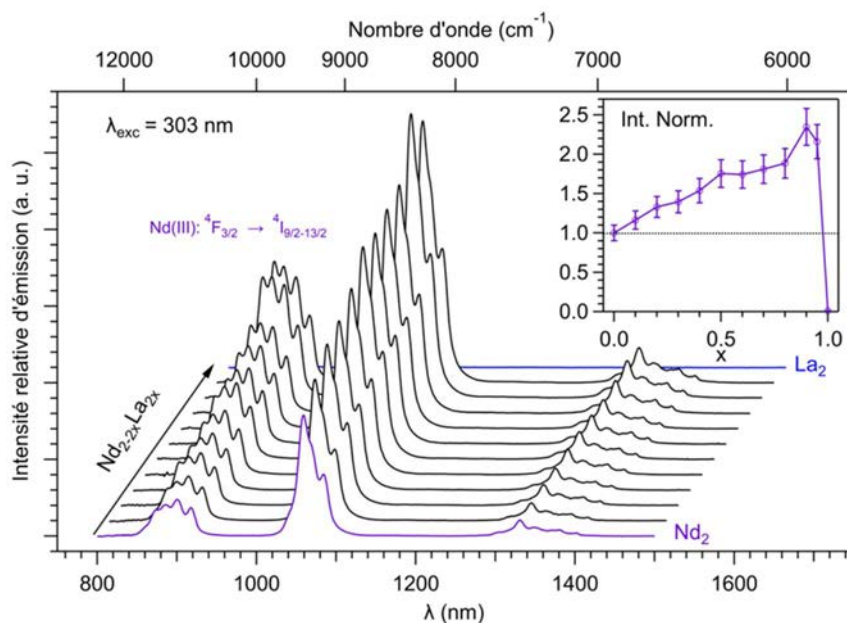


Figure 4.22 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du proche infrarouge de la série de composés $[\text{Nd}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$. En insert, intensité intégrée des transitions observées pour l'ion Nd^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ fixée à 1. Barres d'erreurs = 10%.

La série La/Nd présente une augmentation d'un facteur 2.3 pour le composé dilué ($x = 0.9$) par rapport au composé homo-nucléaire $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ dans le domaine du proche infrarouge. Le comportement de la série est intermédiaire entre les séries La/Pr et La/Eu.

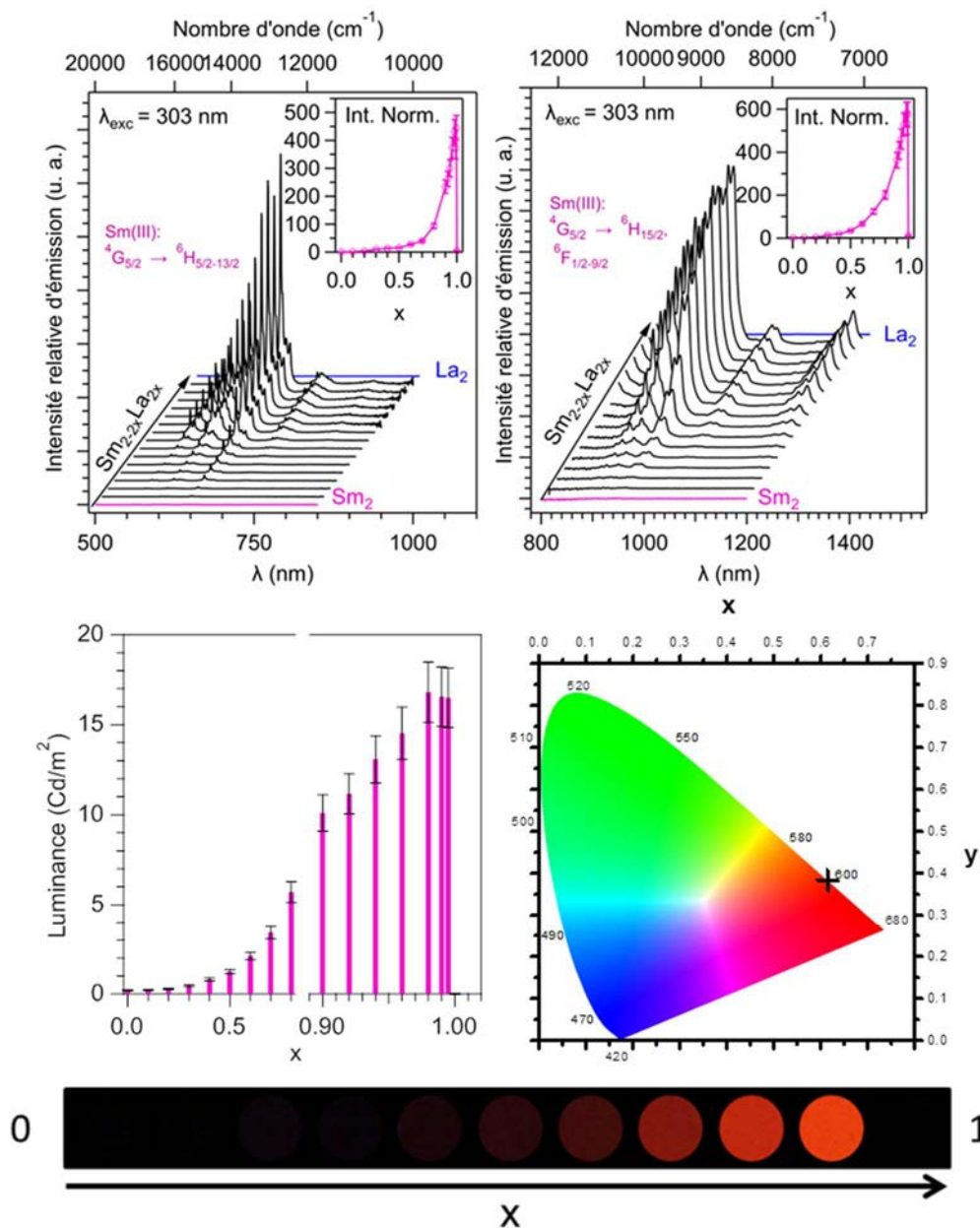


Figure 4.23 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite), intensité intégrée des transitions observées pour l'ion Sm^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$) (au centre à droite) de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (pas de 0.1 de $0 \leq x \leq 0.9$ et pas de 0.02 de $0.9 \leq x \leq 1$) et photographies des pastilles de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (par pas de 0.1 de $0 \leq x \leq 1 + 0.98$) sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$) (en bas). Barres d'erreurs = 10%.

L'effet de dilution dans la série La/Sm est beaucoup plus efficace que pour les autres séries. La luminescence croît fortement avec l'augmentation de la teneur en lanthane. Le polymère de coordination dont l'intensité de luminescence est la plus forte est le composé $[\text{Sm}_{0.04}\text{La}_{1.96}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$. Comparées au composé homo-nucléaire $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, les intensités de luminescence intégrées dans le domaine du visible et du proche infrarouge sont respectivement multipliées par des facteurs 432 et 576. Le composé $[\text{Sm}_{0.04}\text{La}_{1.96}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente aussi un rendement quantique élevé de 9.2(2)% (à comparer avec < 0.1% pour le composé homo-nucléaire) et un long temps de vie de 0.38(1) ms (à comparer avec 0.6 μs pour le composé homo-nucléaire). Sur la base du rendement quantique, le composé $[\text{Sm}_{0.04}\text{La}_{1.96}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ concurrence directement les meilleurs polymères de coordination à base de Sm^{3+} décrits à ce jour²⁰⁻²³ (voir chapitre 2). En outre, sa luminance est supérieure à 15(3) $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ (sous un flux lumineux de 0.75(2) $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$) et sa teinte rouge orangé est aisément visible sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$).

Le Tableau 4.D (voir annexe 6 pour un tableau détaillé) résume les facteurs d'augmentation de l'intensité de luminescence des composés hétéro-nucléaires les plus luminescents des quatre séries par rapport aux composés homo-nucléaires associés. L'effet de dilution est efficace pour toutes les séries. Cependant, des comportements différents sont observés.

Tableau 4.D : Intensité intégrée des transitions observées des composés les plus luminescents des séries La/Pr, La/Nd, La/Sm et La/Eu.

Composés	Intensité intégrée de transitions observées	
	Domaine du visible*	Domaine du proche infra-rouge*
$[\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	4.9	63.1
$[\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	-	2.3
$[\text{Sm}_{0.04}\text{La}_{1.96}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	432	576
$[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	1.3	-

*Intensité intégrée des transitions observées des homo-nucléaires correspondants a été fixé à 1.

L'isostructuralité des composés suggère que la différence comportementale des séries à l'effet de dilution est issue des différences au niveau des transferts d'énergie entre le ligand et le métal. Ces différences proviennent des écarts énergétiques entre les niveaux du ligand et les différents ions TR^{3+} (Figure 4.24).

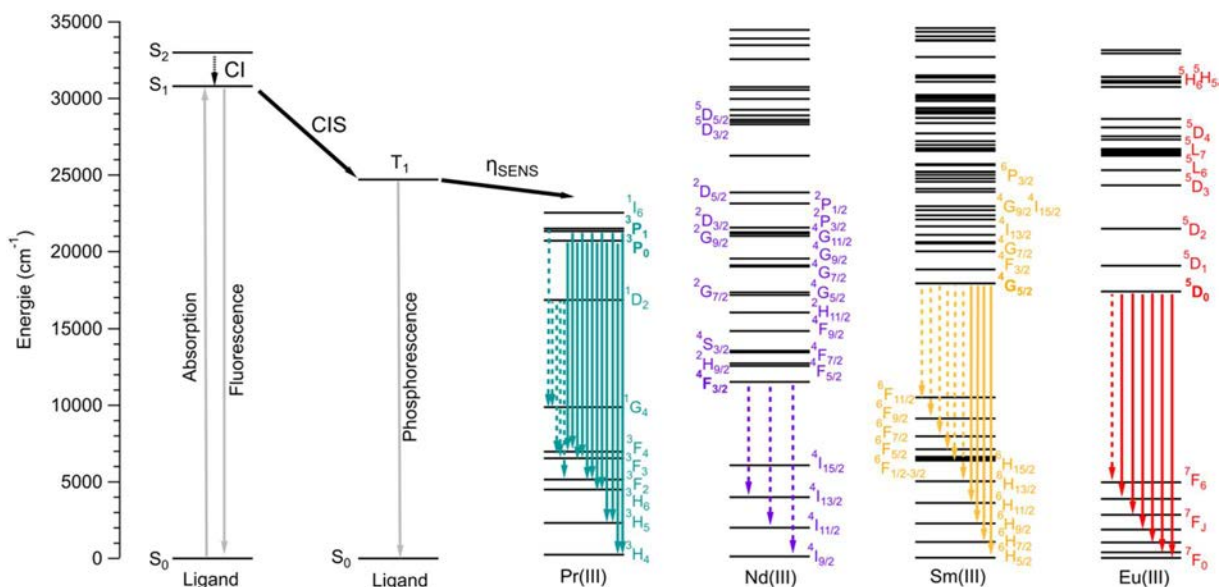


Figure 4.24 : Représentation schématique du diagramme d'énergie partiel pour le ligand $(dcpa)^{2-}$ et les ions Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} et Eu^{3+} . Les flèches en trait plein et en trait pointillé entre deux niveaux d'énergie des ions TR^{3+} correspondent respectivement à des transitions dans le domaine du visible et du proche infrarouge. CI : conversion interne, CIS : conversion inter-système, S : état singulet, T : état triplet, η_{sens} : efficacité de sensibilisation.

Comme nous l'avons remarqué dans les chapitres précédents, les transitions non-radiatives de désexcitations vibrationnelles par des liaisons de haute énergie (C-H, C=C, C-O...) sont nécessairement présentes dans les composés de coordination. Ces désexcitations influencent fortement les propriétés de luminescence et dépendent de la terre rare. Par ailleurs, l'amplitude de la différence comportementale des séries à l'effet de dilution était inattendue. Ces résultats suggèrent que les mécanismes non radiatifs de *quenching* intermétallique et de désexcitations vibrationnelles varient en fonction de l'ion TR^{3+} .

IV.B. Etude des mécanismes vibrationnels en température

Afin de vérifier l'influence de ces deux mécanismes thermo-dépendants¹⁹, les spectres d'émission en fonction de la température des composés $[TR_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ et $[TR_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu) ont été enregistrés entre 70 K et 300 K (par pas de 20 K) (voir annexe 6). Les intensités intégrées ont été tracées en fonction de la température (Figure 4.25).

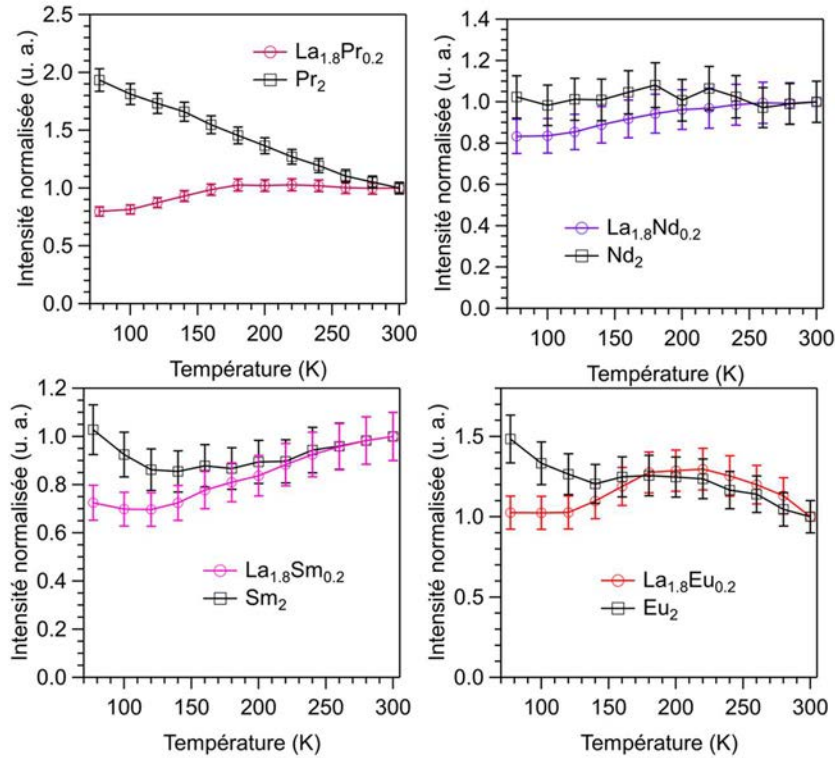


Figure 4.25 : Intensité intégrée normalisée d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) en fonction de la température (77 K - 300 K) des composés $[\text{Pr}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Pr}_{1.8}\text{La}_{0.2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (en haut à gauche), $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (en haut à droite), $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Sm}_{1.8}\text{La}_{0.2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (en bas à gauche) et $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (en bas à droite). Barres d'erreurs = 10%.

Les résultats montrent des comportements différents entre les composés. Les composés à base de Nd^{3+} sont faiblement impactés par la température. Les composés dilués et purs à base d' Eu^{3+} et de Sm^{3+} présentent un comportement similaire : la tendance est identique de 300 K jusqu'à une température dite "critique" à partir de laquelle le composé homonucléaire est plus sensible à la température. Les composés purs et dilués à base de Pr^{3+} montrent respectivement une augmentation et une diminution de l'intensité de luminescence à basse température.

Les différences comportementales prouvent que les transferts d'énergie intermétalliques et les mécanismes vibrationnels varient de façons importantes en fonction de la terre rare. Les spectres d'émission en fonction de la température des composés $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm, Eu) montrent une faible influence de la température sur l'intensité de luminescence. Nous pouvons suggérer que cette faible influence de la température sur les composés est liée à la rigidité de la structure cristalline qui limite les vibrations.

IV.C. Séries $[\text{TR}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Nd, Sm)

La spectaculaire augmentation de la luminescence par effet de dilution encourage à approfondir nos connaissances sur ces composés. Une autre stratégie est l'alimentation d'un niveau émetteur par des transferts d'énergie intermétalliques entre deux ions optiquement

actifs, appelée aussi "effet cascade". L'ion Eu^{3+} , qui présente les meilleures propriétés de luminescence, a été choisi pour être couplé aux niveaux émetteurs des ions Pr^{3+} , Nd^{3+} et Sm^{3+} . Ainsi les séries de composés di-nucléaires $[\text{TR}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ($\text{TR} = \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm et $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) ont été synthétisées. Les spectres d'émission de ces trois séries enregistrés à 293 K et à l'état solide ainsi que les études optiques sont présentés sur la Figure 4.26, la Figure 4.27 et la Figure 4.28 (voir annexe 6 pour les valeurs de coordonnées colorimétriques et de luminances).

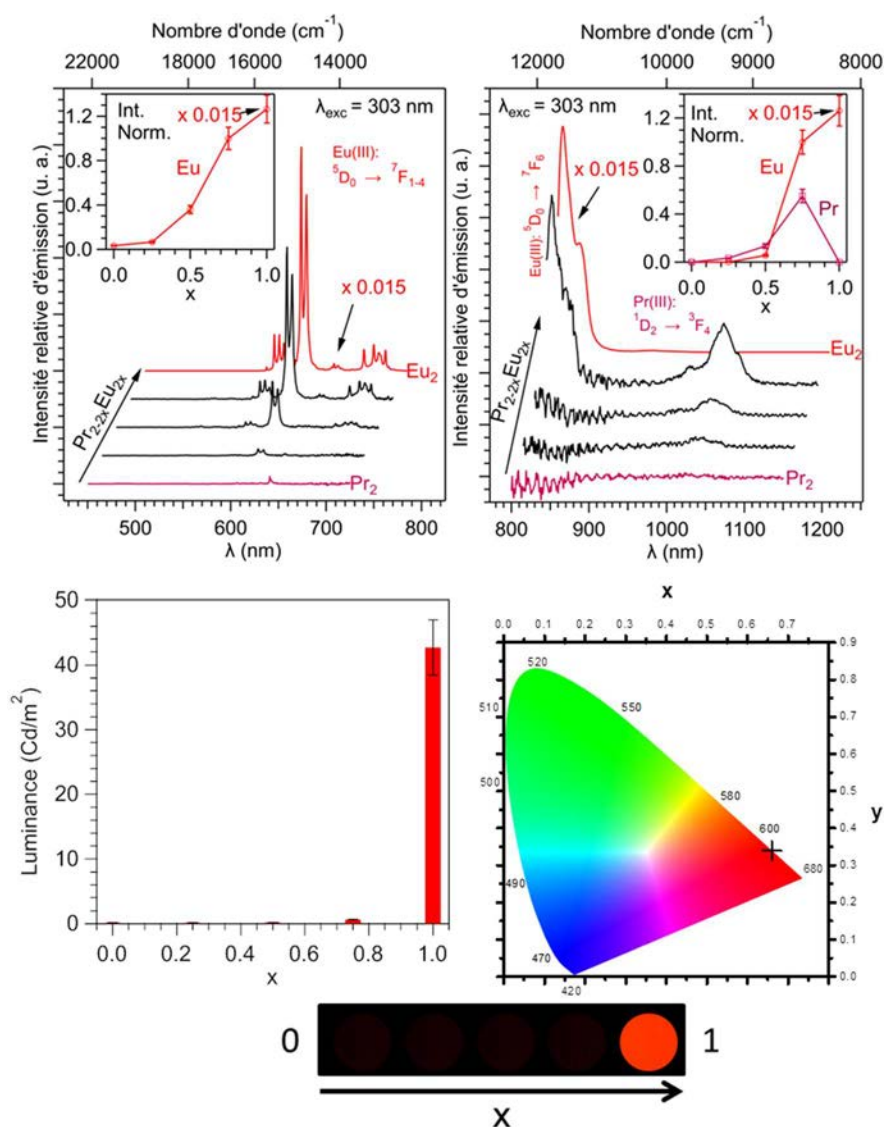


Figure 4.26 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite) avec le spectre d'émission du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ multiplié par 0.015, intensité intégrée des transitions observées pour les ions Eu^{3+} et Pr^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312$ nm) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés $[\text{Pr}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (pas de 0.25). Barres d'erreurs = 10%.

La série Eu/Pr présente un faible "effet cascade" pour la transition $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ dans le domaine du proche infrarouge à fort taux d'euprium ($x = 0.75$). La position des niveaux énergétiques explique cette augmentation de la luminescence de l'ion Pr^{3+} (Figure 4.24) pour lequel des transferts d'énergie s'effectuent préférentiellement vers le niveau 1D_2 de l'ion Pr^{3+} qui se situe en dessous du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} . Par ailleurs, la transition la plus intense ($^3P_0 \rightarrow ^3F_2$) dans le domaine du visible ne présente pas d'augmentation de la luminescence.

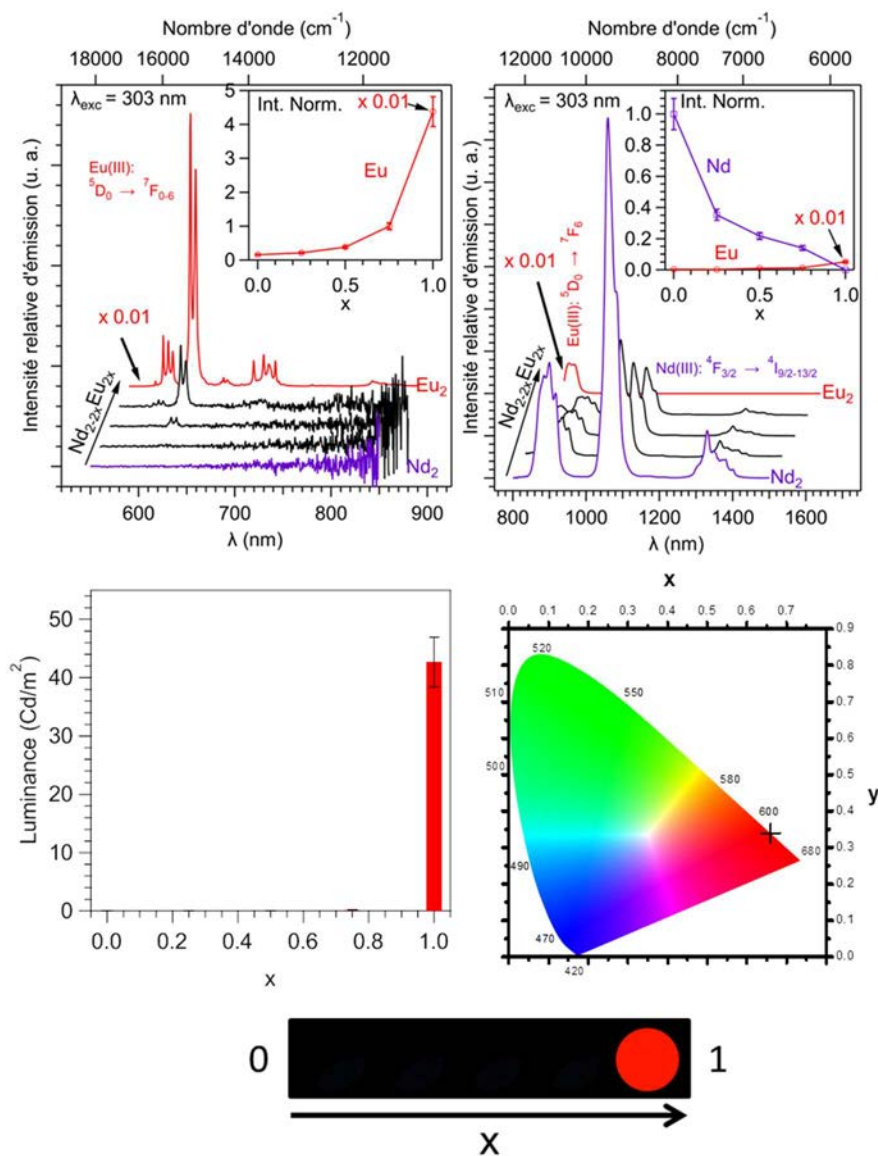


Figure 4.27 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite) avec le spectre d'émission du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ multiplié par 0.01, intensité intégrée des transitions observées pour les ions Eu^{3+} et Nd^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés $[Nd_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (pas de 0.25). Barres d'erreurs = 10%.

La série Eu/Nd n'est pas sensible à la stratégie d'"effet cascade".

La diminution de la luminescence de la série Eu/Nd pour $x < 1$ suggère des transferts d'énergie intermétalliques efficaces. L'estimation de l'efficacité des transferts d'énergie intermétalliques η_{ET} (Tableau 4.E) a été réalisée par la relation vue dans le chapitre 2. Les résultats confirment les forts transferts intermétalliques ($\eta_{ET} > 90\%$) pour les trois composés.

Tableau 4.E : Temps de vie de luminescence de l'Eu³⁺ pour la série de composés Eu/Nd et efficacité des transferts intermétalliques (η_{ET}) calculées.

Composé	τ_{obs} (ms)	τ_0^* (ms)	η_{ET} (%)
$[Nd_{0.5}Eu_{1.5}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$	0.12(3)	1.42(1)	92
$[Nd_1Eu_1(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$	0.09(3)	1.42(1)	94
$[Nd_{1.5}Eu_{0.5}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$	0.06(3)	1.42(1)	96

* τ_0 : temps de vie de luminescence de $[La_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ avec $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

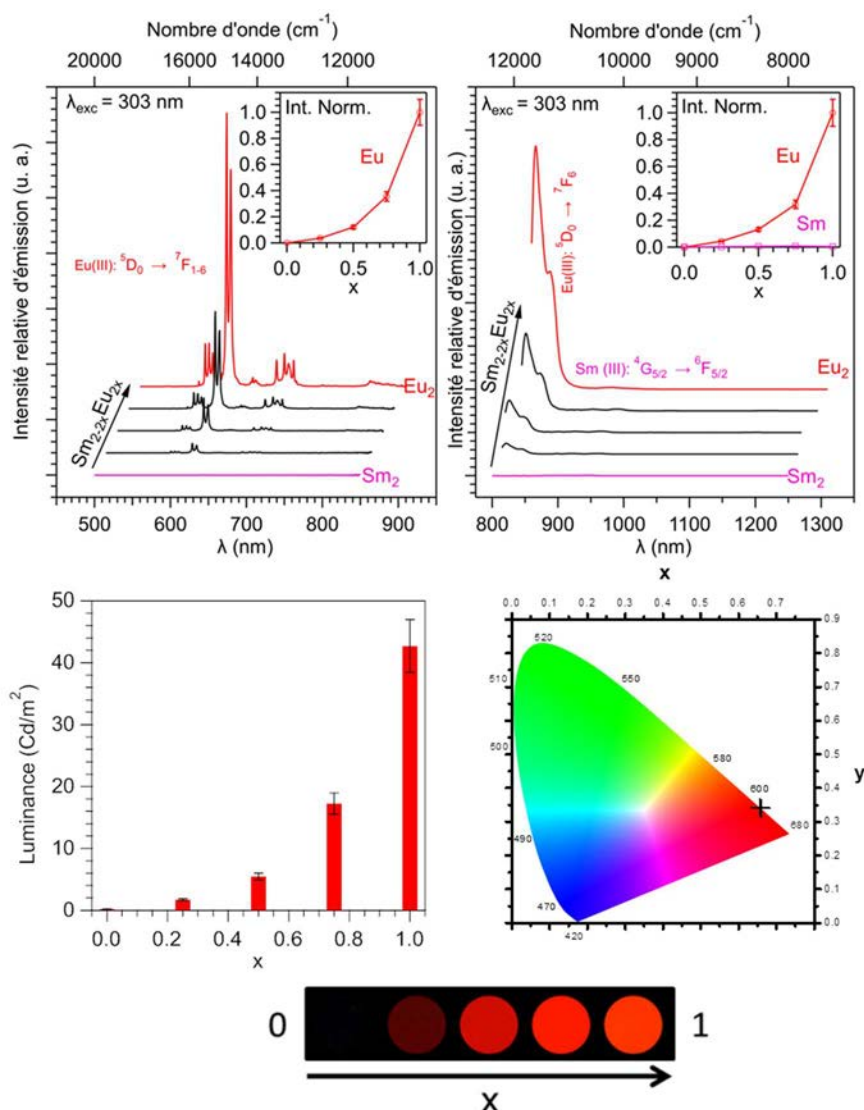


Figure 4.28 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite), intensité intégrée des transitions observées pour les ions Eu^{3+} et Sm^{3+} versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (pas de 0.25). Barres d'erreurs = 10%.

La transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} présente aussi une faible augmentation de sa luminescence dans le domaine du proche infrarouge à forte teneur relative en europium ($x = 0.75$). Par ailleurs, la diminution de la luminescence de l'euporium est moins prononcée que pour les deux autres séries. Les deux niveaux émetteurs (Figure 4.24) des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} , respectivement ${}^4\text{G}_{5/2}$ et ${}^5\text{D}_0$, sont très proches en énergie. L'augmentation de la luminescence de la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ peut être expliquée par les échanges énergétiques entre les deux niveaux émetteurs.

En conclusion, les transferts énergétiques intermétalliques sont efficaces dans ces composés, ce qui a permis d'obtenir un faible effet "cascade" pour les séries Eu/Pr et Eu/Sm. Cependant, l'efficacité des transferts intermétalliques augmente aussi la proportion de transitions non-radiatives qui réduit considérablement la luminescence des composés. Comparée à l'effet de dilution, la stratégie d'"effet cascade" est moins intéressante dans la quête de matériaux luminescents performants.

IV.D. Séries $[\text{TR}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Sm, Nd)

Un des objectifs énoncés dans le chapitre 1 est d'obtenir des composés multi-émissifs complexes à falsifier avec une luminance élevée. Sur la base des résultats précédents, l'efficacité de la stratégie de l'effet de dilution et les forts transferts d'énergie intermétalliques nous ont encouragé à synthétiser des composés tri-nucléaires avec une haute teneur en lanthane (90%). L'hypothèse est que l'espacement des ions émetteurs par des ions inactifs (La^{3+}) permet d'atténuer le *quenching* intermétallique et d'élaborer des spectres d'émissions présentant les signatures de plusieurs terres rares. Afin de vérifier cette hypothèse, les séries de polymères de coordination de formule chimique $[\text{TR}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Pr, Sm et Nd) ont été préparées. Les spectres d'émission ainsi que les propriétés optiques des séries La/Eu/Pr, La/Eu/Nd et La/Eu/Sm sont présentés sur la Figure 4.29, la Figure 4.30 et la Figure 4.31 (voir annexe 6 pour les valeurs de coordonnées colorimétriques et de luminances).

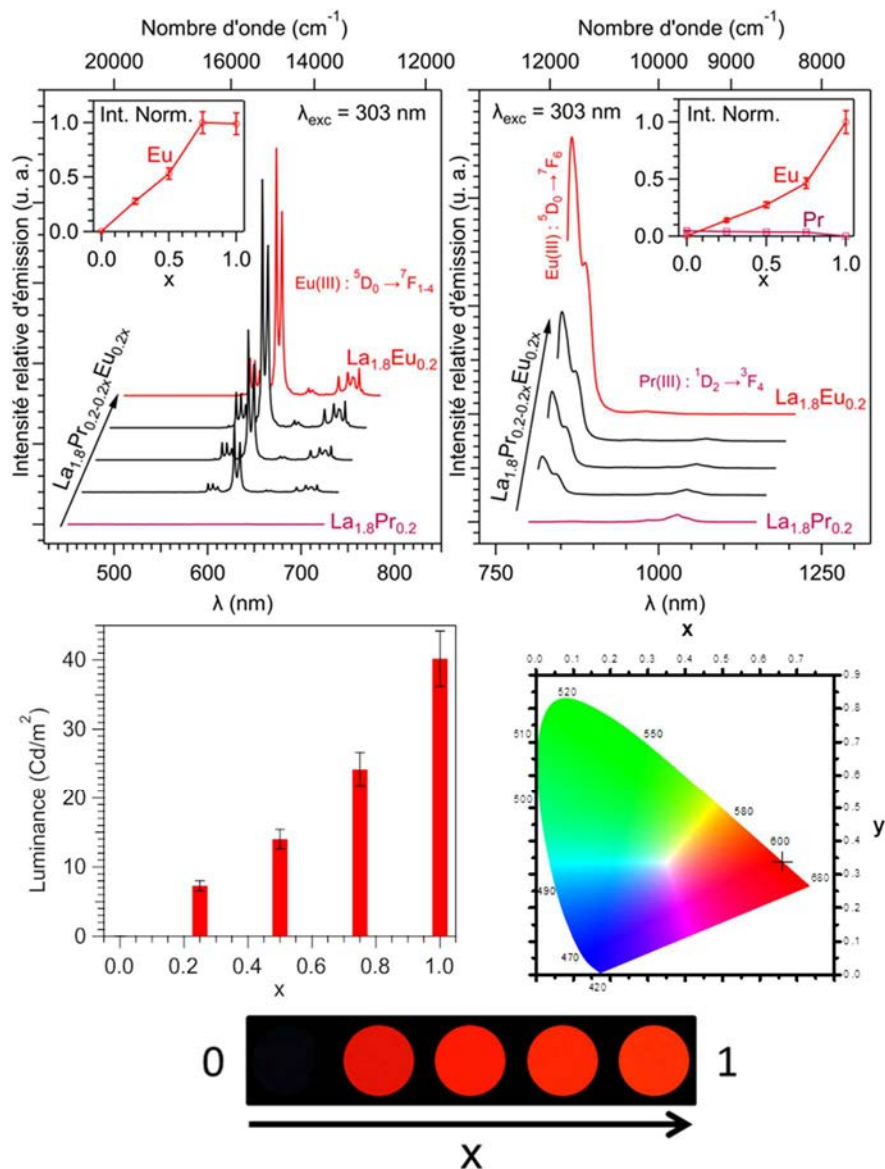


Figure 4.29 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite), intensité intégrée des transitions majoritaires observées pour les ions Eu^{3+} (614 et 806 nm) et Pr^{3+} (1029 nm) versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312$ nm) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés $[\text{Pr}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (pas de 0.25). Barres d'erreurs = 10%.

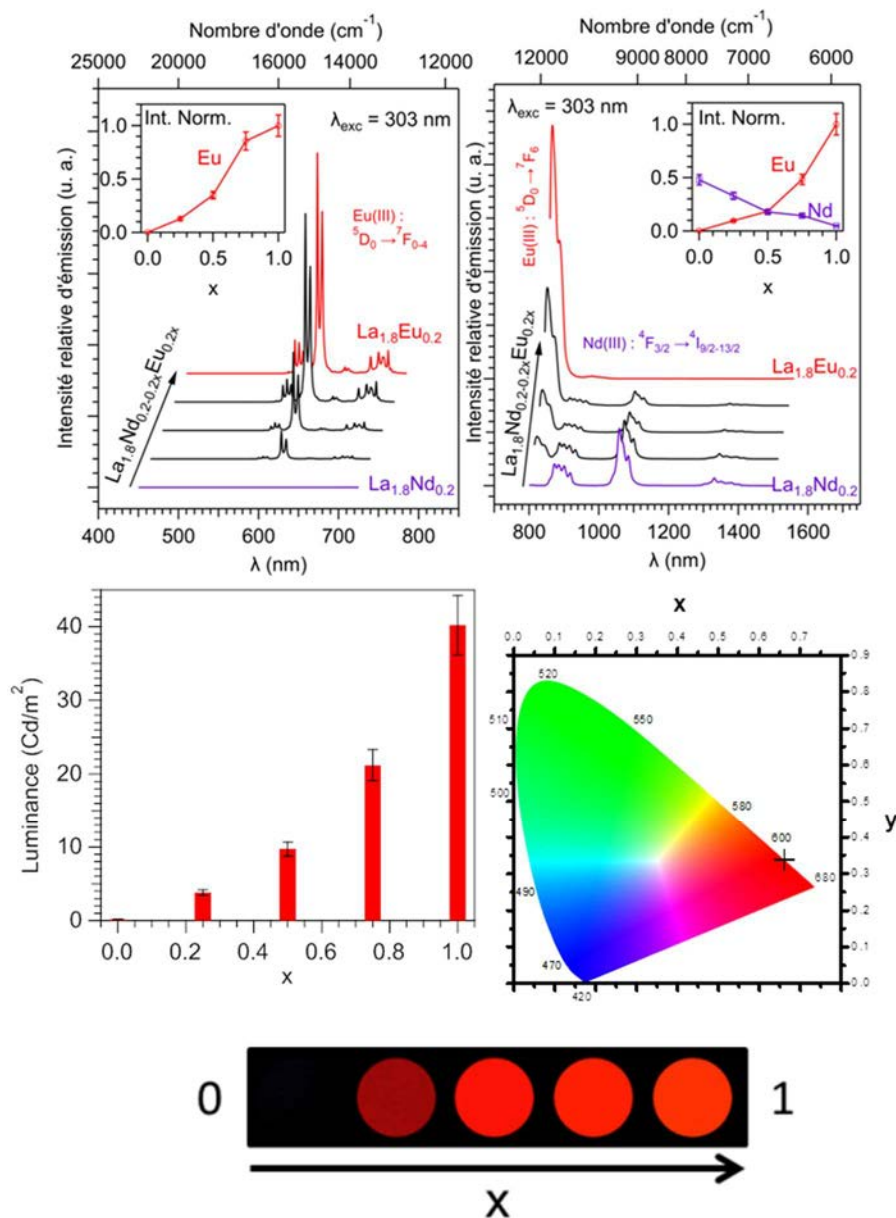


Figure 4.30 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite), intensité intégrée des transitions majoritaires observées pour les ions Eu^{3+} (614 et 806 nm) et Nd^{3+} (1058 nm) versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés $[\text{Nd}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (pas de 0.25). Barres d'erreurs = 10%.

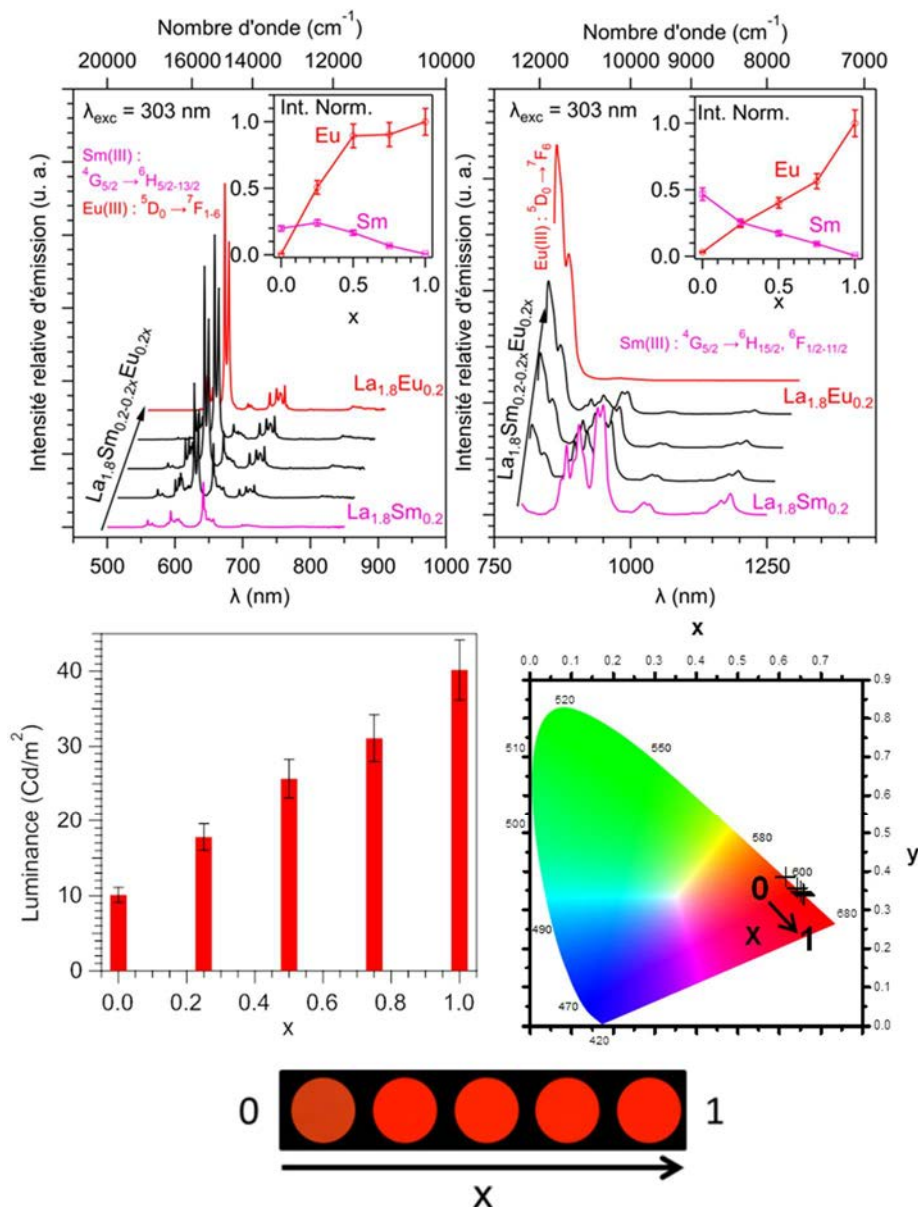


Figure 4.31 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite), intensité intégrée des transitions majoritaires observées pour les ions Eu^{3+} (614 et 806 nm) et Sm^{3+} (641.5 et 949 nm) versus x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312$ nm) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés $[\text{Sm}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (pas de 0.25). Barres d'erreurs = 10%.

Les spectres d'émission de la série La/Eu/Pr sont dominés par la signature de l' Eu^{3+} . Conformément à ce qui a été discuté dans le chapitre 2, l'intensité de l'émission du Pr^{3+} reste largement inférieure à l'émission de l' Eu^{3+} . Les séries La/Eu/Nd et La/Eu/Sm présentent, quant à elles, les émissions caractéristiques de l' Eu^{3+} et respectivement du Nd^{3+} et du Sm^{3+} pour $0 < x < 1$. L'intensité de la luminescence d'un ion TR^{3+} varie quasi linéairement en

fonction de sa teneur relative, ce qui suggère des transferts intermétalliques moins efficaces dans le cas d'une dilution par du lanthane.

La diminution des transferts d'énergie intermétalliques par l'effet de dilution a été confirmée par les calculs du paramètre d'efficacité η_{ET} (Tableau 4.F). Par ailleurs, l'ajout de lanthane augmente en conséquence la luminance des composés (Figure 4.32).

Tableau 4.F : Temps de vie de la luminescence de l'Eu³⁺ pour les séries de composés La/Eu/TR (TR = Pr, Nd, Sm) et efficacité des transferts intermétalliques (η_{ET}) calculées.

Composé	τ_{obs} (ms)	τ_0^* (ms)	η_{ET} (%)
$[\text{Pr}_{0.15}\text{Eu}_{0.05}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.03(1)	1.50(1)	31
$[\text{Pr}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.15(1)	1.47(1)	22
$[\text{Pr}_{0.05}\text{Eu}_{0.15}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.31(1)	1.48(1)	12
$[\text{Nd}_{0.15}\text{Eu}_{0.05}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	0.86(1)	1.50(1)	43
$[\text{Nd}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.01(1)	1.47(1)	32
$[\text{Nd}_{0.05}\text{Eu}_{0.15}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.19(1)	1.48(1)	20
$[\text{Sm}_{0.15}\text{Eu}_{0.05}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.18(1)	1.50(1)	21
$[\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.28(1)	1.47(1)	13
$[\text{Sm}_{0.05}\text{Eu}_{0.15}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$	1.37(1)	1.48(1)	8

* τ_0 : temps de vie de luminescence de $[\text{La}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ avec $x = 0.925, 0.95$ and 0.975 .

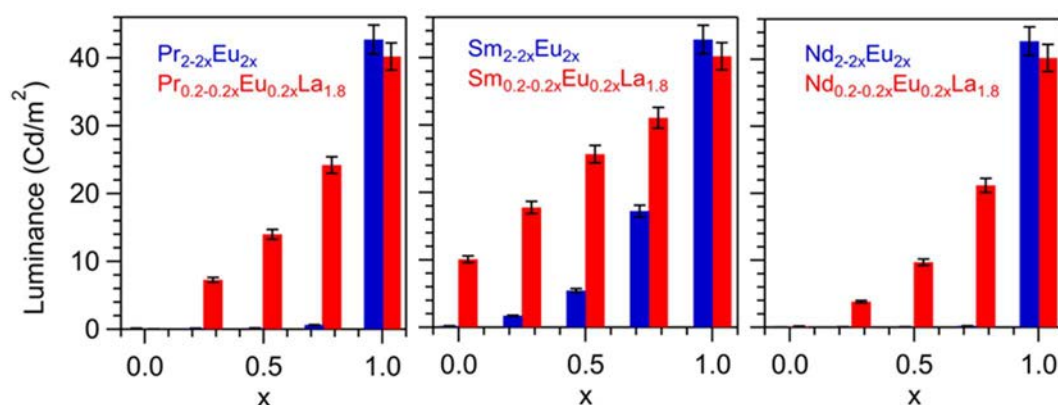


Figure 4.32 : Mesures de luminance sous irradiation UV ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) des composés $[\text{TR}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ et des composés $[\text{TR}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ avec TR = Pr, Nd et Sm versus x.

IV.E. $[\text{Nd}_{0.03}\text{Sm}_{0.14}\text{Eu}_{0.03}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$

Les excellentes propriétés de luminescence de cette famille structurale conduisent à étudier un polymère de coordination avec un mélange de quatre terres rares. Basée sur les considérations précédentes, la teneur relative en lanthane a été fixée à 90% pour minimiser le *quenching* intermétallique. Les teneurs expérimentales ont été vérifiées par analyse EDS (voir Annexe 6). Les propriétés optiques étant dominées par la luminescence de l'Eu³⁺, les teneurs

relatives des terres rares ont été ajustées afin d'obtenir un polymère de coordination avec une signature optique complexe sur tout le domaine spectral. Le composé de formule chimique $[\text{Nd}_{0.03}\text{Sm}_{0.14}\text{Eu}_{0.03}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ a été synthétisé. Les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés à température ambiante et à l'état solide (respectivement Figure 4.33 et Figure 4.34).

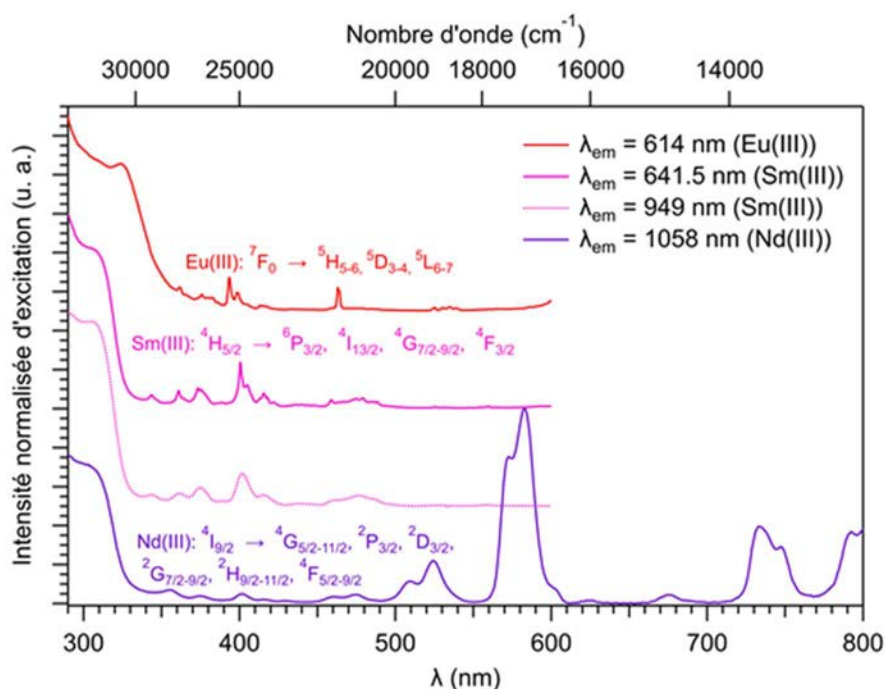


Figure 4.33 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 613, 641, 949$ et 1058 nm pour respectivement Eu^{3+} , Sm^{3+} dans le domaine du visible, Sm^{3+} et Nd^{3+} dans le domaine du proche infra-rouge) du composé $[\text{Nd}_{0.03}\text{Sm}_{0.14}\text{Eu}_{0.03}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ à l'état solide et à 293 K.

Les spectres d'excitation, enregistrés pour les longueurs d'onde d'émission les plus intenses des différents ions émetteurs, montrent tous une bande large centrée correspondant aux transitions électroniques du ligand, ce qui prouve l'efficacité de l'effet d'antenne.

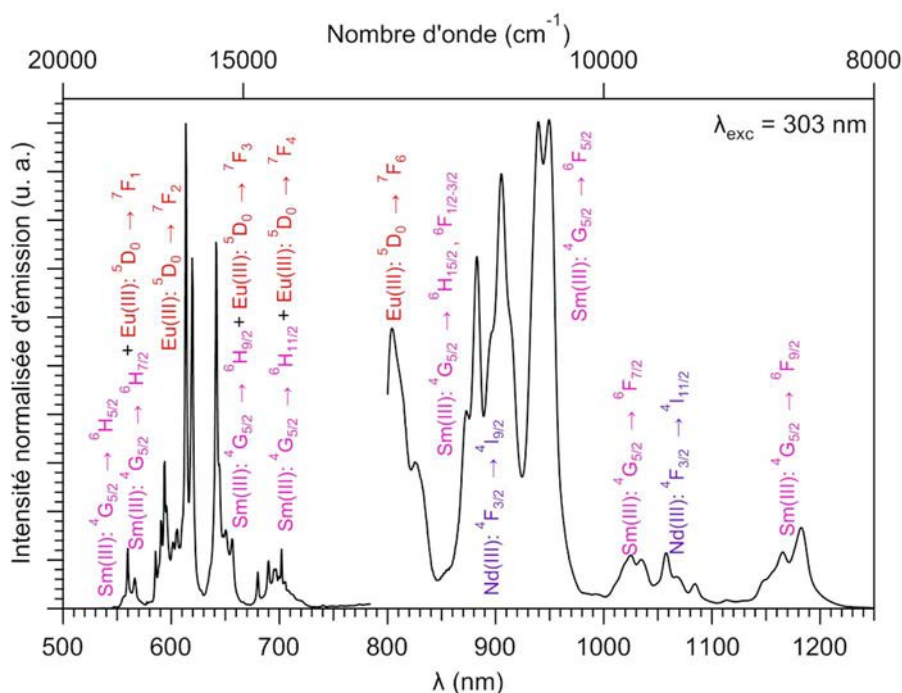


Figure 4.34 : Spectres d'émission dans le visible et le proche infrarouge ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) du composé $[Nd_{0.03}Sm_{0.14}Eu_{0.03}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ à l'état solide et à température ambiante.

Les spectres d'émission présentent plus d'une vingtaine de pics attribués aux transitions caractéristiques des ions Nd^{3+} , Sm^{3+} et Eu^{3+} dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Les temps de vie observés pour l'euporium et le samarium sont respectivement de 0.93(1) ms et de 0.39(1) ms. Par ailleurs, sous excitation à 312 nm, la luminance du composé est de 12 Cd.m^{-2} ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) et ses coordonnées colorimétriques (x, y) sont (0.66, 0.34). A notre connaissance, ce composé possède une des signatures complexes les plus intenses des polymères de coordination à base de terres rares. Généralement, les transferts intermétalliques augmentent la probabilité de transitions non-radiatives, ce qui diminue en conséquence la luminescence²⁴. En outre, une multitude de signatures codes-barres peuvent être obtenues par la variation de l'intensité des différents pics grâce à la variation des teneurs relatives en terres rares.

V. Conclusions

Pour conclure ce chapitre, les composés appartenant à **F1** présentent de multiples avantages :

- une synthèse respectueuse de l'environnement (dans l'eau, à température ambiante et à haut rendement) ;
- une bonne stabilité thermique (jusqu'à 400°C) ;
- d'excellentes propriétés optiques, pour le composé homo-nucléaire à base d' Eu^{3+} ;
- des propriétés optiques intéressantes, pour les autres composés homo-nucléaires à base de Pr^{3+} , Sm^{3+} ou Nd^{3+} (signature relativement rare de l'ion Pr^{3+} , signature caractéristique de l'ion Sm^{3+} et Nd^{3+}) ;

- une augmentation spectaculaire de la luminescence par un effet de dilution avec les composés remarquables :
 - $[\text{Sm}_{0.04}\text{La}_{1.96}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ qui expose un rendement quantique global de 9.2%,
 - $[\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ qui montre un rare spectre résolu de l'ion Pr^{3+} dans le domaine du visible et du proche infrarouge ;
- une signature complexe et intense du composé $[\text{Nd}_{0.03}\text{Sm}_{0.14}\text{Eu}_{0.03}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec une luminance de 12 Cd.m^{-2} ($0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$).

D'un point de vue industriel, les composés appartenant à **F1** sont d'excellents candidats pour une nouvelle génération de marqueurs.

Références

- (1) Shaw, S. D.; Blum, A.; Weber, R.; Kannan, K.; Rich, D.; Lucas, D.; Koshland, C. P.; Dobraca, D.; Hanson, S.; Birnbaum, L. S. *Reviews on environmental health* **2010**, *25*, 261.
- (2) He, H.; Chen, S. H.; Zhang, D. Y.; Hao, R.; Zhang, C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Dalton transactions* **2017**, *46*, 13502.
- (3) Qiao, Y.-H.; Chen, S.-H.; Xu, S.; Yang, E.-C.; Zhao, X.-J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, *644*, 1108.
- (4) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 3399.
- (5) Karraker, D. G. *Journal of Chemical Education* **1970**, *47*, 424.
- (6) Desreux, J. F. In *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*; Choppin, G. R., Bünzli, J. C. G., Eds.; Elsevier: Netherlands, 1989, p 43.
- (7) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23*, 447.
- (8) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B: Condensed Matter* **1993**, *192*, 55.
- (9) Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Freslon, S.; Calvez, G.; Bernot, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Mitchell, M. R.; Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. V.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3464.
- (10) Steemers, F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; van der Tol, E. B.; Verhoeven, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9408.
- (11) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9232.
- (12) Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. *Journal of Luminescence* **1997**, *75*, 149.
- (13) Freslon, S.; Luo, Y.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 794.
- (14) Daiguebonne, C.; Kerbellec, N.; Gérault, Y.; Guillou, O. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *451*, 372.
- (15) Badiane, I.; Freslon, S.; Suffren, Y.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 1224.
- (16) Luo, Y.; Zheng, Y.; Calvez, G.; Freslon, S.; Bernot, K.; Daiguebonne, C.; Roisnel, T.; Guillou, O. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 706.
- (17) Abdallah, A.; Freslon, S.; Fan, X.; Rojo, A.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Roisnel, T.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2019**, *58*, 462.
- (18) Piguet, C.; Bünzli, J. C. G.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G.; Williams, A. F. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8197.
- (19) Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. *Basics of Lanthanide Photophysics. In Lanthanide Luminescence*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- (20) Xiao, Y.; Wang, S.-H.; Zheng, F.-K.; Wu, M.-F.; Xu, J.; Liu, Z.-F.; Chen, J.; Li, R.; Guo, G.-C. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 721.
- (21) Li, R.-F.; Li, R.-H.; Liu, X.-F.; Chang, X.-H.; Feng, X. *RSC Advances* **2020**, *10*, 6192.
- (22) Wei, X.-H.; Yang, L.-Y.; Liao, S.-Y.; Zhang, M.; Tian, J.-L.; Du, P.-Y.; Gu, W.; Liu, X. *Dalton transactions* **2014**, *43*, 5793.
- (23) Zhang, Y.-H.; Li, X.; Song, S. *Chemical communications* **2013**, *49*, 10397.
- (24) Wang, J.; Suffren, Y.; Daiguebonne, C.; Freslon, S.; Bernot, K.; Calvez, G.; Le Pollès, L.; Roiland, C.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2019**, *58*, 2659.

***Chapitre 5 : Etude de
polymères de coordination
hétéro-nucléaires par induction
de phase***

Le chapitre précédent a mis en évidence les très bonnes propriétés optiques des polymères de coordination à base du ligand dichlorophthalate appartenant à la famille structurale **F1**. Par ailleurs, les bonnes propriétés optiques des composés appartenant à la famille structurale **F2** ont été précédemment établies par Badiane *et al.*¹. En outre, ces deux familles structurales présentent un effet de dilution très efficace notamment pour les séries La/Eu (**F1**) et Y/Tb (**F2**).

La présence de deux familles structurales distinctes (Figure 5.1) qui s'étendent sur un nombre équivalent de terres rares est, au premier abord, un désavantage pour une future application industrielle. En effet, l'impossibilité d'associer entre elles les terres rares à l'origine des deux familles structurales réduit considérablement le nombre et la complexité des composés hétéro-nucléaires multi-émissifs qu'il est possible de synthétiser.

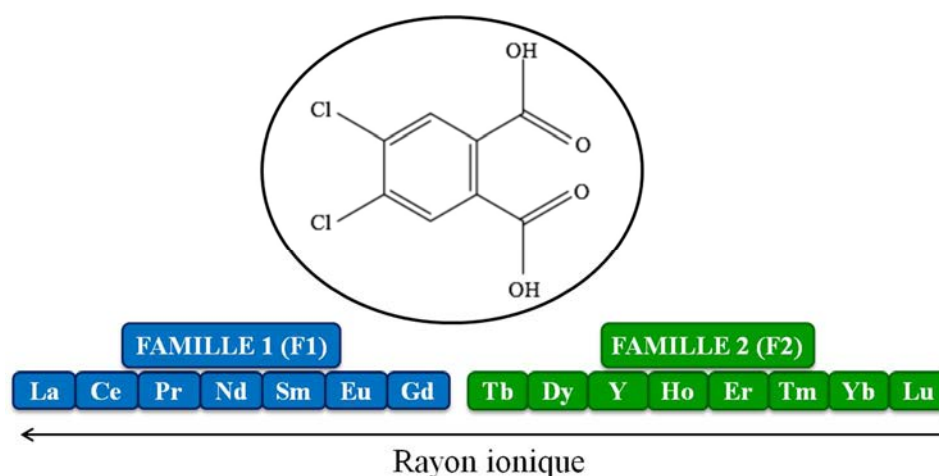


Figure 5.1 : Représentation schématique des deux familles de composés isostructuraux à base du ligand 4,5-dichlorophthalate en fonction du rayon ionique.

Cependant, il a été prouvé que la contribution covalente à la liaison Terre Rare-ligand est faible² et que les rayons ioniques des terres rares jouent un rôle majeur dans la chimie de coordination³. Il a également été montré qu'un composé hétéro-nucléaire avec une distribution aléatoire des ions TR^{3+} adopte la structure cristalline correspondant au rayon ionique moyen⁴. Ainsi, il est possible de synthétiser un composé hétéro-nucléaire qui cristallise dans une famille structurale à partir d'ions TR^{3+} qui, seuls, conduisent à des composés homo-nucléaires appartenant à plusieurs familles structurales⁴. Cette stratégie d'induction de phase cristalline permet d'imposer une structure cristalline qui possède un intérêt (granulométrique, physico-chimique et/ou optique) par l'addition d'un ion dit "inducteur de phase".

Dans un premier temps, la définition des compositions idéales de composés luminescents a été réalisée par la stratégie d'induction de phase sur les polymères de coordination à base de dichlorophthalate et des deux ions TR^{3+} les plus émissifs dans le domaine du visible (Eu^{3+} et Tb^{3+}). Dans un second temps, la comparaison des propriétés optiques entre les deux familles structurales est discutée en lien étroit avec leurs propriétés structurales. Enfin, l'élaboration de polymères de coordination avec une luminescence sans précédent a été étudiée par la combinaison des stratégies d'induction de phase et d'effet de dilution.

I. Synthèse

Les séries de composés hétéro-nucléaires étudiées dans ce chapitre ont été préparées suivant le protocole décrit par Badiane *et al.*¹ : le sel de sodium du ligand (0.75 mmol dans 20 mL) et le sel de chlorure de terres rares (0.5 mmol dans 20 mL) sont dissous séparément dans de l'eau distillée. Les deux solutions sont laissées sous agitation magnétique pendant 5 minutes. La solution de chlorure de terres rares est ajoutée à la solution de sel de ligand. La solution est laissée sous agitation magnétique constante (50 rpm) pendant 72 heures à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air libre. Les composés présentant un mélange de phases (ce point fait l'objet d'une discussion dans le chapitre 6) ont été synthétisés de nouveau avec un volume total de 10 mL (5 mL pour chaque solution) et un temps de réaction de 30 minutes.

Sur la base des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (voir annexe 7), toutes les poudres microcristallines obtenues sont isostructurales à $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) ou à $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**). Leurs teneurs métalliques relatives ont été confirmées par mesure EDS (voir annexe 7).

II. Composés hétéro-nucléaires à base d' Eu^{3+} et de Tb^{3+}

II.A. Séries La/Tb (**F1/F2**) et Y/Eu (**F2/F1**)

L'étude des propriétés optiques de deux ions qui émettent dans le visible (Eu^{3+} qui, seul, cristallise dans le type structural **F1** et Tb^{3+} dans **F2**) a été réalisée en imposant l'autre type structural grâce à un ion "inducteur de phase cristalline" (La^{3+} pour **F1** et Y^{3+} pour **F2**). Cette induction de phase cristalline est réalisée par des ions optiquement inactifs qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, permettent également de réduire le *quenching* intermétallique. Ainsi deux séries de composés ont été synthétisées : La/Tb et Y/Eu.

Sur la base de leurs diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (voir annexe 7), les composés hétéro-nucléaires de ces deux séries ont pour formule chimique :

- Série **La/Tb** :
 - $[\text{Tb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) avec $0 < x \leq 1$;
 - $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**),
- Série **Y/Eu** :
 - $[\text{Eu}_{2-2x}\text{Y}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) avec $0 \leq x \leq 0.5$,
 - $[\text{Eu}_{2-2x}\text{Y}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) avec $0.5 < x \leq 1$.

L'ajout d'une faible teneur en ion La^{3+} (10%) est suffisant pour changer la structure cristalline en raison de son grand rayon ionique. L'ion La^{3+} est très efficace pour la stratégie d'induction de phase cristalline. Les spectres d'émission, les mesures de luminance, les

coordonnées colorimétriques et les photographies sous irradiation UV des deux séries de composés ont été réalisés (Figure 5.2 et Figure 5.3).

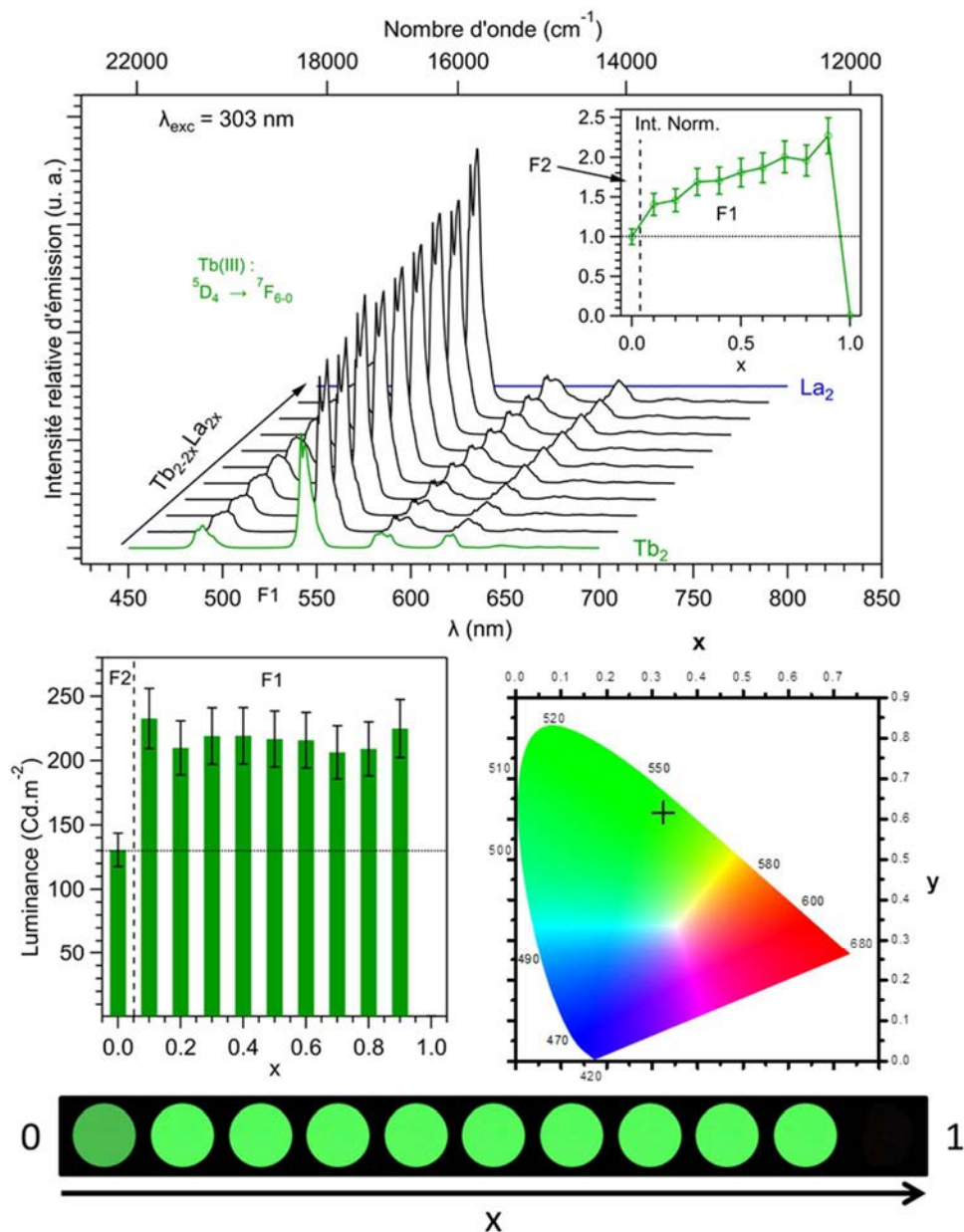


Figure 5.2 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut), intensités intégrées des transitions observées pour l'ion Tb^{3+} en fonction de x avec l'intensité intégrée du composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ fixée à 1 (en insert), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) en fonction de x (au milieu à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au milieu à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés La/Tb. Barres d'erreurs = 10%. Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) du composé $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty} = (0.32, 0.62)$.

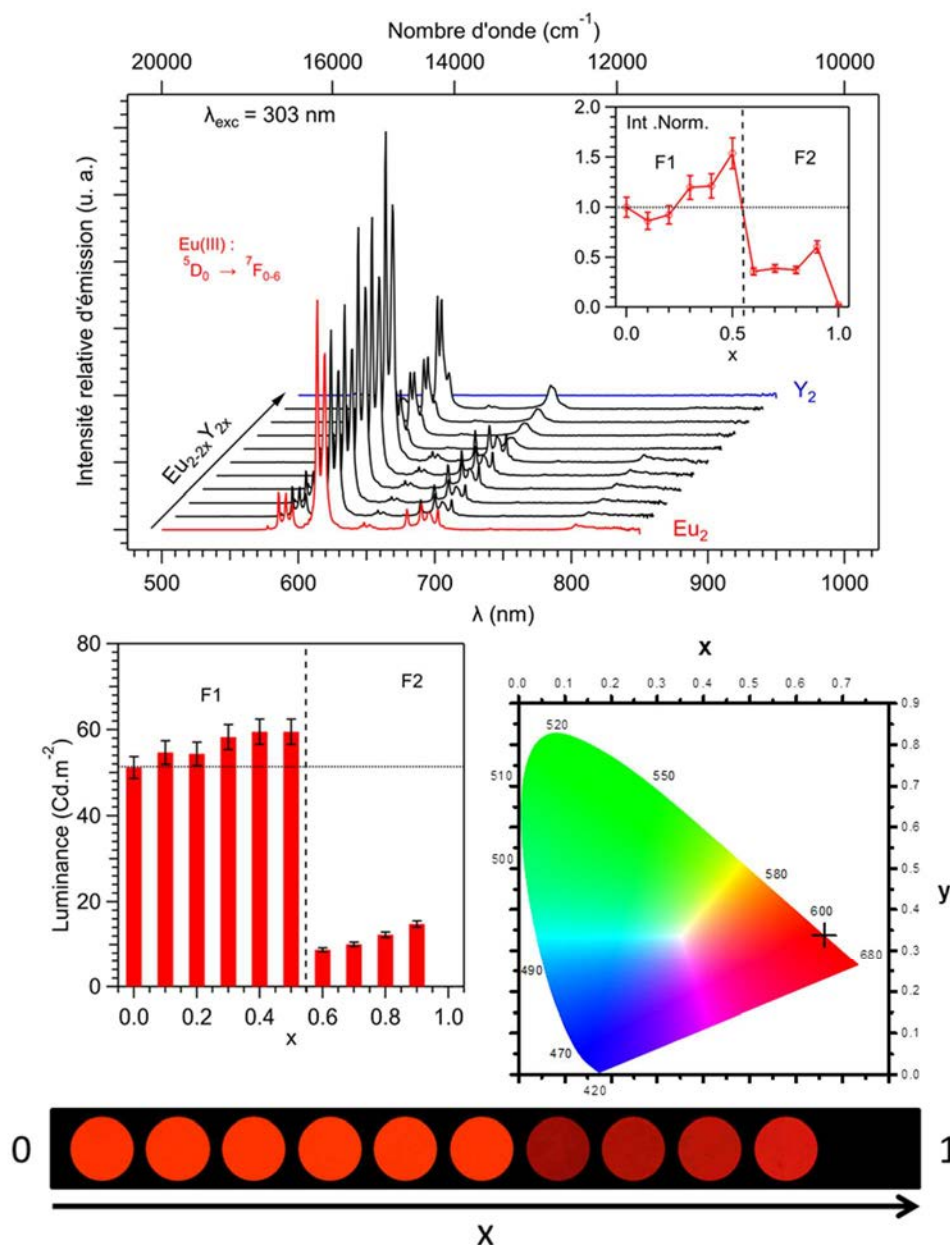


Figure 5.3 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut), intensités intégrées des transitions observées pour l'ion Eu^{3+} en fonction de x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ fixée à 1 (en insert), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) en fonction de x (au milieu à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au milieu à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés Y/Eu . Barres d'erreurs = 10%. Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} = (0.66, 0.34)$.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces deux études optiques :

(1) Les composés avec une teneur élevée en ions optiquement inactifs présentent d'excellentes propriétés de luminescence, ce qui prouve l'efficacité de la stratégie de dilution. A titre d'exemple, les deux alliages moléculaires avec une teneur en ions optiquement inactifs de 90% présentent des luminances élevées.

(2) Les composés appartenant à **F1** possèdent des propriétés optiques plus intéressantes que les composés appartenant à **F2**. En effet, dans la série La/Tb, les polymères de coordination appartenant à **F1** possèdent une luminance presque deux fois plus élevée que l'homo-nucléaire $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F2**). De même, dans la série Y/Eu, les composés appartenant à **F1** présentent une luminance trois à six fois plus élevée que les composés appartenant à **F2**.

(3) A notre connaissance, les composés hétéro-nucléaires de la série La/Tb présentent les valeurs de luminance parmi les plus élevées jamais observées.

Les rendements quantiques et les temps de vie ont été mesurés sur certains composés (Tableau 5.A).

Tableau 5.A : Rendements quantiques globaux, temps de vie et luminance de certains composés des séries de polymères de coordination La/Tb et Y/Eu.

Composé	Famille structurale	$Q_{\text{TR}}^{\text{lig a}}$ (%)	τ_{obs} (ms)	Luminance ^b (Cd.m ⁻²)
$[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	F2	13.5(1)	0.97(1)	140(14)
$[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	F2	52(3)	0.97(1)	134(13)
$[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	F1	78(2)	1.76(2)	225(23)
$[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	F1	28(3)	1.42(1)	51(5)
$[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	F1	36.8(5)	1.52(1)	43(4)
$[\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	F2	12(1)	0.43(1)	15(2)

^a $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Les deux composés $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, appartenant à **F1**, présentent des rendements quantiques remarquablement élevés (respectivement 78(2)% et 36.8(5)%) et comparables avec les composés les plus efficaces de la littérature (voir chapitre 2).

II.B. Séries Eu/Tb (**F1/F2**)

Les séries Eu/Tb sont les séries de composés hétéro-nucléaires les plus étudiées en raison des performances optiques élevées des deux ions. Par ailleurs, dans notre cas, leurs études sont intéressantes dès lors que ces terres rares conduisent séparément à des composés homo-nucléaires appartenant respectivement à **F1** et à **F2**. Badiane & *al.*¹ ont initié l'étude de la série par la présentation des alliages moléculaires appartenant à **F2**. Cette partie permet de compléter et comparer cette étude avec les composés appartenant à **F1**. Sur la base des diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (voir annexe 7), les composés hétéro-nucléaires ont pour formule chimique :

- $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) pour $0.5 < x \leq 1$;
- $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) pour $0 \leq x \leq 0.5$.

Les spectres d'émission, les mesures de luminance et des coordonnées colorimétriques et les photographies des pastilles sous irradiation UV ont été réalisés (Figure 5.4). Les valeurs des coordonnées colorimétriques sont présentées en annexe 7.

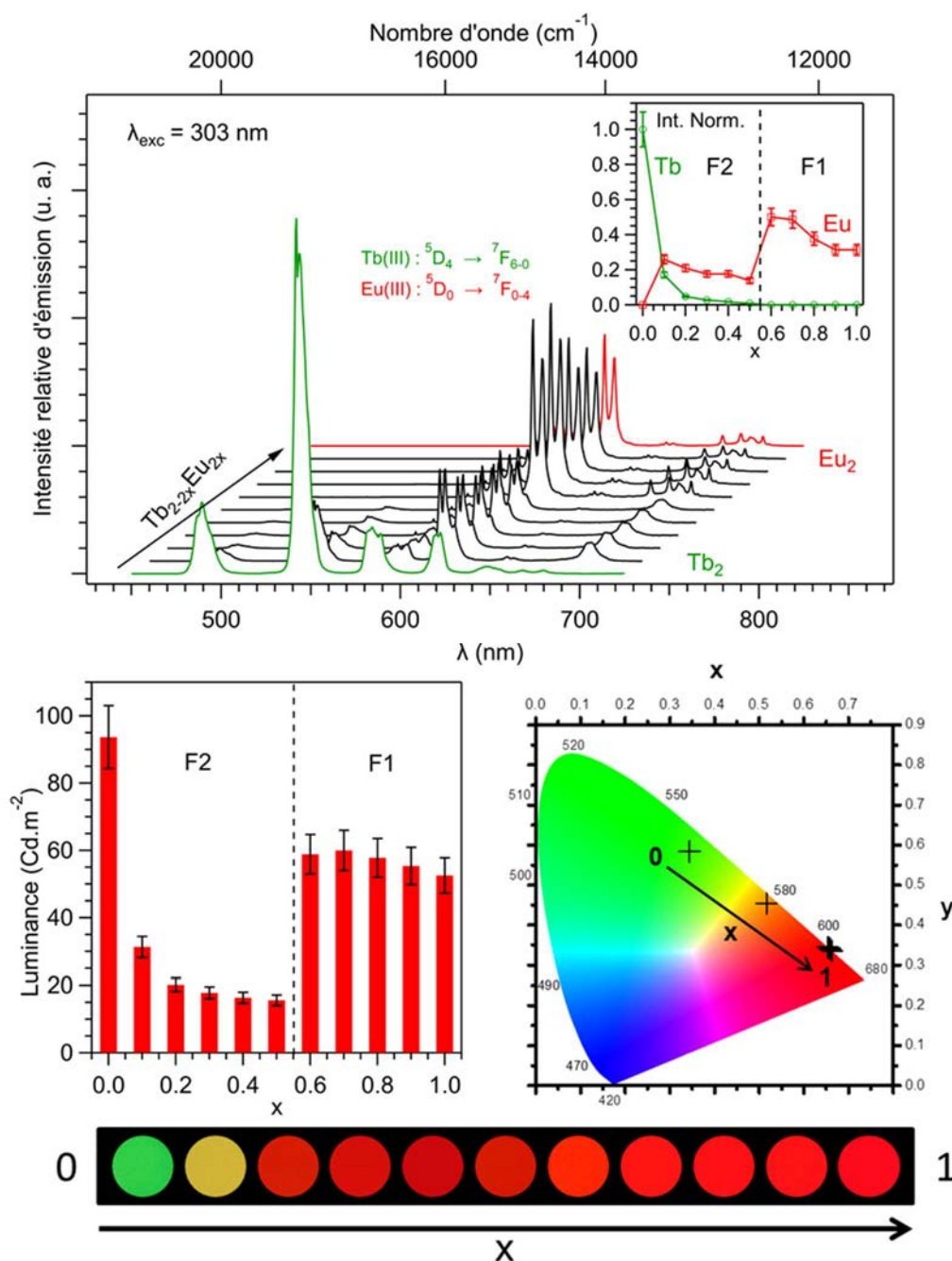


Figure 5.4 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut), intensités normalisées des pics à 545 nm et 613.5 nm pour respectivement les ions Tb^{3+} et Eu^{3+} en fonction de x avec l'intensité intégrée du composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ fixée à 1 (en insert), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) en fonction de x (au milieu à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au milieu à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés Eu/Tb . Barres d'erreurs = 10%.

Comme l'ont montré Badiane & *al.*¹, les transferts d'énergie intermétalliques sont efficaces dans les composés appartenant à **F2**, ce qui est prouvé par la signature optique dominante de l'euporium, même à forte teneur en terbium.

Le changement structural de **F2** vers **F1** induit une augmentation de la luminescence. A titre d'exemple, la luminance du composé $[\text{Tb}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) est trois fois plus élevée que celle du composé $[\text{Tb}_1\text{Eu}_1(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**).

Enfin, le changement structural ne conduit pas à un changement net de l'efficacité des transferts d'énergie (Tableau 5.B). En effet, seule la signature de l'euporium est visible, ce qui confirme les forts transferts d'énergie intermétalliques dans la famille structurale **F1**, comme nous l'avons observé dans le chapitre 4.

Tableau 5.B : Temps de vie de luminescence du Tb^{3+} pour la série de composés Eu/Tb et efficacité des transferts d'énergie intermétalliques (η_{ET}) calculée.

x	Famille structurale	τ_{obs} (ms)	τ_0^b (ms)	η_{ET} (%)
$[\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{1.6}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	F1	0.32(1)	1.58(1)	79(2)
$[\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	F1	0.36(1)	1.72(2)	79(2)
$[\text{Tb}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty^a$	F2	0.21(1)	0.92(1)	77

^a Selon les données de la référence, ^b τ_0 : temps de vie de luminescence de $[\text{Tb}_{0.4}\text{La}_{1.6}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, $[\text{Tb}_{0.8}\text{La}_{1.2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Tb}_{1.6}\text{Y}_{0.4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

II.C. Interprétation

Ces résultats montrent que les composés appartenant à la famille structurale **F1** présentent des propriétés optiques largement supérieures aux composés appartenant à la famille structurale **F2**. Un tel écart était inattendu dès lors que :

- le même ligand est utilisé ;
- les structures cristallines sont similaires au premier abord. En effet, elles peuvent toutes deux être décrites comme une juxtaposition de plans moléculaires dont les distances moyennes TR-TR selon un modèle simplifié⁵ sont très proches ($d_{\text{TR-TRmoyen}} = 9.52 \text{ \AA}$ pour $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) (voir Chapitre 3, Figure 3.19) et $d_{\text{TR-TRmoyen}} = 9.27 \text{ \AA}$ pour $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**)) (voir Chapitre 3, Figure 3.17).

Pour comprendre l'origine de cet écart, une comparaison approfondie des deux structures cristallines est nécessaire sur la base :

(1) De la **distribution des ions TR^{3+}** . Comme nous l'avons vu auparavant, les mécanismes de transferts d'énergie intermétalliques sont considérés comme principalement efficaces dans les plans moléculaires. Par ailleurs, la distribution aléatoire et similaire des ions

TR^{3+} suggère que les interactions intermétalliques qui se propagent au niveau intramoléculaire sont similaires dans les deux structures cristallines⁶.

(2) Du **nombre de molécules d'eau**. La famille structurale **F1** présente 0.5 molécule d'eau de coordination par ion TR^{3+} alors que la famille structurale **F2** présente 2,5 molécules d'eau de coordination et 1,5 molécule d'eau de cristallisation par ion TR^{3+} . Cependant, le chapitre 4 a démontré que les vibrateurs O-H ont une faible influence sur le comportement optique du composé homo-nucléaire à base d' Eu^{3+} . Par ailleurs, cette différence n'est pas supposée jouer un rôle prépondérant sur les polymères de coordination à base de Tb^{3+} .⁷ Pour le vérifier, le composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ a été préparé dans l'eau deutérée D_2O . Ce composé présente une luminance ($L = 138(14) \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; flux = $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$) similaire au composé synthétisé dans l'eau ($L = 140(3) \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; flux = $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$). Le nombre de molécules d'eau ne peut donc pas être considéré comme le principal facteur de la différence des propriétés optiques entre les deux familles structurales.

(3) De la **distorsion des ligands**. Les empilements cristallins des deux familles structurales imposent une grande distorsion des ligands. En effet, les deux structures cristallines présentent des angles dièdres entre le cycle phényle et les pinces carboxylates très différents de la valeur idéale (environ 50°) pour le ligand libre $(\text{dcpa})^{2-}$ (Figure 5.5)¹.

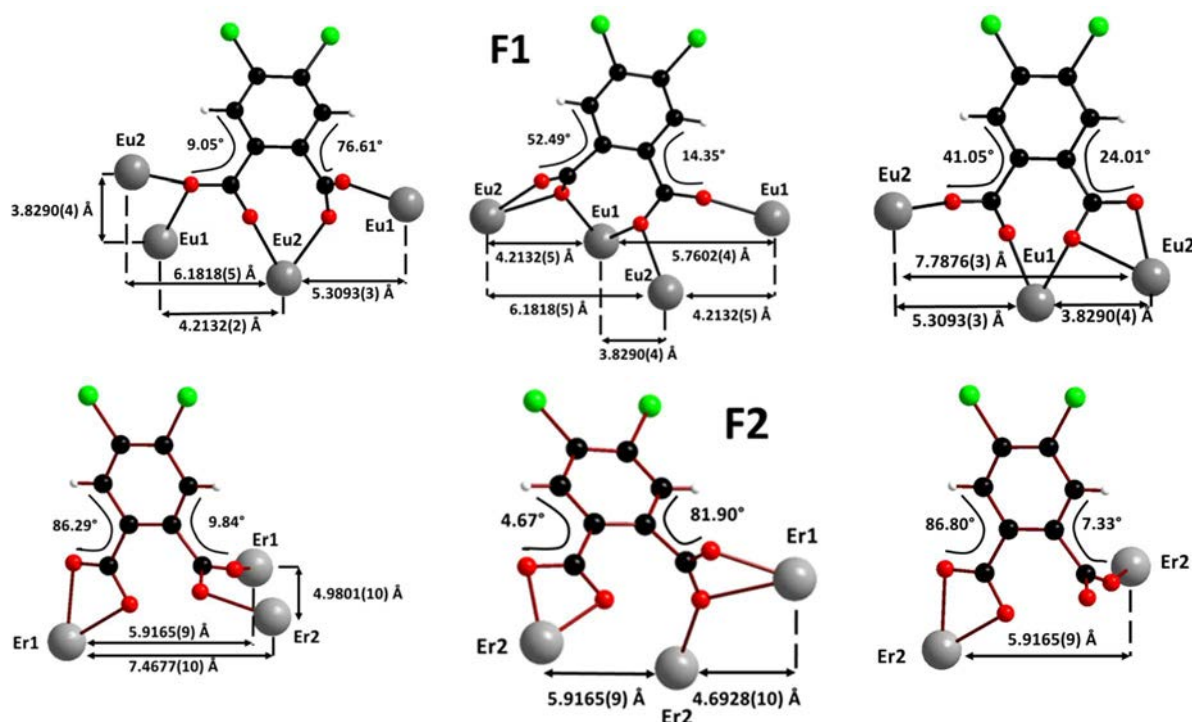


Figure 5.5 : Représentation schématique des différents modes de coordination dans les composés $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) et $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**). Les plus courtes distances intermétalliques ainsi que les angles dièdres entre le groupe phényle et les pinces carboxylates sont représentés.

En outre, la distorsion des ligands est plus importante dans la famille structurale **F2**. La distorsion des ligands influence notamment la position des niveaux d'énergie du ligand¹.

Le Tableau 5.C regroupe les valeurs expérimentales caractéristiques des niveaux d'énergie des composés $[\text{La}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) et $[\text{Y}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**)¹.

Tableau 5.C : Valeurs expérimentales caractéristiques des niveaux d'énergie des ligands des familles structurales F1 et F2.

Composé	Famille structurale	$^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ (cm^{-1})	$^1\pi \rightarrow ^3\pi^*$ (cm^{-1})	$^1\pi^* \rightarrow ^3\pi^*$ (cm^{-1})	τ_{obs} (ms)	λ_{exc} (nm)
$[\text{La}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	F1	30800	24700	6100	124(1)	303
$[\text{Y}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	F2	31750	25000	6750	59(1)	302

Ces valeurs sont trop proches pour considérer une influence importante de la distorsion sur les propriétés optiques des deux familles.

(4) La formation d'un "sous-réseau inorganique" par l'arrangement des ions TR^{3+} entre eux. En effet, les interactions intermétalliques se transmettent plus efficacement quand un recouvrement orbitalaire existe⁸. Les transferts de ces effets électroniques sont efficaces en présence de ponts TR-O-TR, comme notre groupe l'a observé⁹ sur un polymère de coordination ferromagnétique à base de Dy^{3+} . A l'inverse, les ponts TR-O-C-O-TR sont considérés comme inefficaces pour transmettre ces effets électroniques en raison de l'écrantage des orbitales 4f.^{10,11} Une comparaison entre les modes de liaisons des deux structures cristallines a été réalisée (Figure 5.6).

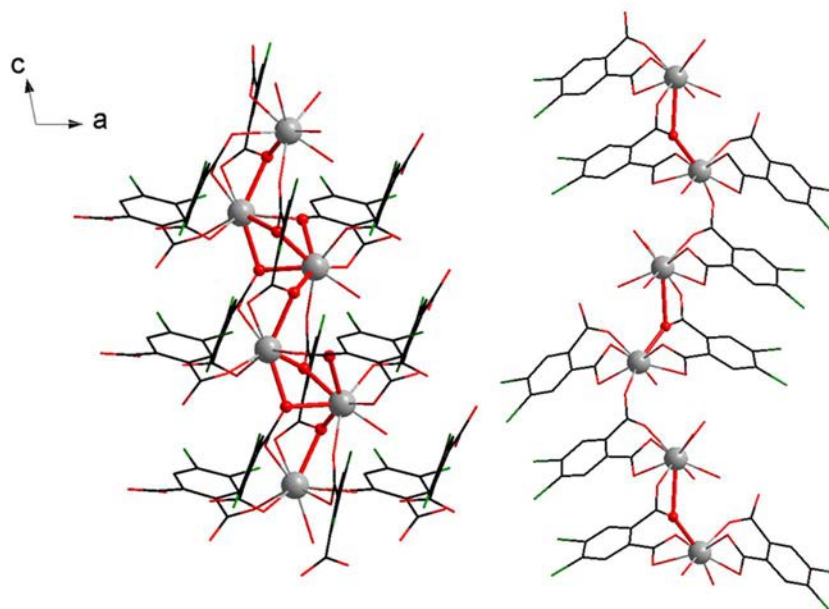


Figure 5.6 : Vue en projection des composés $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) selon l'axe *b* (à gauche) et $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) selon l'axe *a* (à droite). Les ponts TR-O-TR sont représentés par un trait accentué en rouge.

La structure cristalline de la famille **F1** montre que le "sous-réseau inorganique" peut être décrit à partir d'une chaîne 1D qui se propage selon l'axe *c*. Les ions TR^{3+} sont liés par une alternance de ponts uniques et de ponts triples. La structure cristalline de la famille **F2**,

quant à elle, présente un "sous-réseau inorganique" qui peut être décrit comme un dimère relié par un pont TR-O-TR. Les dimères sont reliés entre eux par des ponts TR-O-C-O-TR. La transmission des effets électroniques est donc supposée être plus efficace dans le cas de la famille structurale **F1**. Par ailleurs, le "sous-réseau inorganique" étendu ainsi que la présence importante des ligands $(dcpa)^{2-}$ autour des ions TR^{3+} dans la famille structurale **F1** suggère une grande rigidité structurale. Une structure rigide permet de minimiser l'efficacité des vibreurs de haute énergie et ainsi de diminuer l'efficacité des désexcitations non-radiatives.

Par conséquent, nous suggérons que la présence d'un sous-réseau inorganique étendu et rigide au sein de la structure est un facteur important pour optimiser les propriétés de luminescence des polymères de coordination. En outre, dans la littérature, trois polymères de coordination à base d'euprimum ayant des rendements quantiques élevés (voir chapitre 2) présentent un sous-réseau inorganique monodimensionnel ou bidimensionnel (Figure 5.7) et une structure rigide.

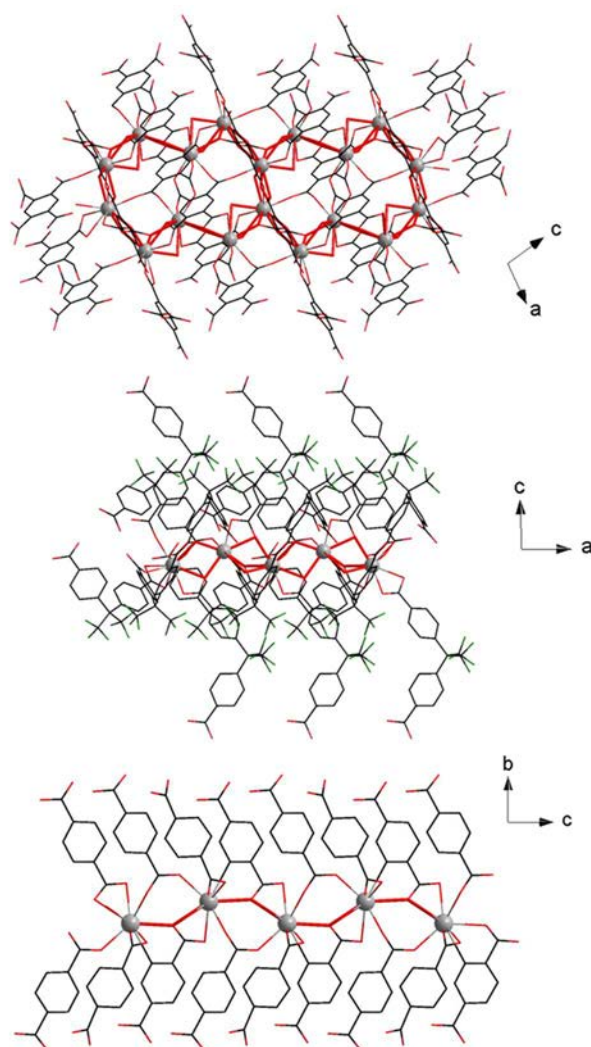


Figure 5.7 : Vues en projection des sous-réseaux inorganiques dans les composés $[Eu_2(btec)_{1.5}(H_2O)]_\infty$ (avec *btec* : 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylate) (en haut), $[Eu_2(fipbb)_3]_\infty$ (avec *fipbb* : 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)-bis(benzoate)) (au centre) et $[Eu_2(2,5-pdc)_3(H_2O)_2]_\infty$ (avec *2,5-pdc* : 2,5-pyridinedicarboxylate) (en bas). Les ponts

TR-O-TR sont représentés par un trait accentué en rouge. Réalisées selon les références 12-14.

En conclusion, la présence d'un "sous-réseau inorganique" dans les polymères de coordination peut être reliée à la structure des fluorophores purement inorganiques qui présentent les meilleures propriétés de luminescence.

II.D. Séries La/Eu/Tb (**F1**) and Y/Tb/Eu (**F2**)

Ces résultats engagent à continuer l'étude des propriétés de luminescence des composés à base de Tb^{3+} et d' Eu^{3+} . Deux séries ont été réalisées en ajoutant une teneur élevée (90%) d'un ion optiquement inactif afin d'imposer la famille structurale et de réduire le *quenching* intermétallique (**F1** pour La^{3+} et **F2** pour Y^{3+}). Ainsi, les séries $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ et $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$ ont été préparées. Sur la base de leurs diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (voir annexe 7), les composés des séries La/Eu/Tb et Y/Eu/Tb appartiennent respectivement aux familles structurales **F1** et **F2**. Les spectres d'émission, les mesures de luminances, les coordonnées colorimétriques et les photographies sous irradiation UV sont présentés sur les Figure 5.8 et Figure 5.9. Les valeurs des coordonnées colorimétriques CIE (x, y) sont répertoriées en annexe 7. Par ailleurs, les rendements quantiques et les temps de vie de la série La/Eu/Tb ont été mesurés (voir annexe 7).

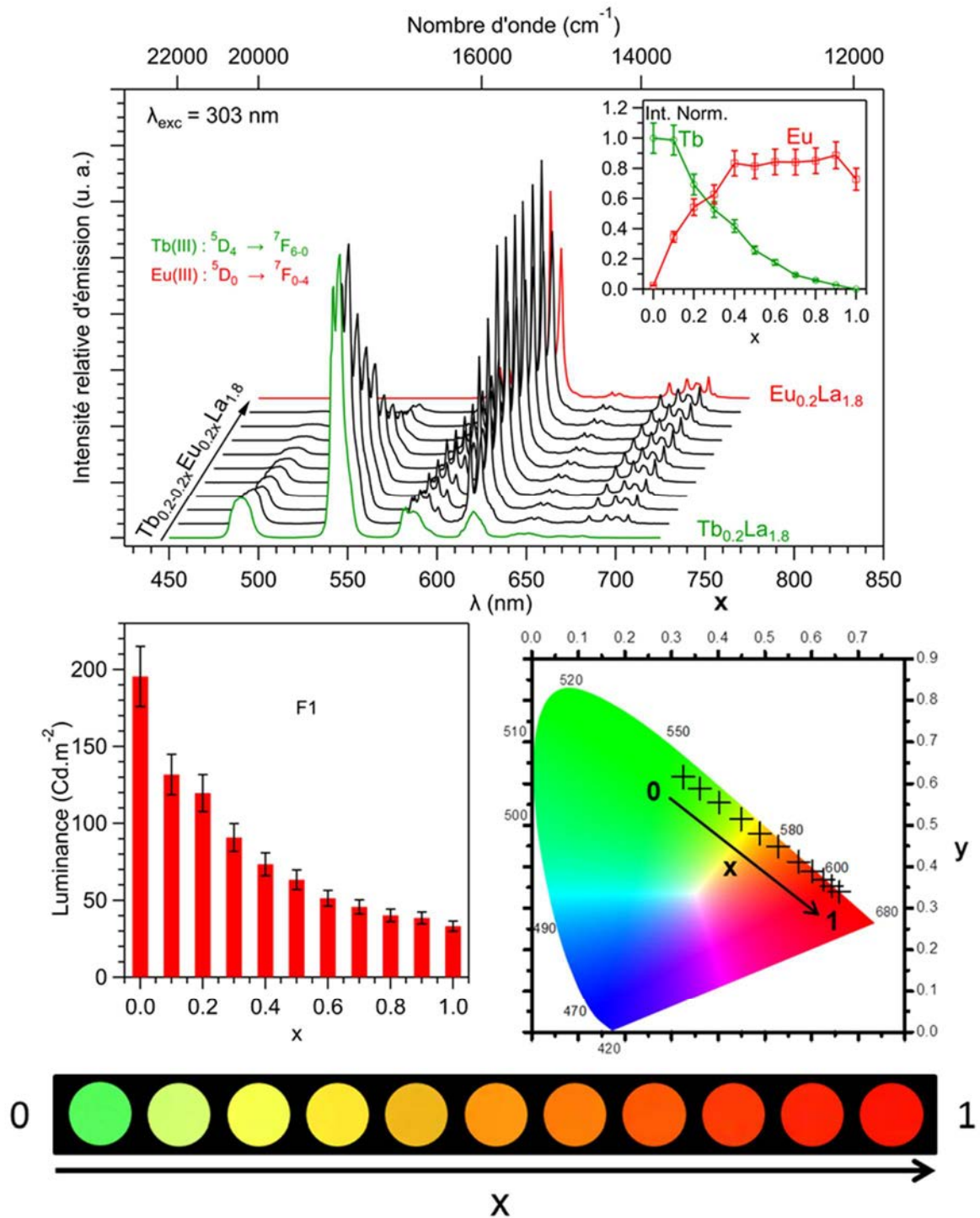


Figure 5.8 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut), intensités normalisées des pics à 545.5 nm (Tb^{3+}) et 613.5 nm (Eu^{3+}) en fonction de x avec l'intensité du composé $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) en fonction de x (au milieu à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au milieu à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1). Barres d'erreurs = 10%.

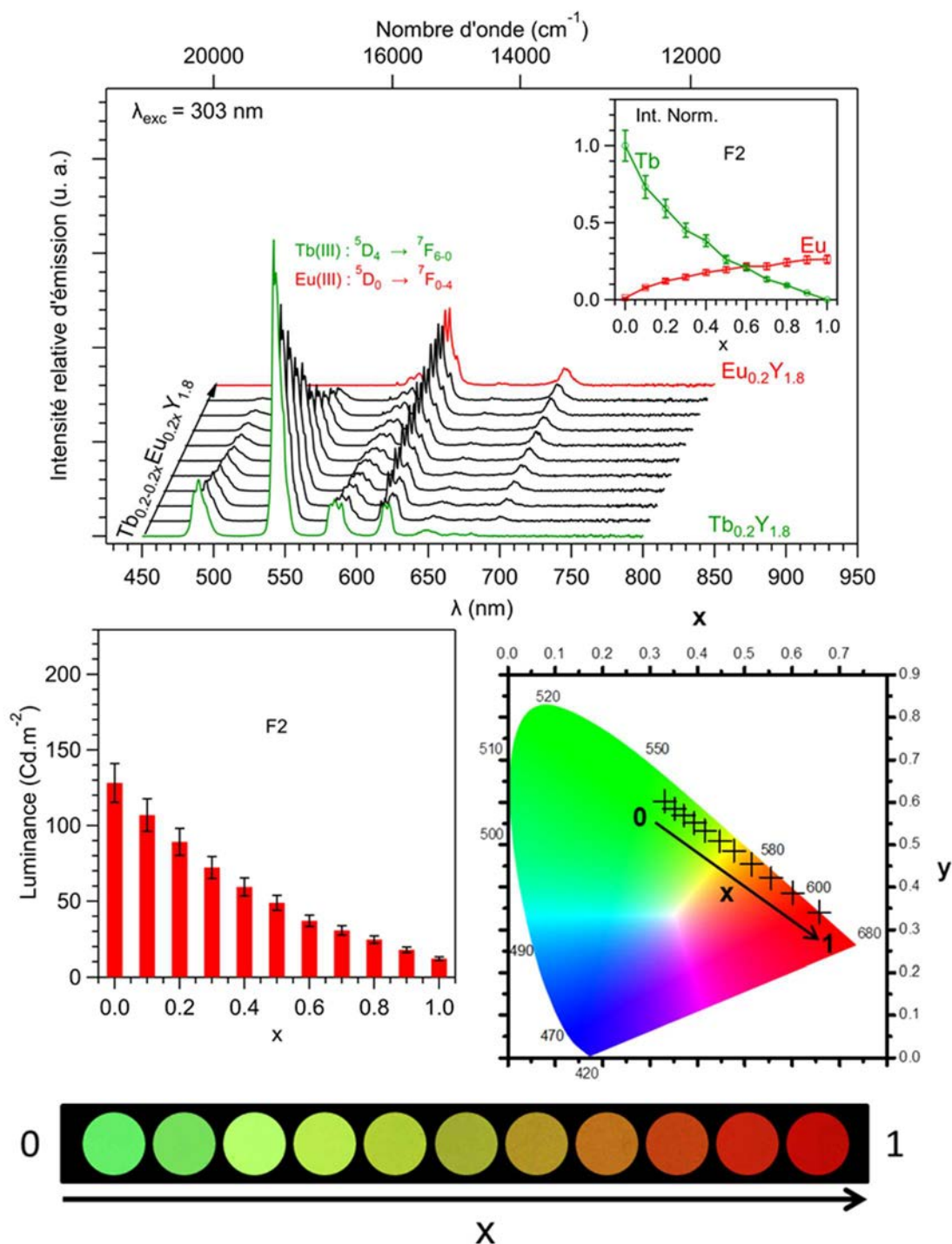


Figure 5.9 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut), intensités normalisées des pics à 542 nm (Tb^{3+}) et 615 nm (Eu^{3+}) en fonction de x avec l'intensité du composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) en fonction de x (au milieu à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (au milieu à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de la série de composés $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2). Barres d'erreurs = 10%.

Les résultats obtenus pour ces deux séries confirment les observations précédemment réalisées :

(1) Les composés hétéro-nucléaires des deux familles structurales présentent d'excellentes propriétés de luminescence avec des luminances élevées. Les composés appartenant à la famille structurale **F1** présentent de meilleures propriétés optiques. A titre d'exemple, la comparaison des luminances (Figure 5.10) montre que, quelle que soit la teneur Eu/Tb, la luminance des composés à base de La^{3+} est largement supérieure à celle des composés à base de Y^{3+} .

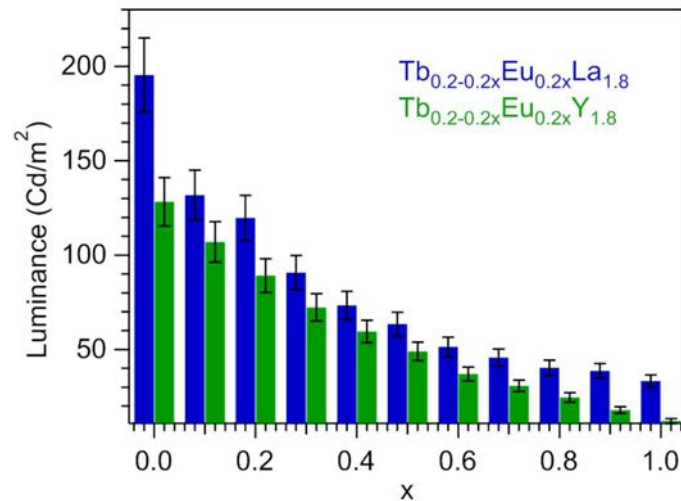


Figure 5.10 : Comparaison des valeurs de luminances en fonction de x des séries de composés $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (**F1**) et $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (**F2**). Barres d'erreurs = 10%.

(2) Les courbes de variation de l'intensité normalisée en fonction de la composition dans les deux séries ne sont pas linéaires. Il en résulte que de faibles transferts d'énergie intermétalliques existent malgré la teneur élevée en ions optiquement inactifs. Cette non-linéarité est plus prononcée pour les composés appartenant à la famille structurale **F1**, ce qui prouve que les transferts d'énergie sont plus efficaces dans cette famille.

III. Optimisation des propriétés optiques

Nous avons vu dans la partie précédente de ce chapitre que les propriétés de luminescence de la série La/Tb sont modulées par une combinaison des stratégies d'induction de phase cristalline et d'effet de dilution. Ces résultats conduisent à étudier les autres séries de composés hétéro-nucléaires La/TR (avec TR = Dy-Yb dont les composés homo-nucléaires présentent le type structural **F2**). La série de composés tri-nucléaires La/Eu/Dy est ensuite discutée.

III.A. Série La/Dy (F1/F2)

Tout d'abord, la série de composés di-nucléaires La/Dy a été préparée. Sur la base de leurs diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (voir annexe 7), les différents composés appartiennent à :

- **F2** pour le composé $[\text{Dy}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$;
- **F1** pour les composés $[\text{Dy}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 < x \leq 1$.

Comme observé pour la série La/Tb, une faible teneur en lanthane suffit à imposer la cristallisation des composés dans la famille structurale F1. Les spectres d'émission dans le domaine du visible et du proche infrarouge, les mesures de luminance, les coordonnées colorimétriques et les photographies sous irradiation UV sont présentés sur la Figure 5.11.

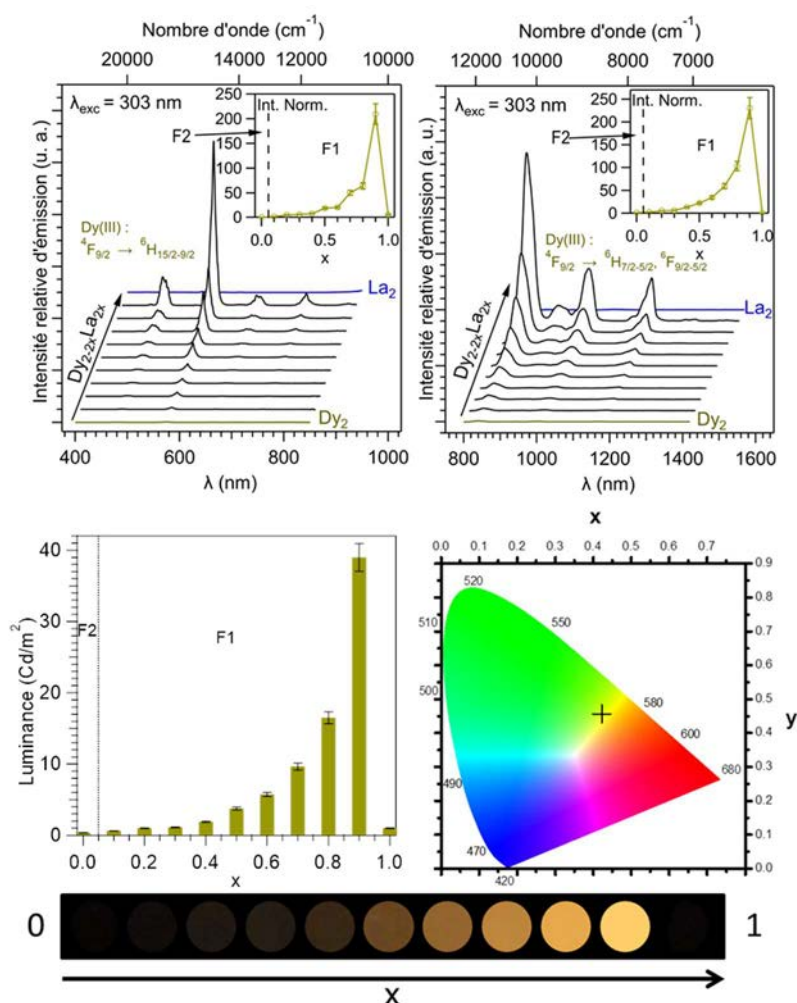


Figure 5.11 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infra-rouge (en haut à droite), intensité intégrée des transitions pour l'ion Dy^{3+} en fonction de x avec l'intensité du composé $[\text{Dy}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ fixée à 1 (en insert), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) en fonction de x (au milieu à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au milieu à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés La/Dy. Barres d'erreurs = 10%.

Les résultats montrent que l'effet de dilution est très efficace et proche de la série La/Sm, vue dans le chapitre 4. A titre d'exemple, les intensités intégrées du composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ sont environ 200 fois et 250 fois plus élevées respectivement dans les domaines du visible et du proche infrarouge que celle du composé $[\text{Dy}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

Par ailleurs, le composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente un temps de vie de 0.29(1) ms et un rendement quantique de 22.1(3) %. Ce composé présente le rendement quantique le plus élevé des polymères de coordination à base de Dy^{3+} (voir chapitre 2). Par ailleurs, le temps de vie observé et la luminance de ce polymère de coordination sont respectivement de 0.29(1) ms et 39(4) Cd.m^{-2} ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; flux = 0.75(2) mW.cm^{-2}).

L'influence du changement structural sur les propriétés optiques est, au premier abord, difficile à évaluer. Afin de le quantifier, le composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ a été synthétisé. Sur la base du diagramme expérimental de diffraction des rayons X (voir annexe 7), l'isostructuralité avec le composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) est confirmée. Ses propriétés optiques ont été comparées au composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**). Le composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ présente un rendement quantique de 1.1(1)% (à comparer avec 22.1(3)% pour $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$) et une luminance de 3(1) Cd.m^{-2} (à comparer avec 39(4) Cd.m^{-2} pour $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$). Ces résultats montrent clairement que, pour les composés à base d'ions Dy^{3+} , le changement structural de **F2** vers **F1** est essentiel pour obtenir une émission intense.

III.B. Autres séries La/TR (TR = Ho, Er, Tm et Yb) (**F1/F2**)

Afin de confirmer les résultats obtenus pour la série La/Dy, quatre séries à base des autres terres rares les plus lourdes ont été préparées : La/Ho, La/Er, La/Tm et La/Yb. Sur la base de leurs diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (voir annexe 7), les composés des séries :

- La/Ho cristallisent dans :
 - **F1** pour $[\text{Ho}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0.3 \leq x < 1$,
 - **F2** pour $[\text{Ho}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 < x < 0.3$;
- La/Er cristallisent dans :
 - **F1** pour $[\text{Er}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0.3 \leq x < 1$,
 - **F2** pour $[\text{Er}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 < x < 0.3$;
- La/Tm cristallisent dans :
 - **F1** pour $[\text{Tm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0.5 \leq x < 1$,
 - **F2** pour $[\text{Tm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 < x < 0.5$;
- La/Yb cristallisent dans :
 - **F1** pour $[\text{Yb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0.5 \leq x < 1$,
 - **F2** pour $[\text{Yb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 < x < 0.5$.

Les spectres d'émission de ces quatre séries ont été enregistrés (respectivement Figure 5.12, Figure 5.13, Figure 5.14 et Figure 5.15).

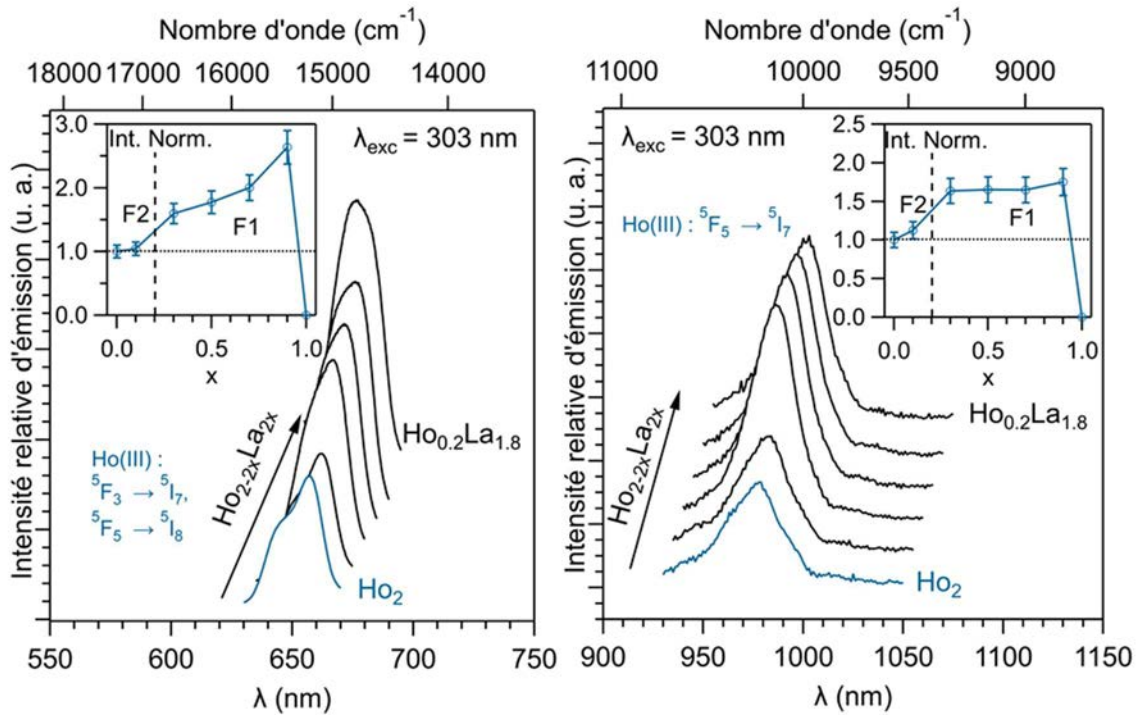


Figure 5.12 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (à gauche) et du proche infra-rouge (à droite), intensité intégrée des transitions pour l'ion Ho^{3+} en fonction de x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Ho}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ fixée à 1 (en inserts) de la série de composés La/Ho. Barres d'erreurs = 10%.

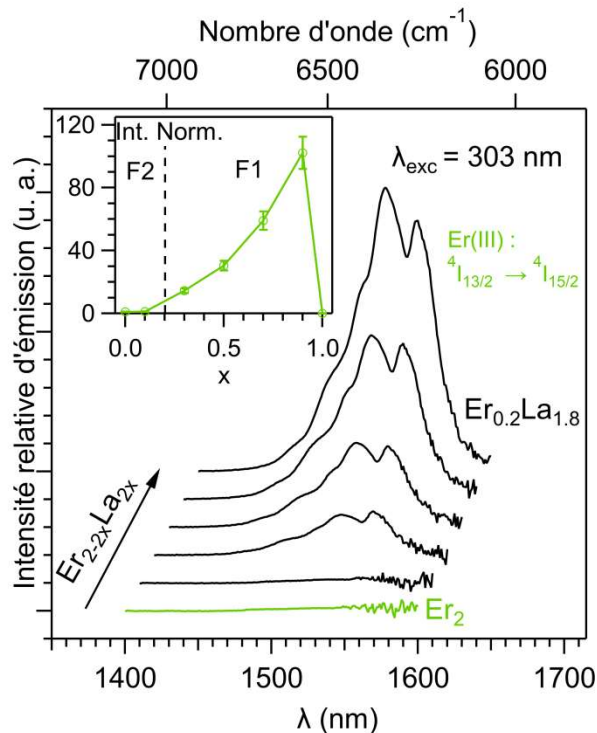


Figure 5.13 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du proche infra-rouge et intensité intégrée des transitions pour l'ion Er^{3+} en fonction de x avec l'intensité intégrée du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ fixée à 1 (en insert) de la série de composés La/Er. Barres d'erreurs = 10%.

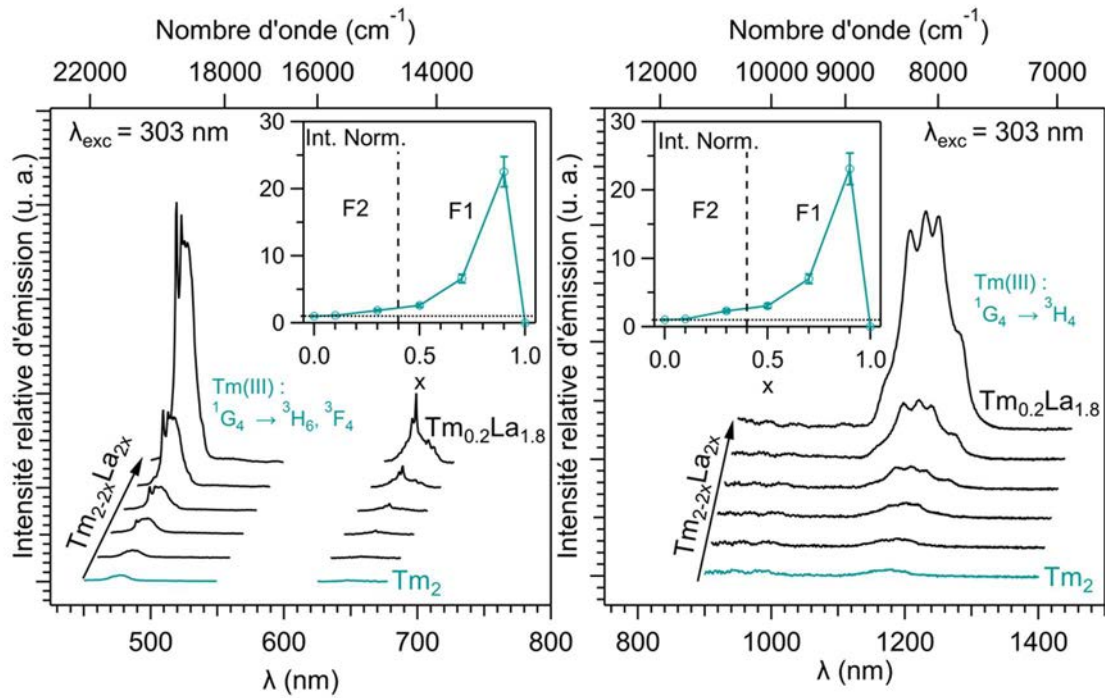


Figure 5.14 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (à gauche) et du proche infra-rouge (à droite), intensité intégrée des transitions pour l'ion Tm^{3+} en fonction de x avec l'intensité intégrée du composé $[Tm_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts) de la série de composés La/Tm. Barres d'erreurs = 10%.

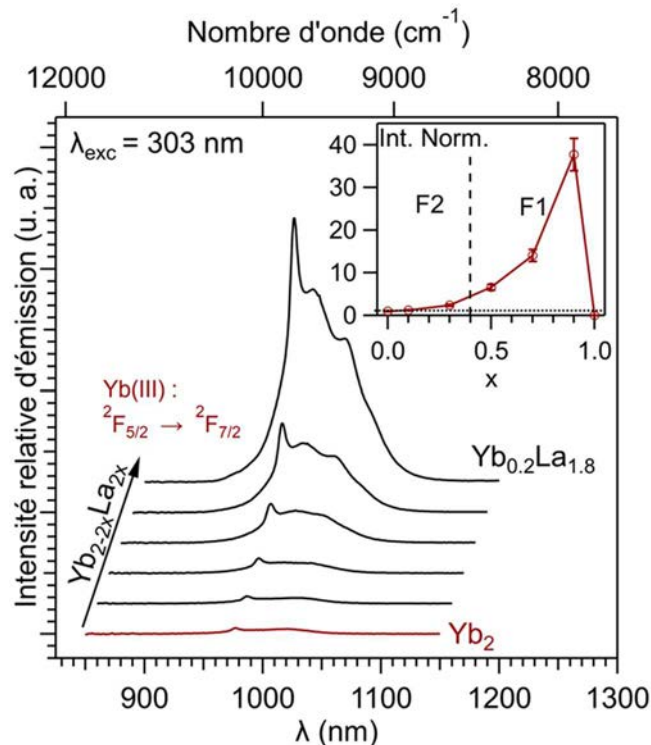


Figure 5.15 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à l'état solide et à 293 K dans le domaine du visible (à gauche) et du proche infra-rouge (à droite), intensité intégrée des transitions pour l'ion Yb^{3+} en fonction de x avec l'intensité du composé $[Yb_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ fixée à 1 (en insert) de la série de composés La/Yb. Barres d'erreurs = 10%.

Les stratégies d'induction de phase cristalline et d'effet de dilution se révèlent efficaces pour les quatre séries. Plus particulièrement, les composés possédant une forte teneur en lanthane (90%) des séries La/Er, La/Tm et La/Yb possèdent des propriétés de luminescence remarquables, notamment dans le domaine du proche infra-rouge. A titre d'exemple, la luminescence du composé $[\text{Er}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (**F1**) dans le domaine du proche infrarouge est 100 fois plus élevée que celle du composé homo-nucléaire $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (**F2**). Ces résultats montrent le potentiel des polymères de coordination à base de dichlorophthalate dans l'obtention de signatures complexes dans les domaines du visible et du proche infrarouge.

III.C. Série La/Dy/Eu (**F1**)

Comme nous l'avons observé précédemment, les valeurs de luminance des composés $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ et $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ sont très proches, ce qui engage à étudier plus particulièrement la série de composés La/Eu/Dy. Ainsi, la série de composés $[\text{Dy}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ ($0 \leq x \leq 1$) a été préparée. Les diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (voir annexe 7) montrent que tous les composés cristallisent dans la famille structurale **F1** du fait de la teneur élevée en lanthane (90%). Les spectres d'émission, les mesures de luminances, les coordonnées colorimétriques et les photographies des pastilles sous irradiation UV de cette série ont été réalisés (Figure 5.16). Les valeurs des coordonnées colorimétriques et de luminances sont répertoriées dans l'annexe 7.

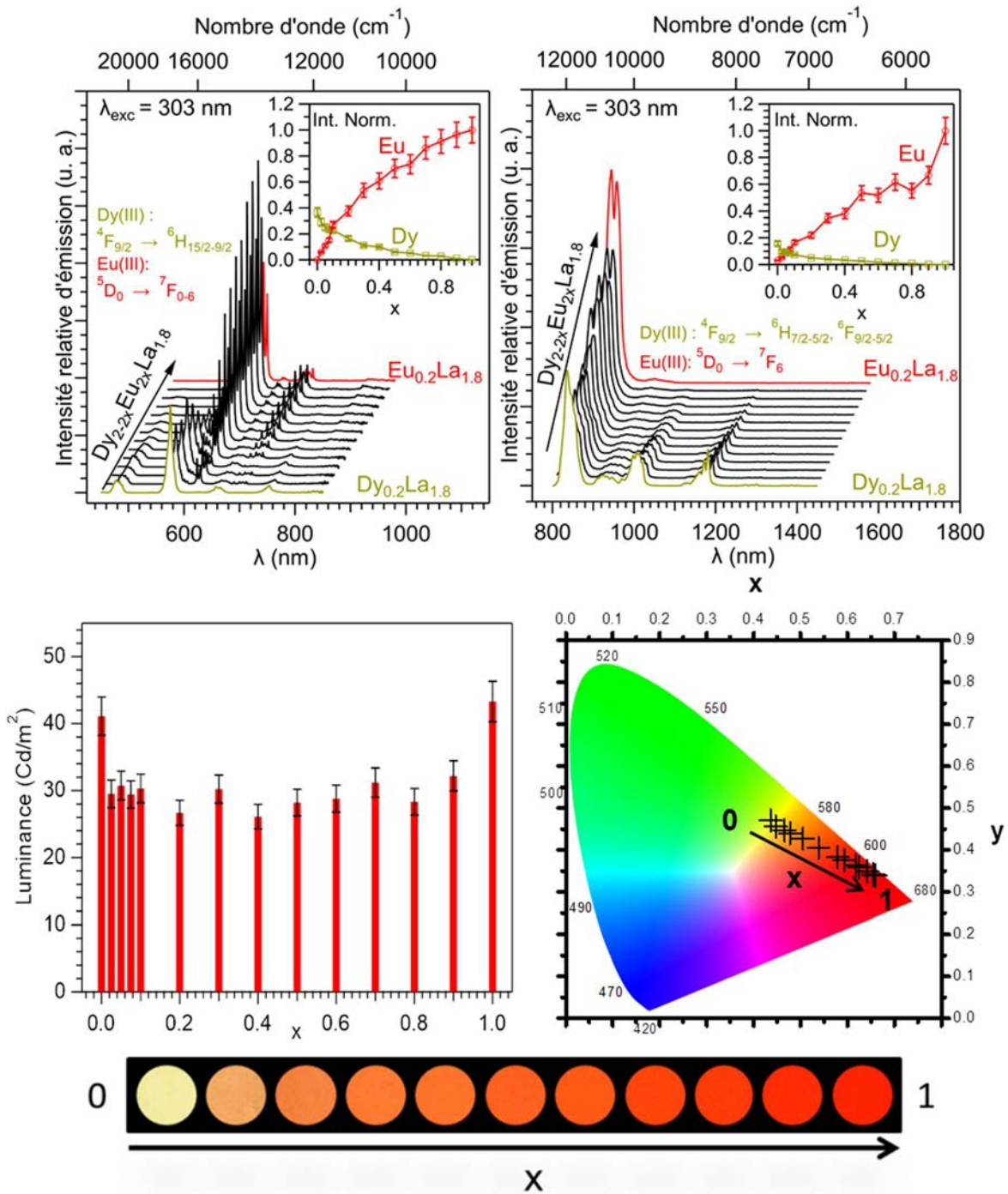


Figure 5.16 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible (en haut à gauche) et du proche infrarouge (en haut à droite), intensité des pics à 584 nm (Dy^{3+}) et 613.5 nm (Eu^{3+}) dans le domaine du visible et à 836 nm (Dy^{3+}) et 809 nm (Eu^{3+}) dans le domaine du proche infra-rouge versus x avec l'intensité du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ fixée à 1 (en inserts), luminance sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) versus x (au centre à gauche), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (au centre à droite) et photographies des pastilles sous irradiation UV versus en fonction de x ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de la série de composés $[\text{Dy}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1). Barres d'erreurs = 10%.

La luminescence de l'ion Dy^{3+} concurrence directement celle de l'euporium, ce qui est une caractéristique rare dans les polymères de coordination¹⁵. Par ailleurs, la série de composés présente d'excellentes propriétés optiques : une bonne sélectivité de couleurs (du jaune en passant par l'orange puis le rouge) avec une luminance très intense. Malgré la forte teneur en lanthane, de faibles transferts d'énergie existent comme nous l'avons observé pour la série La/Tb/Eu.

IV. Etude d'un composé penta-nucléaire

Ces résultats mettent en évidence le potentiel des composés à base de $(\text{dcpa})^{2-}$ pour construire des code-barres luminescents. Pour le vérifier, un polymère de coordination à base des quatre ions les plus émissifs (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} et Dy^{3+}) a été préparé. La composition du composé a été élaborée d'après les résultats précédents :

- Une forte teneur (90%) en ion La^{3+} est utilisée pour imposer la cristallisation du composé dans **F1** et réduire le *quenching* intermétallique ;
- Les teneurs relatives des quatre ions émissifs ont été sélectionnées afin d'observer les signatures de tous les ions considérés.

Le composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ a été synthétisé et cristallisé dans la famille structurale **F1** (voir annexe 7). Les spectres d'excitation (Figure 5.17) montrent que l'effet d'antenne est efficace pour tous les ions considérés.

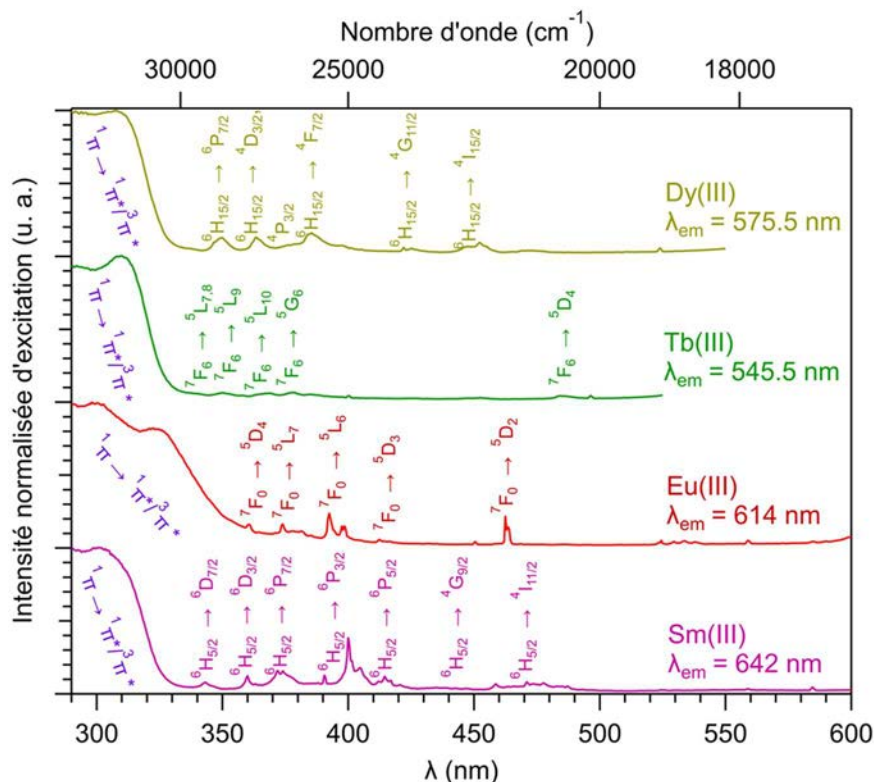


Figure 5.17 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 642, 614, 545.5$ et 575.5 nm, respectivement pour le Sm(III), l'Eu(III), le Tb(III) et le Dy(III)) à l'état solide et à température ambiante du composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

Le spectre d'émission dans le domaine du visible, les coordonnées colorimétriques et la photographie de la pastille sont présentés sur la Figure 5.18.

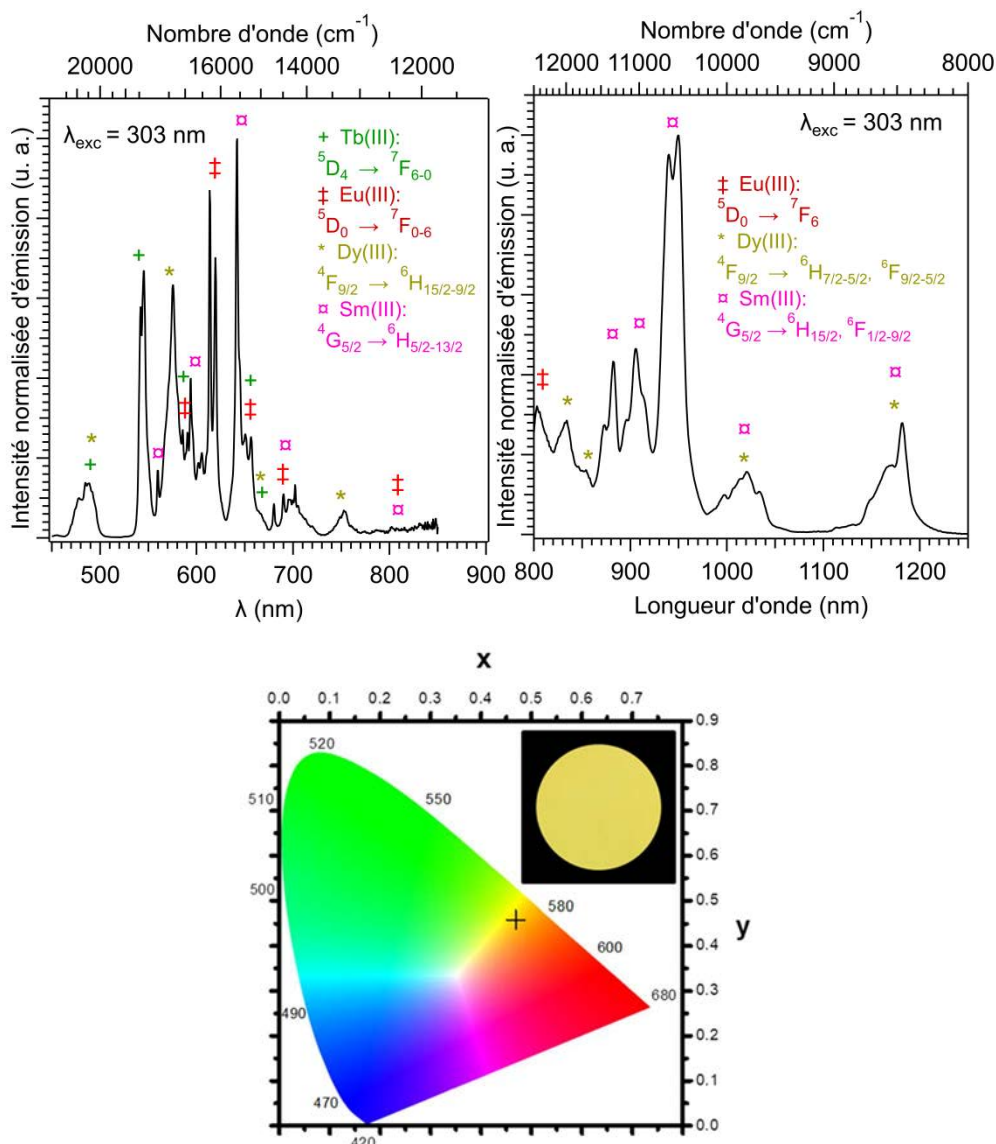


Figure 5.18 : Spectre d'émission à l'état solide et à température ambiante dans le domaine du visible et du proche infrarouge (en haut), coordonnées colorimétrique ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (en bas) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en insert) du composé $[Sm_{0.07}Eu_{0.02}Tb_{0.04}Dy_{0.07}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$.

Le spectre d'émission montre les transitions caractéristiques des quatre ions TR^{3+} avec des intensités similaires de leurs pics d'émission maximum. Par ailleurs, la luminance est remarquable ($L = 34(2) \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{exc} = 312$ nm; flux = $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$). En outre, les coordonnées colorimétriques CIE (x, y) sont de (0.47, 0.46). L'obtention d'un tel composé multi-émissif ayant une luminance élevée est rare car généralement :

- les intensités de luminescence sont différentes d'un ion à l'autre en raison des mécanismes non-radiatifs de désexcitations vibrationnelles ;

- les composés possèdent une faible luminescence à cause du *quenching* intermétallique.

V. Conclusions

En conclusion de ce chapitre, les expériences et leurs observations ont démontré l'efficacité de la stratégie par induction de phase cristalline sur les propriétés optiques de certains composés hétéro-nucléaires. L'intérêt du transfert structural vers la famille **F1** par dilution avec des ions La^{3+} dans les polymères de coordination à base de $(\text{dcpa})^{2-}$ a été démontré par :

- l'amélioration spectaculaire des propriétés de luminescence dans les domaines du visible et du proche infrarouge des composés à base de terres rares lourdes (Tb-Yb) dont les composés homo-nucléaires appartiennent à **F2** ;
- les propriétés optiques remarquables de certains composés tels que :
 - $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ qui présente la valeur de luminance la plus élevée ($L = 225 \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; $\text{flux} = 0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$) des polymères de coordination à base d'ions Tb^{3+} ;
 - Les composé $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ qui montre une grande modulation de la couleur à forte luminance ;
 - $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ qui présente à notre connaissance le plus grand rendement quantique (22.1%) des polymères de coordination à base de Dy^{3+} ainsi qu'une luminance élevée ($L = 39 \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; $\text{flux} = 0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$) ;
 - Le composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ qui montre les émissions caractéristiques des ions Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} et Tb^{3+} avec, à notre connaissance, la luminance la plus élevée observée pour un composé multi-émissif ($L = 34 \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; $\text{flux} = 0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$).

Les propriétés optiques supérieures de la famille structurale **F1** sont notamment expliquées par la présence d'un "sous-réseau inorganique" étendu et rigide qui améliore la transmission des effets électroniques et réduit la probabilité de vibrations du réseau. Les stratégies d'effet de dilution et d'induction de phase conduisent à des polymères de coordination possédant d'excellentes propriétés de luminescence. Ces composés sont donc d'excellents prétendants pour une nouvelle génération de marqueurs.

Références

- (1) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 3399.
- (2) Furet, E.; Costuas, K.; Rabiller, P.; Maury, O. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2180.
- (3) Karraker, D. G. *Journal of Chemical Education* **1970**, *47*, 424.
- (4) Haquin, V.; Gummy, F.; Daiguebonne, C.; Bünzli, J.-C.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 4491.
- (5) Luo, Y.; Zheng, Y.; Calvez, G.; Freslon, S.; Bernot, K.; Daiguebonne, C.; Roisnel, T.; Guillou, O. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 706.
- (6) Förster, T.; Kirby-Smith, J.; Magee, J.; Burton, M. *John Wiley & Sons, New York* **1960**, 300.
- (7) Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. *Basics of Lanthanide Photophysics. In Lanthanide Luminescence*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- (8) Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836.
- (9) Huang, G.; Fernandez-Garcia, G.; Badiane, I.; Camarra, M.; Freslon, S.; Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Totti, F.; Cador, O.; Guizouarn, T.; Le Guennic, B.; Bernot, K. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 6983.
- (10) Sessoli, R.; Bernot, K. In *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism* 2015, p 89.
- (11) Bernot, K. *Magnetochemistry* **2017**, *3*, 26.
- (12) Lahoud, M. G.; Frem, R. C. G.; Marques, L. F.; Arroyos, G.; Brandão, P.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D. *Journal of Solid State Chemistry* **2017**, *253*, 176.
- (13) Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Atienzar, P.; Jordá, J. L.; García, H.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1080.
- (14) Silva, P.; Ananias, D.; Bruno, S. M.; Valente, A. A.; Carlos, L. D.; Rocha, J.; Almeida Paz, F. A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 5576.
- (15) Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Freslon, S.; Calvez, G.; Bernot, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Mitchell, M. R.; Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. V.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3464.

***Chapitre 6 : Optimisation du
procédé de synthèse et stabilité
chimique des polymères de
coordination à base de (dcpa)²⁻***

Les chapitres précédents ont montré les excellentes propriétés optiques des polymères de coordination à base du ligand dichlorophthalate. Ces propriétés physiques conduisent à étudier plus en détails ces composés avant un *scale-up* de la synthèse.

Ce chapitre est composé de trois parties. La première partie traite de l'influence des conditions de synthèse (concentration, température, temps de réaction, nature de l'ion métallique) sur la cristallisation, la cristallinité et la morphologie des composés homo-nucléaires. La deuxième partie présente l'influence du rayon ionique moyen pondéré sur la cristallisation des composés présentant un mélange de deux terres rares. La troisième partie est consacrée aux études de stabilité chimique des composés dans différents milieux (acide, base et solvants).

I. Influence des conditions de synthèse sur les composés homo-nucléaires à base de (dcpa)²⁻

Précédemment, He *et al.*¹ ont obtenu le composé de formule chimique $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ par microémulsion en présence de tensioactifs. Les cristaux présentent une morphologie sous forme de bâtonnets d'environ 3 μm de longueur et 1 μm de largeur. Les auteurs ont montré que la concentration des réactifs joue un rôle prépondérant sur la taille des particules. En outre, la synthèse de monocristaux de polymères de coordination de formule chimique générale $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ par une voie solvothermale^{1,2} permet d'obtenir des particules de plus grande taille (environ 200 μm). Cependant ces voies de synthèse sont difficiles à mettre en œuvre au niveau industriel.

Récemment, Badiane *et al.* ont étudié la synthèse de polymères de coordination à base de (dcpa)²⁻ par précipitation directe des poudres microcristallines³. Cette méthode est basée sur le mélange de solutions aqueuses concentrées en ions TR^{3+} et en ligands⁴. La voie de synthèse par précipitation directe possède plusieurs avantages⁴⁻⁷ :

- aucun équipement sophistiqué n'est nécessaire ;
- le coût de production est faible ;
- le processus de réaction est sécurisé ;
- la synthèse est respectueuse de l'environnement ;
- les paramètres de synthèse sont faciles à contrôler ;
- le solvant utilisé, l'eau distillée, est le solvant le plus en adéquation avec la chimie verte⁸.

La cristallisation, la cristallinité et la morphologie des composés^{9,10} sont influencées par les processus de cristallisation des polymères de coordination. Ces processus induisent généralement deux étapes^{4,9,11} :

- (1) La **nucléation** (formation initiale de germes d'une phase cristalline stable dès lors que le système est sursaturé dans la solution) ;
- (2) La **croissance du cristal**.

Ces processus de cristallisation sont affectés par les paramètres de synthèse⁴ tels que :

- La concentration en réactifs qui joue un rôle dans les mécanismes de sursaturation de la solution ;
- La température de réaction qui impacte la solubilité des réactifs et la cinétique de la formation cristalline ;
- Le temps de réaction qui permet d'obtenir une nucléation et une croissance cristalline suffisantes.

L'étude de l'influence de ces paramètres de synthèse sur les polymères de coordination à base de dichlorophthalate est primordiale. Les objectifs sont de déterminer les paramètres les plus adaptés dans le cadre d'une future production à grande échelle et de créer un mode opératoire robuste et reproductible, nécessaire à la production à plus grande échelle des composés à base de dichlorophthalate.

I.A. Synthèse et caractérisation

Le protocole initial sur les polymères de coordination à base de dichlorophthalate a été mis en place par Badiane *et al.*³. Lors de la synthèse, le sel de sodium du ligand (0.75 mmol dans 20 mL) et le sel de chlorure de terres rares (0.5 mmol dans 20 mL) sont dissous séparément dans de l'eau distillée. Les deux solutions sont laissées sous agitation magnétique pendant 5 minutes. La solution de chlorure de terres rares est ajoutée à la solution de sel de ligand. La solution est laissée sous agitation magnétique constante (500 rpm) pendant 72 heures à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air libre.

Les auteurs ont démontré que ces conditions de synthèse permettent d'obtenir deux familles structurales de composés à base de dichlorophthalate (Figure 6.1) :

- la famille structurale **F1** pour les composés à base des terres rares les plus légères (La-Gd, excepté Pm) ;
- la famille structurale **F2** pour les composés à base des terres rares les plus lourdes (Tb-Lu plus Y).

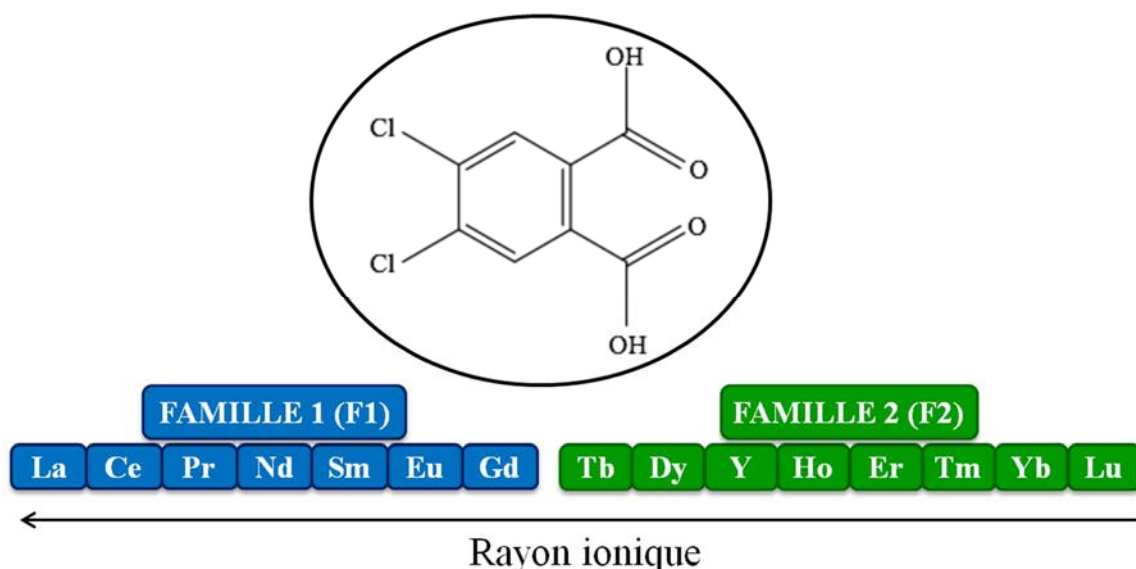


Figure 6.1 : Schéma représentatif des deux familles de composés isostructuraux à base du ligand 4,5-dichlorophthalate en fonction du rayon ionique de la terre rare.

D'un point de vue industriel, le protocole de synthèse initial nécessite d'être amélioré dans les cas de deux familles structurales. Ainsi, les paramètres de synthèse suivants ont été optimisés :

(1) la **concentration** : le **volume total** (V_{tot}) en eau distillée (le volume total est divisé en deux volumes équivalents pour les deux solutions de réactifs) est étudié en fixant les quantités de matière des réactifs en quantité stœchiométrique (0.5 mmol de $\text{TRCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et 0.75 mmol de $\text{Na}_2\text{DCPA} \cdot \text{H}_2\text{O}$) ;

(2) la **température de réaction** (**T**) : les mesures en température à froid et à chaud ont respectivement été réalisées en chambre froide et dans un bain d'huile thermostaté. Les solutions ont été amenées à la température de réaction avant le mélange ;

(3) le **temps de réaction** ($t_{\text{réaction}}$) ;

(4) la **nature de l'ion** TR^{3+} .

L'étude de l'influence d'un paramètre de synthèse a été réalisée en fixant les trois autres. Les trois premiers paramètres ont été étudiés en fixant la nature de l'ion TR^{3+} . Le choix s'est porté sur des ions TR^{3+} compris entre le milieu de la famille structurale et la limite structurale ($\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$). Nous avons choisi l'ion Sm^{3+} pour la famille **F1** et l'ion Y^{3+} pour la famille **F2**.

Les tableaux récapitulatifs des synthèses figurent en annexe 8.

Chaque composé obtenu a été caractérisé par une analyse fine par :

(1) la vérification de la **structure cristalline**. Les diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés ont été enregistrés et comparés

- avec les diagrammes simulés des composés $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) et $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) ;
- (2) l'évaluation de la **crystallinité**. La largeur intégrale du pic principal, c'est-à-dire la largeur d'un rectangle ayant la même hauteur et la même surface que le pic, sur les diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X a été calculée. La largeur a été calculée par un affinement du pic avec le logiciel PANalytical X'Pert HighScore Plus. Les pics affinés correspondent au plan (020) à une valeur $2\theta = 5.2^\circ$ pour les composés de la famille structurale **F1** et au plan (00 $\bar{2}$) à une valeur de $2\theta = 5.6^\circ$ pour les composés de la famille structurales **F2** ;
 - (3) l'étude de la **morphologie** des particules : des photographies au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. Les photographies obtenues sont rassemblées en annexe 8.

I.B. Etude des composés appartenant à **F1**

Les études de l'influence de la concentration en réactifs, de la température de synthèse et du temps de réaction sur les polymères de coordination à base de Sm^{3+} ont été réalisées (Figure 6.2, Figure 6.3 et Figure 6.4).

Influence de la concentration en réactifs

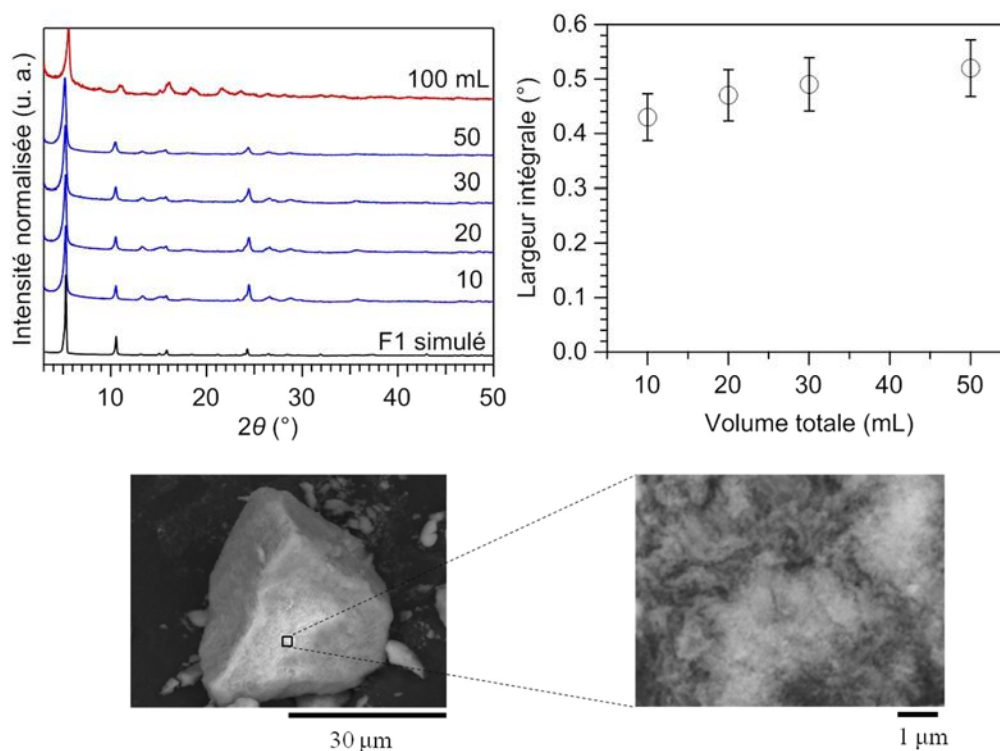


Figure 6.2 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (en haut à gauche), largeurs intégrales correspondant au plan (020) (en haut à droite) des composés à base de Sm^{3+} en fonction du volume total (entre 10 mL et 100 mL) et photographies au microscope électronique à balayage du composé à base de Sm^{3+} synthétisé dans un volume total de 10 mL (en bas). Les synthèses ont été réalisées à température ambiante pendant 72 heures. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

L'étude montre que les composés à base de Sm^{3+} sont faiblement influencés par la concentration des réactifs sur une gamme relativement étendue (10-50 mL) dès lors que :

- Les composés sont isostructuraux au composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) obtenu par He *et al.*¹ ;
- La largeur intégrale du pic principal ne varie pas de façon significative, ce qui suggère que la cristallinité des composés est similaire.

Par ailleurs, les photographies au microscope électronique à balayage (MEB) montrent des agglomérats de particules polydisperses. Ces agglomérats sont issus de l'assemblage des particules lors de l'étape de séchage à l'air. Cependant, la photographie MEB avec un agrandissement de la zone de l'agglomérat montre qu'il est constitué de plus petites particules (de l'ordre de la centaine de nanomètres). Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir des photographies de plus haute résolution avec notre appareillage.

Au niveau industriel, la production avec une concentration élevée en réactifs est préférable dès lors qu'une grande quantité de production avec un faible volume de solvant est économiquement intéressante. Cependant, à forte concentration, les risques d'obtenir une cristallisation d'impuretés du sel résiduel NaCl sont élevés. Ainsi, une étape de rinçage à l'eau distillée doit être ajoutée afin de solubiliser le sel résiduel. Notre choix s'est donc porté vers un volume total d'eau distillée de 10 mL.

Influence de la température

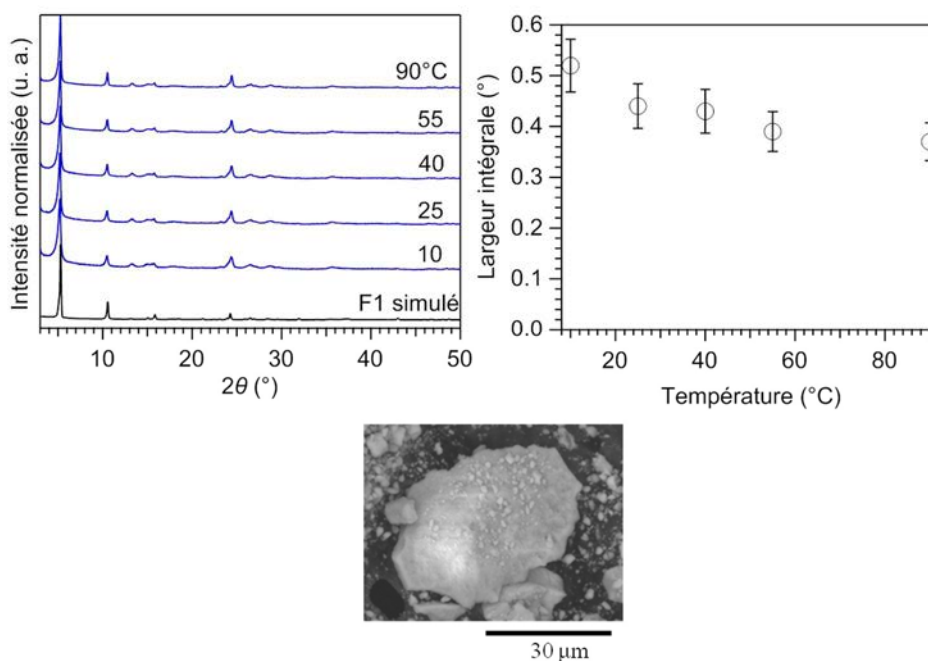


Figure 6.3 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (en haut à gauche), largeurs intégrales du pic correspondant au plan (020) (en haut à droite) des composés à base de Sm^{3+} en fonction de la température de réaction (entre 10 et 90°C) et photographie au microscope électronique à balayage du composé synthétisé à 25°C (en bas). Les synthèses ont été réalisées pendant 72 heures avec un volume total en eau distillée de 10 mL. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

Sur la base de leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, tous les composés à base de Sm^{3+} appartiennent à **F1**. De plus, la largeur intégrale du pic principal des composés ne présente pas de variation significative. Ces résultats montrent que la température de synthèse n'influence pas la cristallisation et la cristallinité des composés à base de Sm^{3+} . Ce comportement est rare car généralement la température de synthèse influence fortement les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline^{12,13} des polymères de coordination.

La faible influence de la température sur les composés est un avantage certain d'un point de vue industriel dès lors qu'aucun équipement sophistiqué de chauffage ou de refroidissement n'est nécessaire lors de la production. Le choix de la synthèse à température ambiante est le plus judicieux pour ces composés.

Influence du temps de réaction

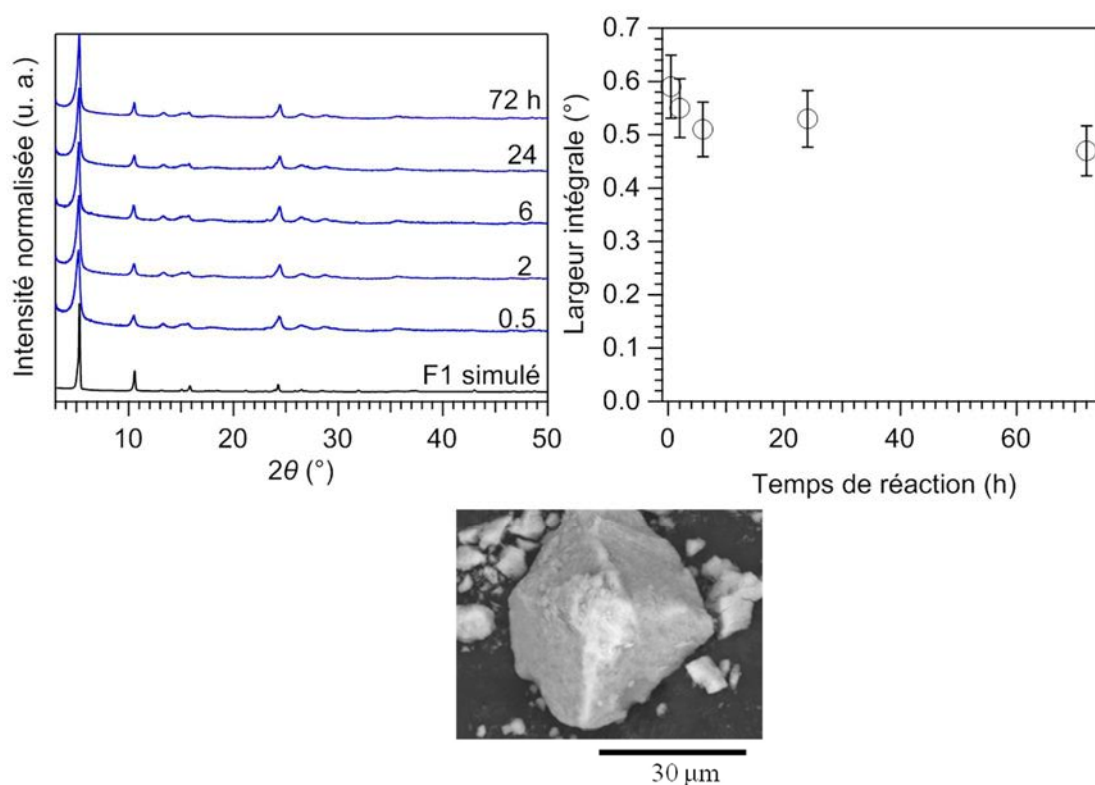


Figure 6.4 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (en haut à gauche), largeurs intégrales du pic correspondant au plan (020) (en haut à droite) des poudres microcristallines à base de Sm^{3+} en fonction du temps de réaction (entre 0.5 et 72 heures) et photographie au microscope électronique à balayage du composé après une synthèse de 0.5 heures (en bas). Les synthèses ont été réalisées à température ambiante avec un volume total de 10 mL. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

Le temps de réaction n'a pas d'influence significative sur la cristallisation et la cristallinité des composés à base de Sm^{3+} . Ces résultats suggèrent que les mécanismes de nucléation et de croissance des cristaux sont très rapides pour ce système⁹.

Il est évident que le temps de production est un facteur économique très important au niveau industriel où un temps de synthèse court est préférable. Le temps de réaction de 30 minutes a donc été sélectionné.

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'ion TR^{3+} et de valider les conditions de synthèse sélectionnées ($V_{\text{tot}} = 10$ mL, température ambiante et $t_{\text{réaction}} = 0.5$ heure), les composés homo-nucléaires de la famille structurale **F1** (du lanthane au gadolinium excepté le prométhium) ont été synthétisés. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.5.

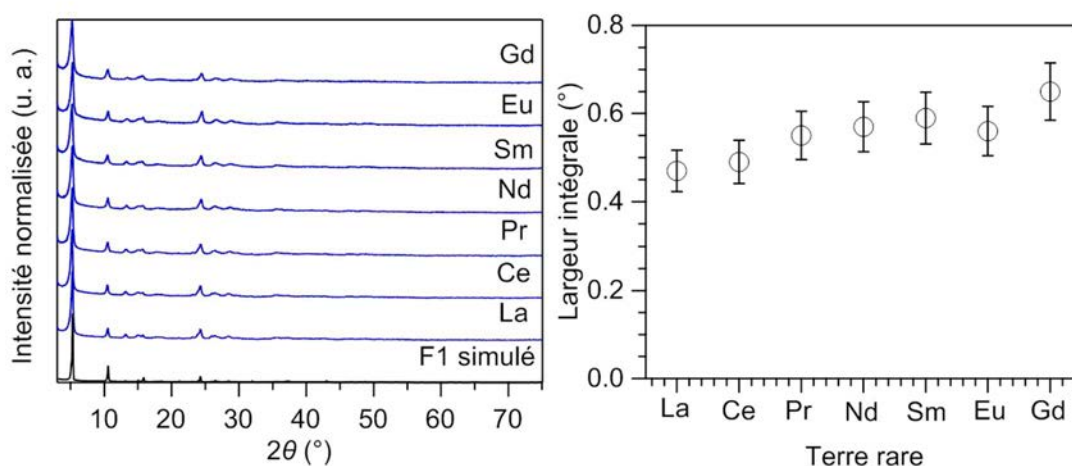


Figure 6.5 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (à gauche), largeur intégrale du pic correspondant au plan (020) en fonction de la nature de l'ion TR^{3+} (à droite) des poudres microcristallines à base de La^{3+} - Gd^{3+} . Les synthèses ont été réalisées à température ambiante pendant 0.5 heure avec un volume total en eau distillée de 10 mL. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

La nature de l'ion métallique a une influence relativement négligeable sur la cristallisation et la cristallinité des composés, ce qui prouve que les conditions de synthèse sélectionnées sont adaptées pour les composés à base de terres rares légères.

Afin de cibler une production à plus grande échelle, il est important d'établir un procédé de synthèse robuste et reproductible. De part les résultats obtenus, nous proposons donc le mode opératoire suivant pour les composés à base de terres rares légères : la solution de sel de sodium du ligand (0.75 mmol dans 5 mL d'eau distillée) et la solution de sel de chlorure de terres rares (0.5 mmol dans 5 mL d'eau distillée) sont préparées séparément et laissées sous agitation pendant 5 minutes afin d'assurer une dissolution complète. La solution de chlorure de terres rares est ajoutée à la solution de sel de ligand. Le mélange est laissé sous agitation magnétique constante (500 rpm) pendant 30 minutes à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air libre. Ce protocole expérimental facile et avantageux au niveau de la production conduit à des composés appartenant à la famille structurale **F1**.

Il est important de remarquer que les composés appartenant à **F1** possèdent une cristallinité relativement faible en raison des pics de diffraction larges. Malgré les diverses études, la cristallinité de ces composés n'a pas pu être améliorée de manière conséquente.

Cependant, cette faible cristallinité ainsi que les photographies MEB suggèrent que la taille des cristallites est petite (de l'ordre de la centaines de nanomètres), ce qui est un avantage dès lors que la dispersion de composés dans une solution est ciblée^{14,15}. Par ailleurs, un des enjeux majeurs dans la lutte contre la contrefaçon actuellement concerne le marquage de liquides techniques. Nous pensons donc que les composés appartenant à la famille structurale **F1** ont un fort potentiel dans le marquage de liquide technique. Ce point fait l'objet du chapitre 7.

I.C. Etude des composés appartenant à **F2**

Des études similaires ont été conduites pour les composés appartenant à **F2**. Tout d'abord, les composés à base d' Y^{3+} ont fait l'objet d'études de concentration (Figure 6.6), de température (Figure 6.7) et de temps de réaction (Figure 6.8).

Influence de la concentration en réactifs

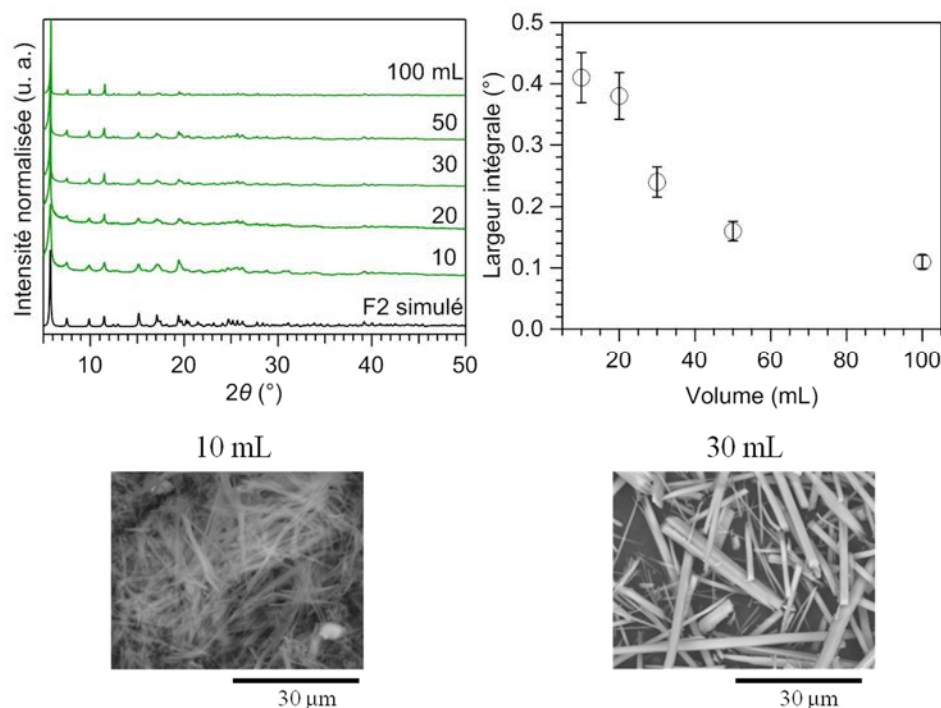


Figure 6.6 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (en haut à gauche), largeur à mi-hauteur du pic correspondant au plan (00 $\bar{2}$) (en haut à droite) des poudres microcristallines à base de Y^{3+} par variation de la concentration des réactifs de départ (entre 10 mL et 100 mL) et photographies au microscope électronique à balayage des composés synthétisés avec un volume total de 10 mL et 30 mL (en bas). Les synthèses ont été réalisées à température ambiante pendant 72h. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

Sur la base de leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, les composés appartiennent à la famille structurale **F2** dans la gamme de concentration de réactifs étudiée (10 à 100 mL).

La variation de la concentration en réactifs influence fortement la cristallinité et la morphologie des polymères de coordination à base d' Y^{3+} . En effet, dès lors que le volume

total est supérieur à 30 mL, les composés présentent des pics de diffraction plus fins et des particules sous forme de bâtonnets de plus grande taille. Ces observations sont cohérentes avec la théorie de la nucléation et de la croissance des cristaux. La théorie stipule que la sursaturation est plus importante à concentration élevée, ce qui conduit à la formation de nombreux germes et une croissance cristalline moins importante⁴.

Afin d'obtenir le meilleur rapport cristallinité/concentration, un volume total en eau distillée de 30 mL a été choisi.

Influence de la température de réaction

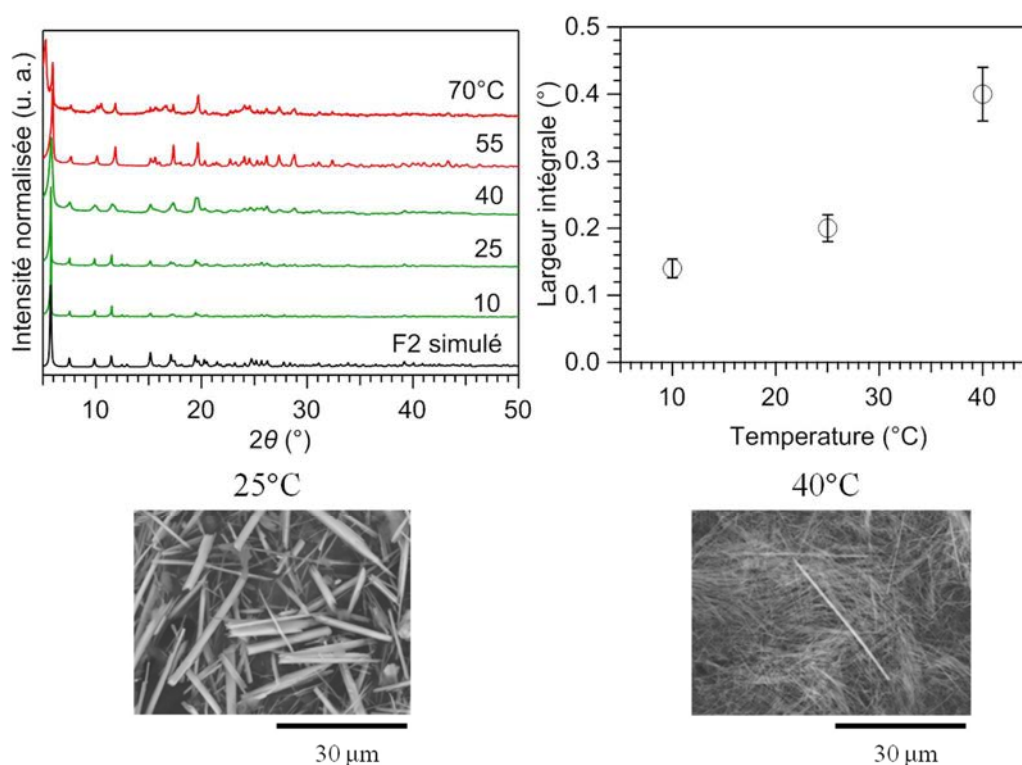


Figure 6.7 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (en haut à gauche), largeurs intégrales du pic correspondant au plan (002) (en haut à droite) des composés à base de Y^{3+} en fonction de la température de réaction (entre 10 et 70°C) et photographies au microscope électronique à balayage des composés synthétisés à 25 et 40°C (en bas). Les synthèses ont été réalisées pendant 72 heures avec un volume total en eau distillée de 10 mL. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

L'influence de la température de réaction sur la cristallisation des composés à base d' Y^{3+} est significative. Les résultats montrent que les composés cristallisent dans **F2** pour une température de synthèse comprise entre 10 et 40°C. Pour des températures de réaction de 55°C et 70°C, les diagrammes de diffraction des composés présentent plusieurs phases correspondant à la structure cristalline **F2**, à la phase déshydratée et à la phase anhydre de cette famille structurale (les thermodiffractogrammes d'un composé appartenant à **F2** sont présentés dans l'annexe 9). Par ailleurs, le composé synthétisé à 25°C présente une cristallinité plus élevée ainsi que de plus grandes particules que le composé synthétisé à 40°C.

D'un point de vue industriel, le contrôle de la température est de première importance afin d'obtenir la cristallisation et la cristallinité recherchées des composés à base d'ions Y^{3+} . Nous avons choisi de travailler à température ambiante.

Influence du temps de réaction

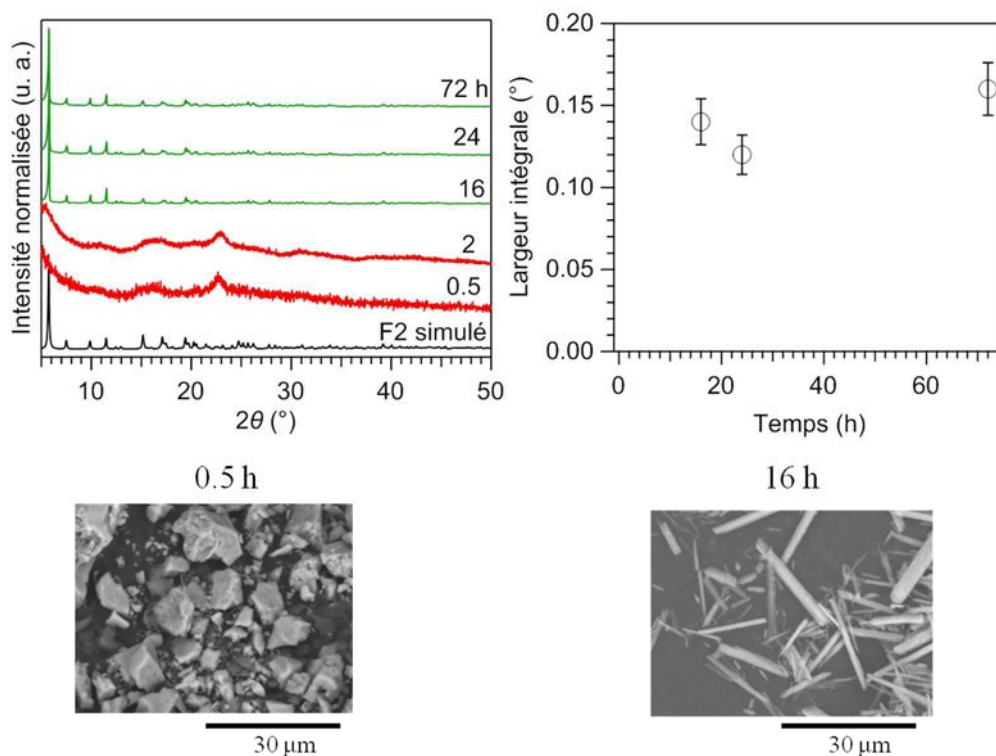


Figure 6.8 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (en haut à gauche), largeurs intégrales du pic correspondant au plan (00 $\bar{2}$) (en haut à droite) des poudres microcristallines à base de Y^{3+} en fonction du temps de réaction (entre 0.5 et 72 heures) et photographies au microscope électronique à balayage du composé après une synthèse de 0.5 heure et de 16 heures (en bas). Les synthèses ont été réalisées à température ambiante avec un volume total de 30 mL. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

Les résultats montrent que le temps de réaction a une influence importante sur la cristallisation des composés à base d' Y^{3+} . En effet, une phase intermédiaire est obtenue avant la précipitation de la phase isostructurale au composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (**F2**). Cette phase intermédiaire présente une très faible cristallinité comme l'indiquent la présence de pics très larges sur les diagrammes de diffraction et la présence de particules dures polydisperses sur les photographies MEB. Le passage par une phase intermédiaire a souvent été observé lors de la nucléation des polymères de coordination, mais reste complexe à interpréter^{4,16}.

Après 16 heures de réaction, tous les composés obtenus sont isostructuraux au composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (**F2**). Par ailleurs, les cristallinités des composés sont similaires et aucune modification significative de la morphologie n'a été observée. D'un point de vue industriel, nous avons donc choisi un temps de réaction de 16 heures.

Enfin, les autres composés homo-nucléaires de la famille structurale **F2** (Tb-Lu plus Y) ont été synthétisés en appliquant les conditions de synthèse sélectionnées pour les composés à base de Y^{3+} ($V_{\text{tot}} = 30$ mL, température ambiante et $t_{\text{réaction}} = 16$ heures). Les résultats sont présentés sur la Figure 6.9.

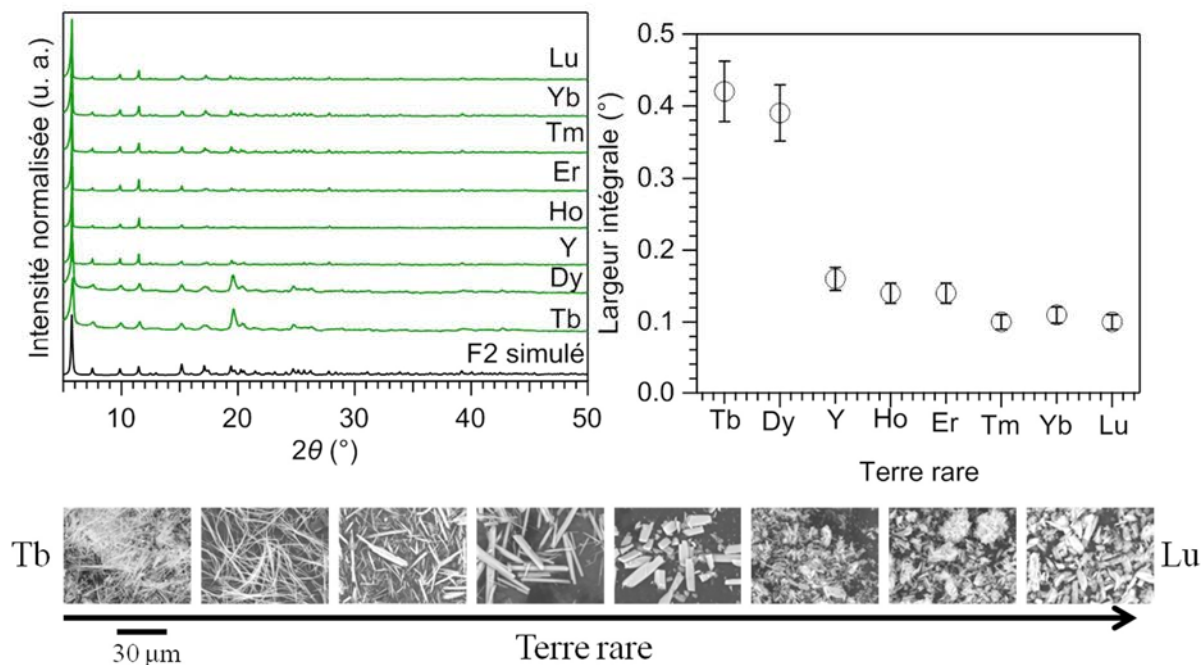


Figure 6.9 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (à gauche), largeur intégrale du pic correspondant au plan (00 $\bar{2}$) en fonction de la nature de l'ion TR^{3+} (à droite) des poudres microcristallines à base de Tb^{3+} - Lu^{3+} + Y^{3+} . Les synthèses ont été réalisées à température ambiante pendant 16 heures avec un volume total en eau distillée de 30 mL. Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

Les conditions de synthèse permettent la cristallisation des composés homo-nucléaires à base de terres rares lourdes dans la famille structurale **F2**. Fait intéressant, la nature de l'ion métallique a un fort impact sur la morphologie des composés. En effet, les particules des composés de la même famille structurale présentent différentes morphologies : fils pour les composés à base de Tb^{3+} et Dy^{3+} , bâtonnets pour les composés à base d' Ho^{3+} et Y^{3+} et plaquettes pour les composés à base d' Er^{3+} au Lu^{3+} . L'influence de la nature de l'ion TR^{3+} sur la morphologie a déjà été observée auparavant par Zheng *et al.*¹⁷ sur des composés à base de terres rares et du ligand benzène-tri-carboxylate.

Nous proposons donc le mode opératoire suivant pour les composés à base de terres rares légères : la solution de sel de sodium du ligand (0.75 mmol dans 15 mL d'eau distillée) et la solution de sel de chlorure de terres rares (0.5 mmol dans 15 mL d'eau distillée) sont préparées séparément et laissées sous agitation pendant 5 minutes afin d'assurer une dissolution complète. La solution de chlorure de terres rares est ajoutée à la solution de sel de ligand. Le mélange est laissé sous agitation magnétique constante (500 rpm) pendant 16 heures à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air libre.

En conclusion de ces études, les deux familles structurales présentent des conditions de synthèse différentes. En plus de présenter des propriétés optiques supérieures, les composés appartenant au type structural **F1** présentent des conditions de synthèse plus avantageuses : forte concentration en réactifs, température ambiante et temps de réaction court. Ces deux études sont essentielles dans le cadre d'une future production des composés homo-nucléaires à base de dichlorophthalate.

II. Contrôle de la cristallisation des composés avec un mélange de deux terres rares

Comme nous l'avons observé dans le chapitre 5, la synthèse de composés hétéro-nucléaires est de première importance afin obtenir des composés avec de multiples signatures optiques et une luminance élevée. Cependant, la synthèse de composés avec plusieurs terres rares peut être complexe dès lors qu'un composé présente des ions TR^{3+} qui, seuls, cristallisent dans des structures cristallines différentes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, la chimie de coordination des terres rares dépend essentiellement du rayon ionique des terres rares¹⁸. Par ailleurs, les mesures de RMN en phase solide effectuées par notre groupe sur des systèmes hétéro-nucléaires^{19 20} montrent que les ions de terres rares sont distribués aléatoirement sur les sites métalliques de la phase cristalline. Nous pouvons donc considérer que le rayon ionique moyen pondéré par leur teneur relative des terres rares joue un rôle prépondérant dans la cristallisation des composés hétéro-nucléaires à base de dichlorophthalate.

Cette partie est consacrée à la vérification de l'influence du rayon ionique sur la cristallisation des composés contenant un mélange de deux terres rares avec pour objectif principal de prévoir le type structural d'un composé lors de sa formulation.

II.A. Synthèse et caractérisation

Les composés à base d'un mélange de deux terres rares TR(1) (terre rare qui conduit à un composé homo-nucléaire appartenant à **F1**) et TR(2) (terre rare qui conduit à un composé homo-nucléaire appartenant à **F2**) ont été synthétisés. Dans cette partie, les composés à base de dichlorophthalate synthétisés sont notés $TR(1)_{2x}TR(2)_{2-2x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$ par pas de 0.1). Les séries de composés sont, quant à elles, notées TR(1)/TR(2).

La synthèse des polymères de coordination avec un mélange de deux terres rares a été réalisée avec le protocole proposé par Badiane *et al*³. Le calcul du rayon ionique moyen pondéré de chaque système a été réalisé en deux étapes :

(1) Le rayon ionique de chaque terre rare en fonction du nombre d'atomes d'oxygène dans sa sphère de coordination. Les deux structures cristallines des composés à base de dichlorophthalate présentent des environnements de coordination similaires : deux ions TR^{3+} indépendants sont coordonnés par huit et neuf atomes d'oxygène. Le rayon ionique moyen de

chaque terre rare peut être décrit comme la moyenne du rayon ionique en coordination 8 et en coordination 9 (Tableau 6.A) de la terre rare associée.

Tableau 6.A : Rayons ioniques des terres rares. Réalisée selon les données de la référence 21.

TR	Rayon ionique en coordination 8 (Å)	Rayon ionique en coordination 9 (Å)	Rayon ionique moyen (Å)
La	1.15	1.21	1.18
Pr	1.11	1.16	1.14
Nd	1.10	1.16	1.13
Sm	1.08	1.13	1.11
Eu	1.07	1.12	1.09
Gd	1.05	1.11	1.08
Tb	1.04	1.10	1.07
Dy	1.03	1.09	1.06
Ho	1.02	1.08	1.05
Y	1.02	1.08	1.05
Er	1.01	1.06	1.03
Tm	1.00	1.05	1.02
Yb	0.99	1.04	1.01
Lu	0.98	1.04	1.00

(2) Le rayon ionique moyen pondéré pour chaque composé à base d'un mélange de terres rares a été calculé en fonction des fractions molaires et des rayons ioniques des deux terres rares par la formule :

$$\bar{r}_i = x_{TR(1)} \cdot r_{TR(1)} + (1 - x_{TR(1)}) \cdot r_{TR(2)}$$

Avec :

- \bar{r}_i : rayon ionique moyen pondéré ;
- $x_{TR(1)}$: fractions molaires de l'ion TR(1) ;
- $r_{TR(1)}, r_{TR(2)}$: rayons ioniques moyens respectifs de l'ion TR(1) et TR(2).

Il est utile de préciser que le mélange de deux terres rares entraînerait la synthèse de plus de 500 composés. Afin de réduire le nombre de synthèses, nous avons considéré que la cristallisation de composés dans la famille structurale **F1** est favorisée par l'augmentation du rayon ionique moyen pondéré du système, alors que la cristallisation des composés dans **F2** est favorisée par la diminution du rayon ionique moyen pondéré du système. Ainsi si un composé appartient à **F1**, une augmentation de la teneur en TR(1) et un changement de TR(1) vers des rayons ioniques plus élevés conduit à la cristallisation de ces composés dans **F1**. A titre d'exemple, si le composé $\text{Pr}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}$ appartient à **F1** alors les composés $\text{Pr}_{1.8}\text{Tb}_{0.2}$, $\text{La}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}$ et $\text{La}_{1.8}\text{Tb}_{0.2}$ appartiennent également à **F1**. Les synthèses des composés à base d'un mélange de terres rares ont été résumées dans le tableau récapitulatif en annexe 10.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés synthétisés ont été enregistrés (voir annexe 10). Sur la base de leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, nous avons observé trois comportements :

- (1) les composés sont isostructuraux à **F1** ;
- (2) les composés sont isostructuraux à **F2** ;
- (3) les composés présentent un mélange de phases appartenant aux deux familles structurales **F1 + F2**. Le mélange de phases n'est pas intéressant au niveau industriel dans la mesure où l'ensemble de l'information d'un marquage doit être contenu dans chaque cristallite.

A titre d'exemple, les diagrammes de diffraction de certains composés de la série Sm/Er ont été enregistrés (Figure 6.10).

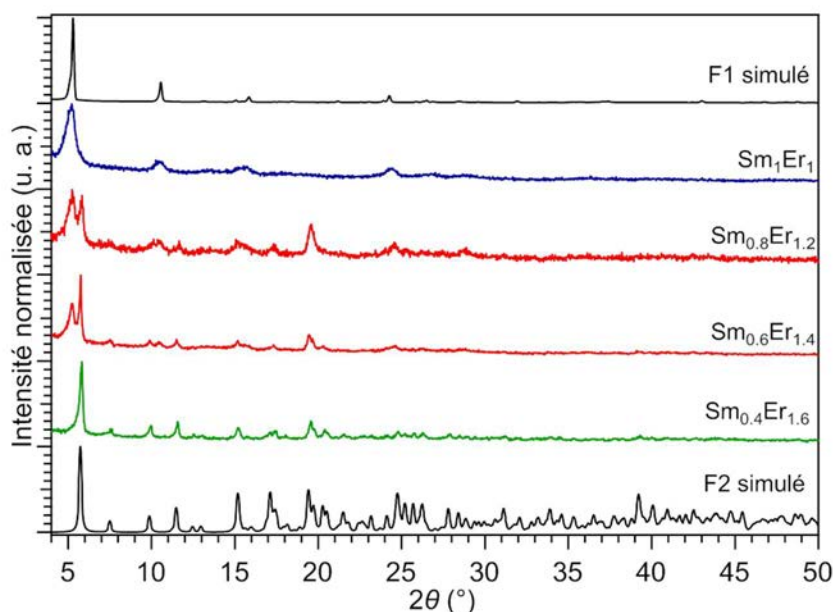


Figure 6.10 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Sm/Er et diagrammes simulés du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (**F1**) et $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (**F2**).

Sur la base de leurs diagrammes de diffraction, plusieurs conclusions ont été tirées :

- (1) Le composé Sm₁Er₁ appartient à **F1**. Les composés de la même série avec un taux plus élevé de Sm³⁺ et les composés dont l'ion Sm³⁺ a été remplacé par un ion de rayon ionique moyen plus élevé (La³⁺, Pr³⁺ et Nd³⁺) de même fraction molaire appartiennent aussi à **F1** ;
- (2) Les composés Sm_{0,6}Er_{1,4} et Sm_{0,8}Er_{1,2} présentent un mélange des phases **F1 + F2** ;
- (3) Le composé Sm_{0,4}Er_{1,6} appartient à **F2**. Les composés de la même série avec un taux plus élevé de Er³⁺ et les composés dont l'ion Er³⁺ a été remplacé par un ion de rayon ionique moyen plus faible (Tm³⁺, Yb³⁺ et Lu³⁺) de même fraction molaire appartiennent aussi à **F2**.

Ces comportements ont été observés par Haquin *et al.*²² sur la série $\text{Yb}_{2x}\text{Er}_{2-2x}$ avec le ligand téréphtalate. Les ions Yb^{3+} et Er^{3+} conduisent à des composés homo-nucléaires de structures cristallines différentes. Les auteurs ont démontré que la composition a une forte influence sur la cristallisation de la série de composés. Les composés de formules chimiques $[\text{Er}_{2-2x}\text{Yb}_{2x}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ (**FA**) et $[\text{Er}_{2-2x}\text{Yb}_{2x}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**FB**) ont été obtenus respectivement pour $0 \leq x \leq 0.8$ et pour $0.9 \leq x \leq 1$. Pour $0.8 \leq x \leq 0.9$, les auteurs ont identifié la présence d'un mélange de phases. L'intérêt de cette étude était purement académique dès lors que la grande majorité des terres rares optiquement actives cristallisent dans **FA** alors que **FB** est obtenu seulement à partir des ions Yb^{3+} et Lu^{3+} qui présentent un plus faible intérêt. Pour les polymères de coordination à base de dichlorophtalate, les deux familles structurales sont obtenues à partir de nombres équivalents d'ions de terres rares. L'étude approfondie de la cristallisation des composés avec plusieurs terres rares est donc fondamentale.

II.B. Influence du rayon ionique moyen pondéré

Chaque composé est caractérisé par son rayon ionique moyen pondéré ainsi que par son comportement. Les données de chaque composé $\text{TR}(1)_{2x}\text{TR}(2)_{2-2x}$ ont été assemblées dans le cadre de chaque série $\text{TR}(1)/\text{TR}(2)$. Des domaines de cristallisation ont été tracés afin de représenter une série sous forme d'une barre. A titre d'exemple, la cristallisation, en fonction des rayons ioniques, des composés de la série Sm/Er est représentée sur la Figure 6.11.

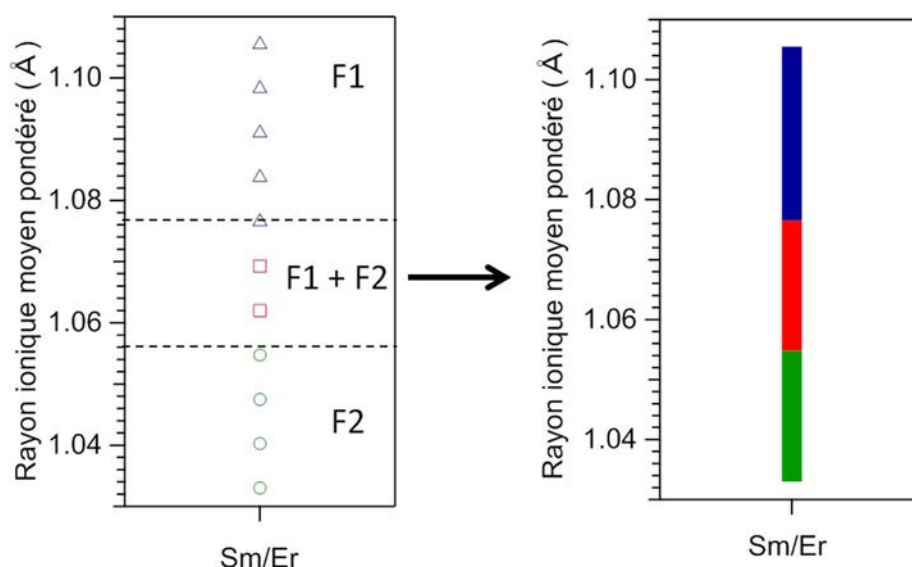


Figure 6.11 : Représentation du rayon ionique moyen pondéré en fonction de la cristallisation dans **F1** (triangle bleu), **F1+F2** (carré rouge) et **F2** (rond vert) (à gauche) et histogramme représentant les domaines de cristallisation des composés de la série Sm/Er dans **F1** (en bleu), **F1+F2** (en rouge) et **F2** (en vert).

Les résultats ont été étendus aux autres séries de composés. Un histogramme représentant les domaines de cristallisation des composés de chaque série $\text{TR}(1)/\text{TR}(2)$ a été construit (Figure 6.12, une version équivalente est présentée en annexe 10 avec la représentation des séries sous forme $\text{TR}(2)/\text{TR}(1)$).

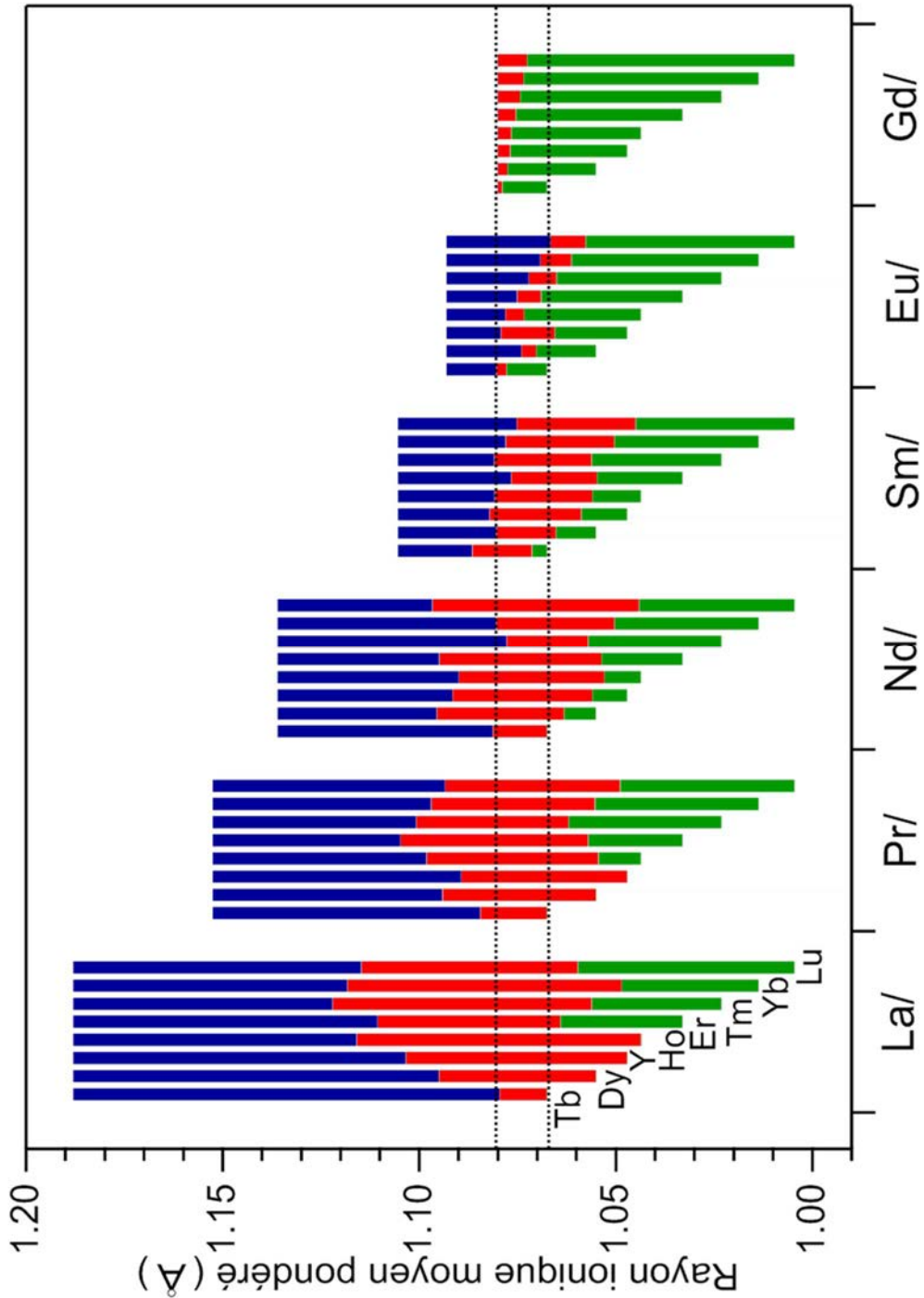


Figure 6.12 : Histogramme représentant les domaines de cristallisation des séries de composés TR(1)/TR(2). La cristallisation des composés dans **F1** (en bleu), **F1+F2** ("zone de non-droit" en rouge) et **F2** (en vert) par le rayon ionique moyen pondéré en fonction de la série considérée. Les traits en pointillés correspondent au rayon ionique moyen des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} .

Les résultats obtenus mettent en évidence plusieurs conclusions :

- (1) Dans la majorité des séries de composés, la "zone de non-droit" se situe entre le rayon ionique moyen des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} , ce qui suggère que la structure cristalline est fortement influencée par le rayon ionique moyen pondéré ;
- (2) La "zone de non-droit" est plus étendue dès lors qu'un composé contient deux terres rares de rayons ioniques très différents. Ceci suggère que la grande différence des rayons ioniques entre les ions de terres rares génère une certaine instabilité structurale. Ce point a fait l'objet d'une discussion et de nouvelles représentations graphiques en annexe 10.

D'un point de vue industriel, il est primordial d'obtenir des composés ne faisant pas partie de la "zone de non-droit". Notamment le principe du marquage est d'avoir l'information contenue dans une cristallite. Par ailleurs, les propriétés granulométriques, structurales et optiques sont plus complexes à interpréter.

De manière générale, la dilution par une teneur élevée (90%) en ions optiquement inactifs La^{3+} et Y^{3+} permet la cristallisation certaine des composés respectivement dans les familles **F1** et **F2**. Notamment, la cristallisation des composés avec un fort taux de lanthane est importante dès lors que les propriétés optiques de ces composés sont excellentes.

Il est à noter qu'aucun composé présenté dans le chapitre 5 n'appartient à la "zone de non-droit". Dans la première partie, nous avons pu remarquer que les conditions de synthèse influencent la cristallisation des composés appartenant à la "zone de non-droit". Afin de faciliter l'interprétation structurale et optique, nous avons choisi de privilégier la cristallisation de ces composés vers la famille structurale **F1**. Ainsi les composés appartenant à la "zone de non-droit" ont fait l'objet de nouvelles synthèses avec le protocole expérimental établi pour les composés de la famille structurale **F1** ($V_{tot} = 10\text{mL}$, température ambiante et $t_{réaction} = 0.5$ heure).

III. Stabilité chimique des composés

Cette partie s'intéresse à l'étude de la stabilité chimique des polymères de coordination à base de dichlorophthalate dans différents milieux (acide, base et solvants industriels) et à l'évaluation du potentiel de ces composés pour le marquage d'un liquide technique.

III.A. Synthèse et caractérisation des poudres microcristallines

La stabilité des composés à base dichlorophthalate a été évaluée en solution par une étude de la luminescence et en phase sèche par une comparaison des phases cristallines avant et après immersion. Deux composés luminescents appartenant à chaque famille structurale ont été synthétisés. Notre choix s'est porté sur les composés $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (**F1**) et $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (**F2**) qui présentent d'excellentes propriétés de luminescence à l'état solide dans le domaine du visible (voir chapitre 5).

Le composé $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ a été préparé en suivant le protocole établi pour les composés appartenant à la famille structurale **F1**. Le composé

$[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ a été préparé en suivant le protocole établi pour les composés appartenant à la famille structurale **F2**. L'isostructuralité des composés $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ et $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec les familles structurales respectives **F1** et **F2** a été vérifiée sur la base de leurs diagrammes de diffraction (Figure 6.13 et Figure 6.14). Leurs teneurs relatives ont été validées par mesure EDS (Tableau 6.B et Tableau 6.C).

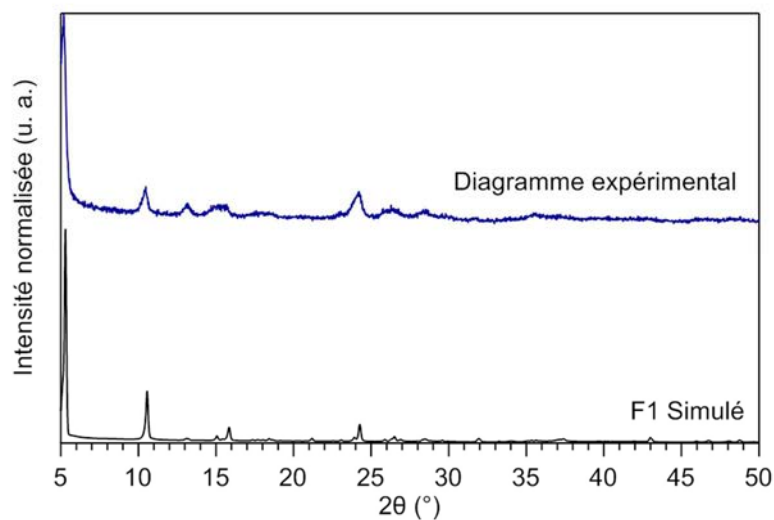


Figure 6.13 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**).

Tableau 6.B : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
La (III)	Tb (III)	La (III)	Tb (III)
90	10	89(2)	11(2)

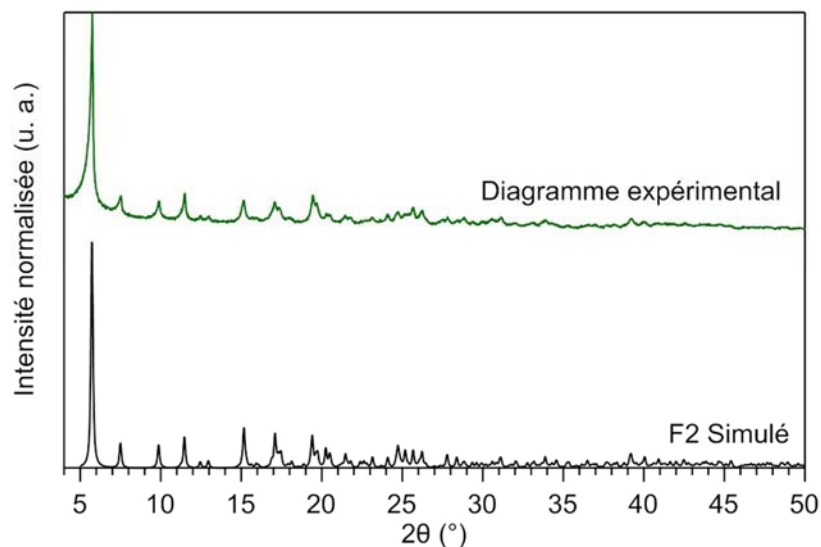


Figure 6.14 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2) et diagramme simulé du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2).

Tableau 6.C : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
Y (III)	Tb (III)	Y (III)	Tb (III)
90	10	90(1)	10(1)

Afin d'étudier la stabilité chimique dans différents milieux, 30 mg de composé préalablement broyés à l'aide d'un mortier ont été immergés dans 30 mL de différentes solutions^{23,24}. Les solutions ont été agitées sous ultrason pendant cinq minutes afin de détruire les agglomérats formés. L'évaluation du potentiel des composés pour le marquage d'un liquide technique a été réalisée par l'enregistrement des spectres d'émission en solutions après deux jours, ce qui correspond au temps utilisé par l'entreprise Olnica pour évaluer la stabilité des composés. Il est à noter que les solutions ont été agitées vigoureusement avant l'enregistrement afin d'assurer la meilleure dispersion possible. Puis, les solutions ont été filtrées et les poudres obtenues ont été séchées à l'air. Lorsque qu'aucun composé n'a été récupéré dans le filtre, les filtrats de synthèse ont été évaporés. La stabilité des composés a été étudiée par l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Les diagrammes de diffraction ont été comparés avec le diagramme simulé de la famille considérée.

Plusieurs milieux ont été étudiés :

- (1) des solvants couramment utilisés en milieu industriel : acétate d'éthyle, acétone, acétonitrile, butanone, chloroforme, dichlorométhane, eau distillée, éthanol absolu, éther, méthanol, tétrahydrofurane et toluène ;
- (2) des solutions à différents pH : de 1 à 14.

III.B. Stabilité chimique de $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (**F1**)

III.B.1) Stabilité dans les solvants

Tout d'abord, nous avons évalué la stabilité chimique du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (**F1**) dans différents solvants industriels. Afin d'évaluer le potentiel des composés pour un marquage technique, les spectres d'émission en solution ont été enregistrés (Figure 6.15). Après filtration et séchage, les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 6.16).

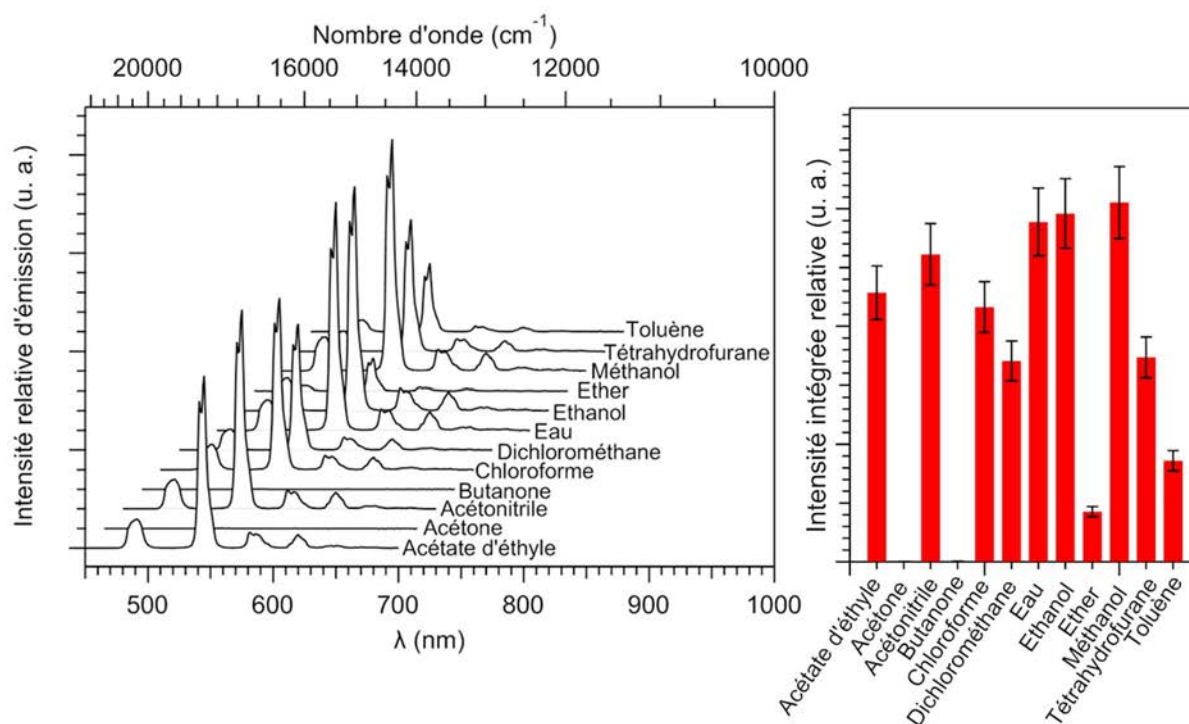


Figure 6.15 : Spectres d'émissions ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) en solution (à gauche) et intensité intégrée des transitions observées pour l'ion Tb^{3+} (à droite) du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (**F1**) immergé dans différents solvants industriels : acétate d'éthyle, acétone, acétonitrile, butanone, chloroforme, dichlorométhane, eau, éthanol, éther, méthanol, tétrahydrofurane et toluène. Les barres d'erreur ont été fixées à 10%.

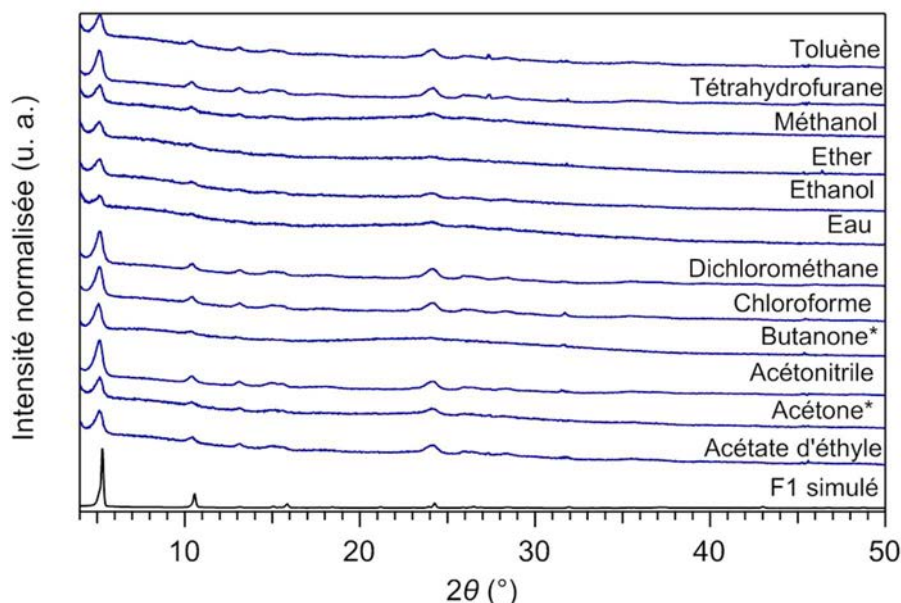


Figure 6.16 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) après immersion dans différents solvants industriels : acétate d'éthyle, acétone, acétonitrile, butanone, chloroforme, dichlorométhane, eau distillée, éthanol absolu, éther, méthanol, tétrahydrofurane et toluène. *: composés recristallisés par évaporation du solvant.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus après immersion dans un solvant industriel montrent que les composés sont tous isostructuraux au composé de départ. Ce résultat indique que la structure cristalline est conservée et que le polymère de coordination $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ est stable dans les divers solvants étudiés.

Ces résultats sont confirmés par les spectres d'émissions en suspension sous une excitation à 303 nm qui montrent que les transitions caractéristiques de l'ion Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$) sont observées dans la majorité des solvants (excepté dans le cas des deux cétones). Le mécanisme d'effet d'antenne est toujours efficace, ce qui démontre que les propriétés de coordination sont aussi conservées.

Par ailleurs, les intensités de luminescence sont fortement dépendantes de la nature du solvant étudié. En effet, l'interaction des solvants avec la sphère de coordination des ions de terres rares fait varier en conséquence le *quenching* de luminescence²⁴⁻²⁶. Dans cette étude, les solvants qui conduisent aux meilleures propriétés de luminescence sont dans l'ordre : méthanol > éthanol > eau > acétonitrile > acétate d'éthyle > chloroforme > tétrahydrofurane > dichlorométhane. Il a été trouvé que les solutions avec les composés dans le toluène et l'éther montrent de plus faibles propriétés de luminescence. Ces résultats confirment les résultats obtenus par He *et al.*¹ qui ont montré la bonne dispersion avec une luminescence intense du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ de taille micrométrique dans l'eau et l'éthanol.

Fait intéressant, les composés sont stables dans les deux cétones mais les solutions ne présentent pas de propriétés de luminescence. Le *quenching* de la luminescence en présence d'acétone a souvent été observé dans les polymères de coordination^{25,27}. Cette caractéristique est notamment utilisée dans le cadre de la détection de molécules. Dang *et al.*²⁴ ont observé un

quenching de la luminescence d'un polymère de coordination à base de terres rares et du ligand 4,4'-(2-[(4-carboxyphenoxy)méthyl]-2-méthylpropane-1,3-diylbisoxy)dibenzoate. Les auteurs attribuent le *quenching* de la luminescence à la bande large d'absorption de l'acétone entre 230 et 325 nm correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui couvre la bande d'absorption du ligand. Par conséquent, l'énergie est absorbée en majorité par l'acétone et le transfert d'énergie du ligand vers l'ion Tb^{3+} est inefficace. Ce phénomène s'applique dans le cadre des polymères de coordination à base de dichlorophtalate dont la bande d'absorption se situe autour de 303 nm. Par ailleurs, le même mécanisme peut expliquer le *quenching* de la luminescence pour la butanone qui possède aussi une bande d'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde²⁸.

Ces résultats montrent le potentiel des polymères de coordination appartenant à **F1** dans le cadre du marquage de liquide technique.

III.B.2) Stabilité en milieux acides et alcalins

Dans un second temps, les poudres microcristallines de formule chimique $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ ont été immergées dans des milieux acides et alcalins. Les spectres d'émission des composés en solution ont été enregistrés (Figure 6.17). Après filtration et séchage, les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus ont été réalisés (Figure 6.18).

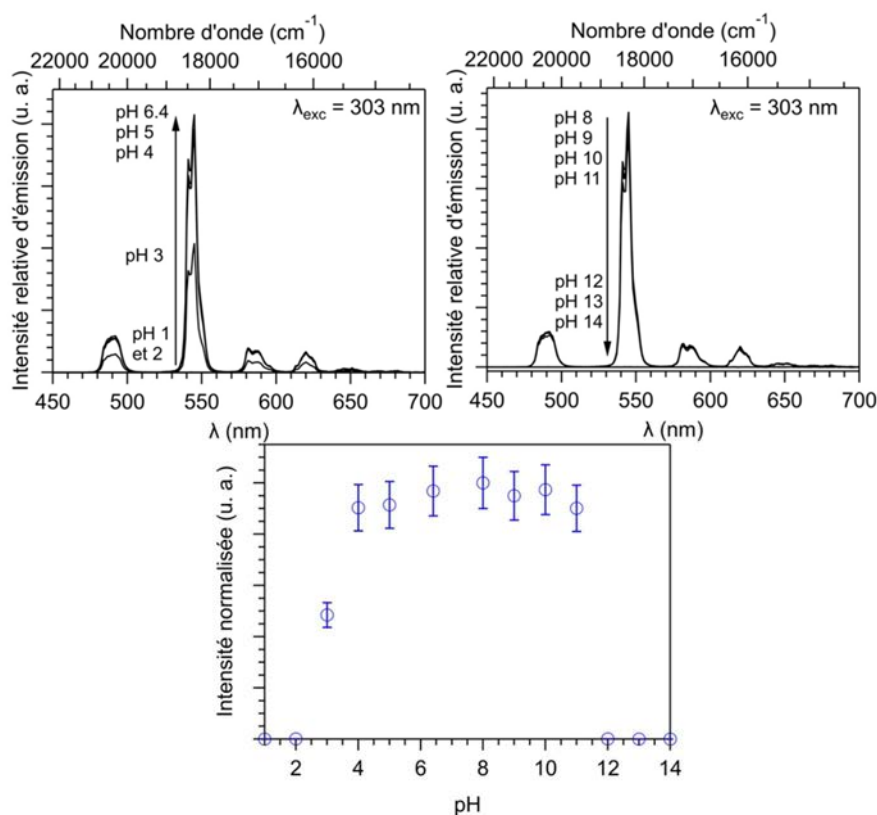


Figure 6.17 : Spectres d'émissions ($\lambda_{exc} = 303$ nm) en solution (en haut) et intensités intégrées des transitions observées pour l'ion Tb^{3+} (en bas) du composé $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (**F1**) immergés dans des solutions à différents pH (1 à 14). Les barres d'erreur ont été fixées à 10%.

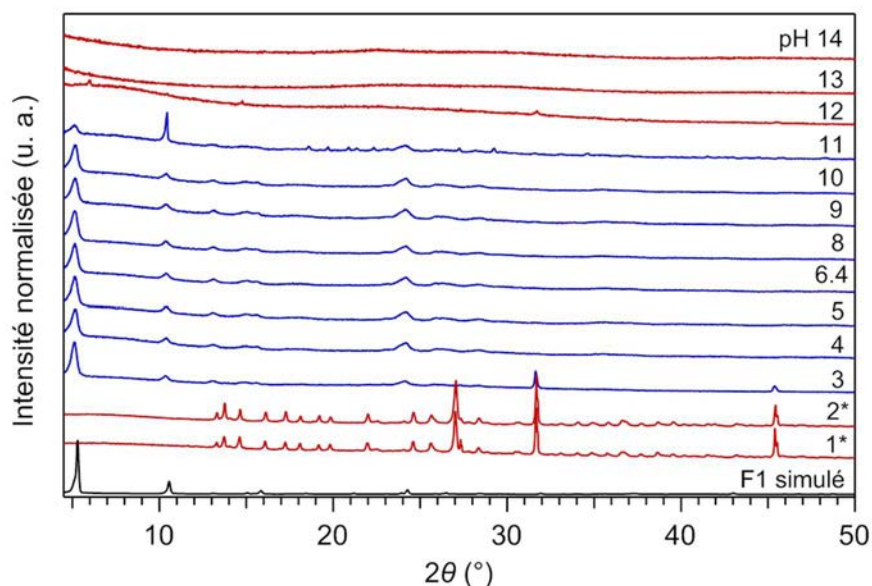


Figure 6.18 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1) après immersion dans des solutions à différents pH (1 à 14).

Les résultats montrent que les composés sont stables dans une gamme de pH incluse entre 4 et 11, ce qui est prouvé par la présence des pics d'émission caractéristiques de l'ion Tb^{3+} en solution et par l'isostructuralité des composés filtrés avec le composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ obtenu par He *et al.*¹. En dessous de 4, le polymère de coordination se décompose en raison de la protonation du ligand. Au dessus de 11, l'hydroxyde de terre rare amorphe précipite. Ceci confirme les résultats obtenus par He *et al.* sur le composé micrométrique $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ qui ont montré la stabilité du composé dans une gamme de pH incluse entre 2 et 12.

La stabilité dans une gamme relativement étendue en pH des polymères de coordination à base de dichlorophthalate les rapproche des meilleurs composés observés. Li *et al.*²⁹ ont étudié le polymère de coordination $[Ln(Hmpda)_3(H_2mpda)]_{\infty}$ (avec mpda : 2,6-diméthylpyridine-3,5-dicarboxylate) qui présente une gamme de stabilité en pH de 2 à 13. Les auteurs ont attribué cette bonne stabilité à la présence de liaisons hydrogène. Han *et al.*³⁰ ont étudié la stabilité à différents pH du polymère de coordination $[Ln_2(D-cam)(Himdc)_2(H_2O)_2]_{\infty}$ (avec D-cam : D-camphorate et imdc : 4,5-imidazole dicarboxylate). Ce composé possède une bonne stabilité chimique dans une gamme de pH comprise entre 2 et 12.

Ces résultats suggèrent que les composés appartenant à **F1** possèdent une bonne stabilité chimique dans de nombreux solvants industriels ainsi qu'une gamme relativement étendue en pH. A notre connaissance, les polymères de coordination qui présentent ces caractéristiques ont rarement été reportés auparavant.

III.C. Stabilité chimique de $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**)

III.C.1) Stabilité dans les solvants

L'étude de la stabilité chimique des polymères de coordination à base de dichlorophthalate a aussi été conduite sur le composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ appartenant à la famille structurale **F2**. Dans un premier temps, le composé a été immergé dans divers solvants industriels. Les spectres d'émission en suspension ont été enregistrés (Figure 6.19). Après filtration et séchage, les diagrammes de diffraction sur poudre ont été enregistrés (Figure 6.20).

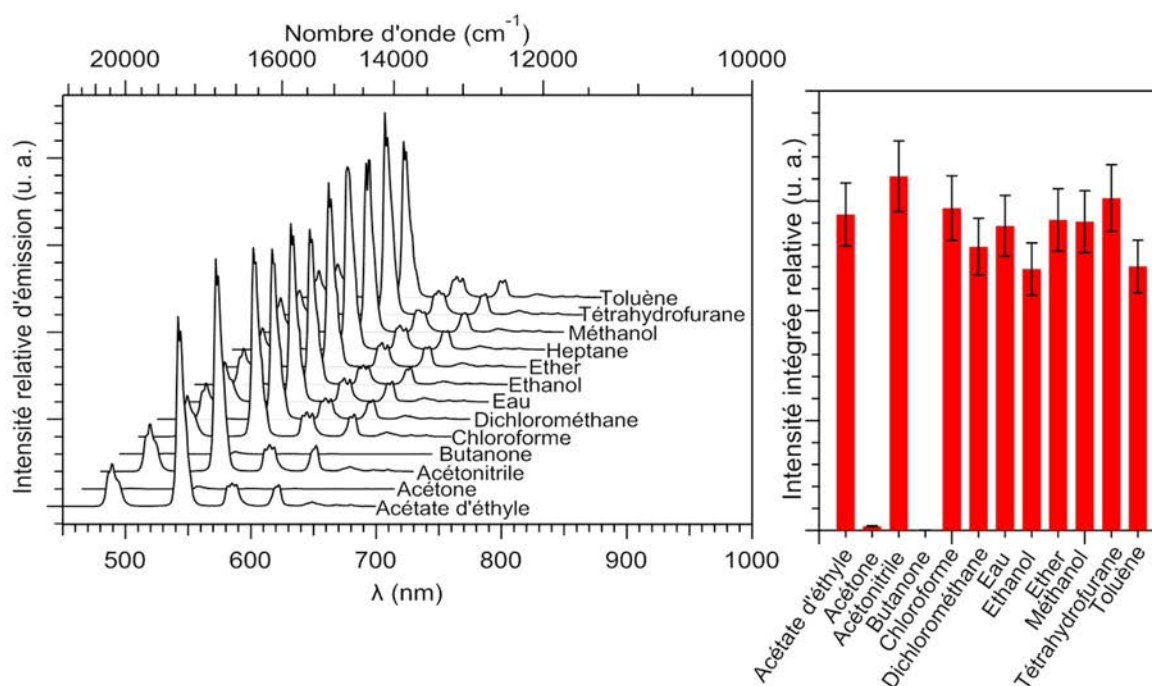


Figure 6.19 : Spectres d'émissions ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) en solution (à gauche) et intensité intégrée des transitions observées pour l'ion Tb^{3+} (à droite) du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) immergé dans différents solvants industriels : acétate d'éthyle, acétone, acétonitrile, butanone, chloroforme, dichlorométhane, eau, éthanol, éther, méthanol, tétrahydrofurane et toluène. Les barres d'erreur ont été fixées à 10%.

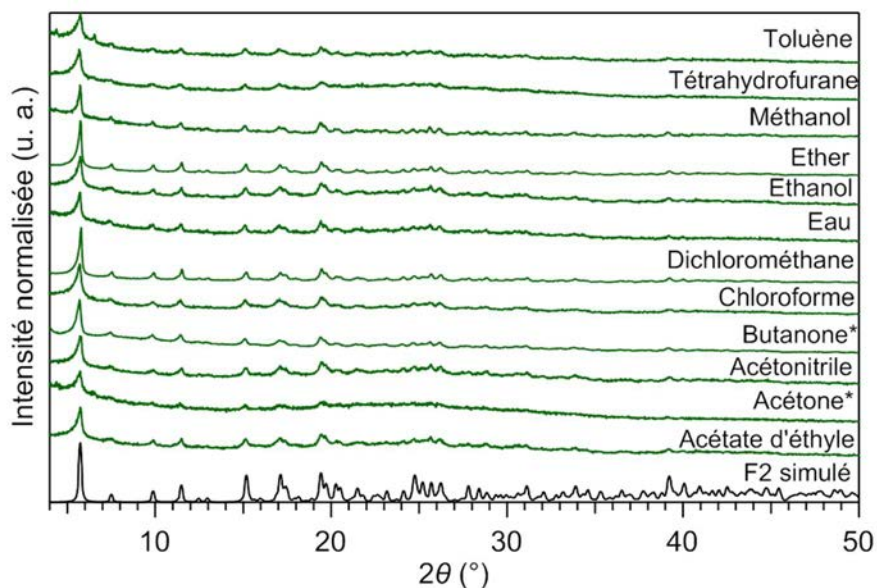


Figure 6.20 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre après filtration et séchage du composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (**F2**) préalablement immergés dans différents solvants industriels : acétate d'éthyle, acétone, acétonitrile, butanone, chloroforme, dichlorométhane, eau distillée, éthanol absolu, éther, méthanol, tétrahydrofurane et toluène. * : composés recristallisés par évaporation du solvant.

Les résultats montrent que le composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (**F2**) a un comportement similaire au $[Tb_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (**F1**) dans les solvants industriels. Néanmoins, les propriétés optiques en solution du composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ montrent une sensibilité relativement plus faible aux solvants. Par ailleurs, un quenching efficace de la luminescence existe pour le composé immergé dans les deux cétones.

Le composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ est stable dans les solvants industriels étudiés.

III.C.2) Stabilité en milieux acides et alcalins

Le composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ a été immergé dans des solutions à différents pH (1 à 14). Les spectres d'émission en suspension ont été réalisés (Figure 6.21). Après filtration et séchage, les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues ont été enregistrés (Figure 6.22).

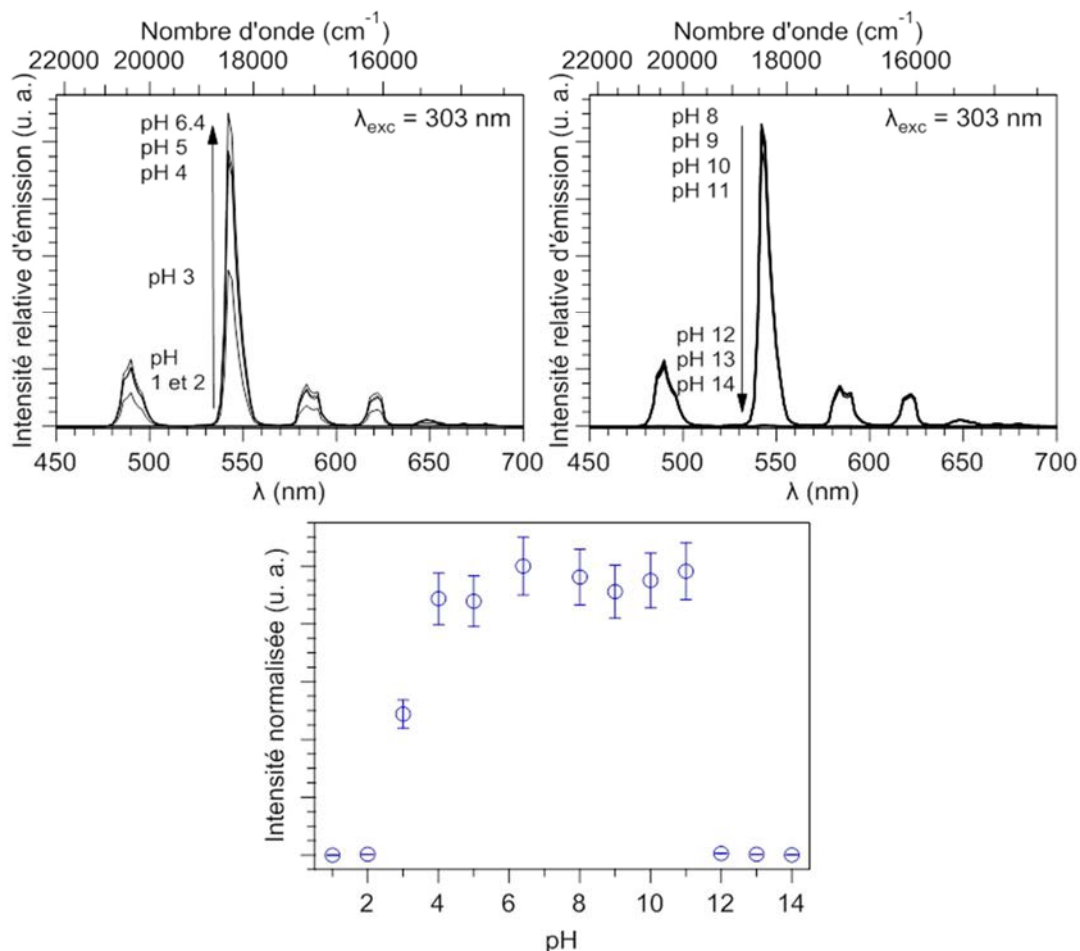


Figure 6.21 : Spectres d'émissions ($\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$) en solution (en haut) et intensités intégrées des transitions observées pour l'ion Tb^{3+} (en bas) du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) immergés dans des solutions à différents pH (1 à 14). Les barres d'erreur ont été fixées à 10%.

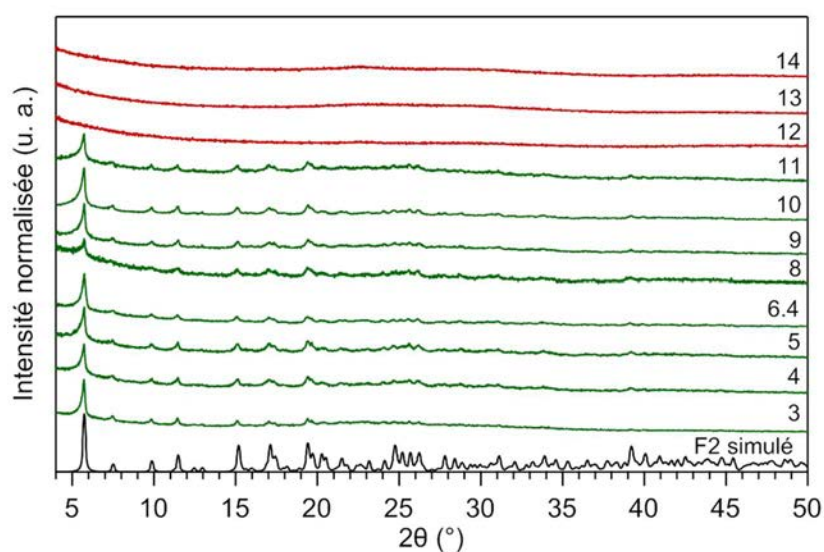


Figure 6.22 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre après filtration et séchage du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) immergé dans des solutions à différents pH (3 à 14).

Le composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ dans des milieux à différents pH montre un comportement similaire au composé appartenant à **F2**. Le composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{Y}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ est stable dans une gamme de pH comprise entre 4 et 11.

IV. Conclusions

En conclusion, ce chapitre a, tout d'abord, permis de montrer l'influence des conditions de synthèse sur la cristallisation, la cristallinité et la morphologie des composés à base de dichlorophthalate. Ce chapitre montre que les composés appartenant à la famille structurale **F1** possèdent une production beaucoup plus avantageuse : forte concentration à température ambiante avec un temps de réaction court. Les composés appartenant à la famille structurale **F2** doivent faire l'objet d'une attention particulière lors de la synthèse.

La cristallisation de composés avec un mélange de deux terres qui ne conduisent pas à des composés homo-nucléaires de la même famille structurale a été étudiée. Trois types de cristallisations ont été observés : les composés appartenant à **F1** ; les composés appartenant à **F2** ; les composés présentant un mélange des structures cristallines **F1** et **F2**. Dans l'objectif d'une industrialisation, il a été démontré que les composés qui présentent les meilleures propriétés optiques, c'est-à-dire avec un taux de lanthane supérieur à 90 %, sont éloignés de la "zone de non-droit" et facilement synthétisables.

La stabilité chimique des composés appartenant à **F1** et à **F2** a été étudiée. Les composés présentent des comportements similaires : ils sont stables dans tous les solvants industriels étudiés et le domaine de stabilité en pH des composés est compris entre 4 et 11.

Ce chapitre ainsi que les précédents ont montré le fort potentiel des composés appartenant à **F1** pour une future production à grande échelle en raison :

- Des excellentes propriétés optiques ;
- D'une production avantageuse, robuste et aisément reproductible ;
- Des bonnes propriétés de stabilité chimique dans les solvants industriels et dans des solutions à différents pH.

Par ailleurs, ces composés présentent des particules de taille nanométrique, ce qui apporte un fort potentiel à ces polymères de coordination dans le cadre d'un marquage d'un liquide technique. Ce point fait l'objet du chapitre 7.

Références

- (1) He, H.; Chen, S. H.; Zhang, D. Y.; Hao, R.; Zhang, C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Dalton transactions* **2017**, 46, 13502.
- (2) Qiao, Y.-H.; Chen, S.-H.; Xu, S.; Yang, E.-C.; Zhao, X.-J. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, 644, 1108.
- (3) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, 57, 3399.
- (4) Seoane, B.; Castellanos, S.; Dikhtiarenko, A.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 307, 147.
- (5) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. *Accounts of Chemical Research* **2016**, 49, 844.
- (6) Zou, H.; Wang, L.; Zeng, C.; Gao, X.; Wang, Q.; Zhong, S. *Frontiers of Materials Science* **2018**, 12, 327.
- (7) Jin, L.-N.; Liu, Q.; Sun, W.-Y. *CrystEngComm* **2014**, 16, 3816.
- (8) Engel, E. R.; Scott, J. L. *Green Chemistry* **2020**, 22, 3693.
- (9) Liu, K.; You, H.; Jia, G.; Zheng, Y.; Huang, Y.; Song, Y.; Yang, M.; Zhang, L.; Zhang, H. *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 790.
- (10) Liu, K.; Zheng, Y.; Jia, G.; Yang, M.; Song, Y.; Guo, N.; You, H. *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, 183, 2309.
- (11) Van Vleet, M. J.; Weng, T.; Li, X.; Schmidt, J. R. *Chemical Reviews* **2018**, 118, 3681.
- (12) Liu, K.; Zheng, Y.; Jia, G.; Yang, M.; Huang, Y.; You, H. *CrystEngComm* **2011**, 13, 452.
- (13) Luo, Y. *Lanthanide-based coordination polymers : new ligands for new materials ?* **2012**, Thèse de doctorat Discipline Chimie INSA de Rennes, 1, 347 p.
- (14) Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Fessi, H. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, 58, 1688.
- (15) Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. *Nanoscale* **2016**, 8, 14297.
- (16) McKinstry, C.; Cussen, E. J.; Fletcher, A. J.; Patwardhan, S. V.; Sefcik, J. *Crystal Growth & Design* **2013**, 13, 5481.
- (17) Zheng, Y.; Liu, K.; Sun, X.; Guan, R.; Su, H.; You, H.; Qi, C. *CrystEngComm* **2015**, 17, 2321.
- (18) Karraker, D. G. *Journal of Chemical Education* **1970**, 47, 424.
- (19) Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Freslon, S.; Calvez, G.; Bernot, K.; Le Pollès, L.; Ashbrook, S. E.; Mitchell, M. R.; Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. V.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013, 3464.
- (20) Le Natur, F.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Bernot, K.; Ledoux, J.; Le Pollès, L.; Roiland, C. *Inorganic chemistry* **2013**, 52, 6720.
- (21) Jia, Y. Q. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, 95, 184.
- (22) Haquin, V.; Gummy, F.; Daiguebonne, C.; Bünzli, J.-C.; Guillou, O. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 4491.
- (23) Xia, T.; Zhu, F.; Jiang, K.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G. *Dalton transactions* **2017**, 46, 7549.
- (24) Dang, S.; Min, X.; Yang, W.; Yi, F.-Y.; You, H.; Sun, Z.-M. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 17172.
- (25) Mahata, P.; Mondal, S. K.; Singha, D. K.; Majee, P. *Dalton transactions* **2017**, 46, 301.

- (26) Guo, Z.; Xu, H.; Su, S.; Cai, J.; Dang, S.; Xiang, S.; Qian, G.; Zhang, H.; O’Keeffe, M.; Chen, B. *Chemical communications* **2011**, *47*, 5551.
- (27) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 3242.
- (28) Ma, D.; Wang, W.; Li, Y.; Li, J.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Guillou, O. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4372.
- (29) Li, Q.; Qian, J.; Zhou, J.; Du, L.; Zhao, Q. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 2667.
- (30) Han, Y.-H.; Tian, C.-B.; Li, Q.-H.; Du, S.-W. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 8065.

***Chapitre 7 : Suspensions
colloïdales luminescentes de
polymères de coordination à
base de dichlorophthalate***

Les chapitres précédents ont permis de démontrer les excellentes propriétés optiques et les bonnes propriétés physico-chimiques des polymères de coordination à base du ligand dichlorophthalate appartenant à la famille structurale **F1**. En tant que dernier chapitre de cette thèse, il est intéressant de considérer une application avec un fort enjeu industriel.

Une des principales problématiques du développement de nouveaux marqueurs est de trouver un composé facilement intégrable dans diverses matrices¹. La dispersion de composés dans une solution fait l'objet d'un grand intérêt pour l'impression de sécurité (jet d'encre, aérosol...)²⁻⁴, le dépôt de couches minces (dip-coating, spin-coating...)⁵ et le marquage des liquides techniques.

Dans cette perspective, la suspension doit⁵ :

- être stable dans le temps ;
- présenter des propriétés optiques performantes ;
- avoir un coût de production faible avec un procédé facile à mettre en œuvre et respectueux de l'environnement.

Les complexes semblent être les matériaux de coordination les plus adaptés en raison de leur nature soluble. Néanmoins, les polymères de coordination présentent de nombreux avantages comparés aux complexes dont une meilleure stabilité chimique et thermique⁶ et surtout la possibilité de moduler des propriétés optiques par les phénomènes de transferts d'énergie intra-moléculaires. Ce dernier point est essentiel dès lors que le marquage d'un liquide technique avec une signature optique complexe et unique est ciblé.

La suspension des particules est une compétition entre deux forces : la force de gravitation qui favorise la sédimentation des particules et le mouvement Brownien qui tend à maintenir les particules en suspension⁷. Ce dernier domine lorsque les particules sont de tailles colloïdales, c'est-à-dire entre 10 et 100 nm.⁷ Les polymères de coordination se présentent souvent sous forme de particules insolubles de grande taille⁸, ce qui rend leur dispersion en solution plus difficile. Notre groupe a précédemment étudié deux voies pour réduire la taille des polymères de coordination et les disperser dans des solutions¹. La première voie^{9,10} a consisté à encapsuler des polymères de coordination dans des nanoparticules de polyvinylpyrrolidone (PVP). Les solutions obtenues sont stables mais les rendements quantiques sont faibles. La teneur massique des marqueurs dans le mélange PVP/marqueur est également très faible. La deuxième voie¹¹ concerne la nanométrisation de composés à l'état solide par l'utilisation d'un solvant industriel : le glycérol. Cette méthode facile et peu coûteuse permet d'obtenir une fragmentation des particules vers une taille nanométrique. Elle est cependant assez délicate à contrôler industriellement.

Comme nous l'avons observé dans le chapitre 6, les composés appartenant à la famille structurale **F1** se présentent sous la forme d'agglomérats de particules de très petite taille (de l'ordre d'une centaine de nanomètres). Ces particules sont donc susceptibles de conduire à des suspensions stables. En outre, les composés appartenant à **F1** sont stables dans une majorité de solvants industriels (voir chapitre 6). Nous avons donc entrepris l'étude de la dispersion des

polymères de coordination à base de dichlorophtalate dans diverses solutions. L'objectif principal est d'obtenir une bonne dispersion tout en conservant les propriétés optiques et structurales des polymères de coordination à l'état solide.

Ce chapitre est construit en plusieurs parties. La première partie décrit la synthèse et la caractérisation des poudres lyophilisées et leurs intégrations dans plusieurs solvants industriels. La deuxième partie présente l'étude des propriétés optiques et la stabilité au cours du temps de la suspension de $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ dans l'éthanol. Les propriétés optiques de suspensions à base de composés vus dans les chapitres 4 et 5 dispersés dans l'éthanol sont discutées dans la troisième partie. La quatrième partie compare deux suspensions dans l'objectif de prouver que le caractère massif des composés est conservé dans la solution. Les propriétés optiques de la série de composés La/Eu/Tb, présentée dans le chapitre 5, immergés dans l'éthanol sont présentées dans la cinquième partie. Enfin, l'obtention d'une suspension présentant une signature de type "code-barre" est vérifiée par l'étude des propriétés optiques d'un composé penta-nucléaire immergé dans l'éthanol.

I. Synthèse et caractérisation des suspensions **$[\text{TR}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH**

Dans un premier temps, la synthèse des composés appartenant à **F1** a été réalisée comme décrit précédemment (voir chapitre 6) : la solution de sel de sodium de ligand (0.75 mmol dans 5 mL d'eau distillée) et la solution d'un mélange approprié de chlorure de terres rares (0.5 mmol dans 5 mL d'eau distillée) sont préparées séparément et laissées sous agitation pendant 5 minutes afin d'assurer une dissolution complète. La solution de chlorure de terres rares est ajoutée à la solution de sel de ligand. Le mélange est laissé sous agitation magnétique constante (500 rpm) pendant 30 minutes à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, rincé à l'eau distillée puis séché à l'air libre.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 6, les particules de taille nanométrique s'assemblent afin de donner des agglomérats de poudre. Afin d'éviter cette agglomération des particules, le séchage a été effectué par lyophilisation^{12,13}. A titre d'exemple, Wee *et al.*¹⁴ ont synthétisé des nanoparticules de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_{\infty}$ (btc = 1,3,5-benzène tricarboxylate) par lyophilisation.

L'isostructuralité des composés lyophilisés avec le composé de formule chimique $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ obtenu par He *et al.*¹⁵ a été vérifiée par l'enregistrement de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Etant donné que les diagrammes de diffraction ont déjà été présentés dans les chapitres précédents, seul le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé bi-nucléaire $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ est présenté ici, à titre d'exemple (Figure 7.1). Les teneurs relatives en ions métalliques des composés lyophilisés hétéro-nucléaires ont été réalisées par analyse EDS (Tableau 7.A et voir annexe 11). Par ailleurs, une photographie au microscope électronique à balayage du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ a été réalisée (Figure 7.2).

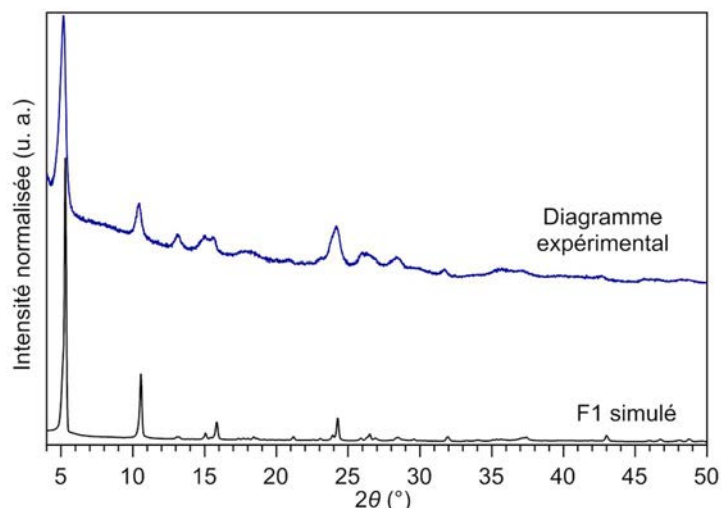


Figure 7.1 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[Eu_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ et diagramme simulé de $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1).

Tableau 7.A : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[Eu_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
La (III)	Eu (III)	La (III)	Eu (III)
90	10	91(2)	9(2)

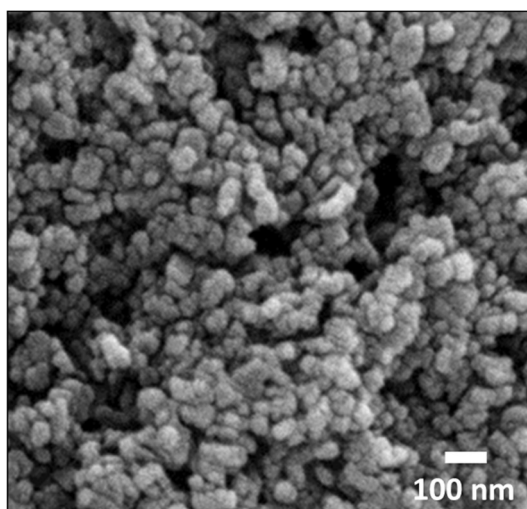


Figure 7.2 : Photographie au microscope électronique à balayage du composé $[Eu_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1).

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

(1) sur la base du diagramme de diffraction, le composé appartient à la famille structurale **F1**, ce qui prouve que le polymère de coordination n'est pas détruit lors de l'étape de lyophilisation.

(2) la taille des particules est inférieure à 100 nm, ce qui est favorable à la suspension des particules dans une solution.

Il est à noter que les poudres formées de particules de taille nanométrique peuvent être potentiellement dangereuses sur la santé et la sécurité, ce qui est peu recommandé dans le cadre d'une application industrielle. Dans cette partie, la synthèse de poudres par lyophilisation a pour objectif de comparer les propriétés optiques des composés à l'état solide et en suspension. L'étape de lyophilisation peut être remplacée par un cycle de rinçage/centrifugation post synthèse avec un rinçage à l'eau et trois rinçages à l'éthanol, ce qui donne lieu à un procédé plus sécurisé qui n'impose pas la manipulation de poudres sèches.

Les composés ont ensuite été intégrés dans différents solvants industriels afin de sélectionner le solvant le plus approprié. 6 mg du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ ont été intégrés dans 20 mL de différents solvants industriels (acétone, butanone, eau, éthanol, éthylène glycol, isopropanol et heptane). Cette concentration (0.3 g.L^{-1}) a été sélectionnée en raison des bonnes propriétés de luminescence avec une bonne stabilité des suspensions. Par la suite, les suspensions sont notées : composé @ solvant. Les suspensions ont été placées dans un bain à ultrasons pendant une heure afin de détruire les agglomérats formés et assurer une bonne homogénéité de la suspension. Les caractéristiques des solvants ainsi que les observations sont présentées dans le Tableau 7.B.

Tableau 7.B : Essais d'intégration des composés dans différents solvants à une concentration de 0.3 g.L⁻¹.

Solvant	Caractéristiques du solvant				Stabilité de la suspension à t = 0	Stabilité de la suspension après 3 jours
	Température d'ébullition (°C)	Viscosité (mPa.s)	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique		
Acétone	57	0.4	2.7	21.4	Suspension stable	Sédimentation de la poudre
Butanone	80	0.4	2.8	18.5	Suspension stable	Sédimentation de la poudre
Eau	100	1.0	1.9	80.1	Suspension stable	Sédimentation de la poudre
Ethanol	79	1.1	1.7	24.5	Suspension stable	Suspension stable
Ethylène glycol	198	20.0	2.3	37.0	Suspension stable	Suspension stable
Isopropanol	82	2.4	1.6	19.9	Suspension stable	Suspension stable
Heptane	98	0.4	0	1.9	Sédimentation de la poudre	Sédimentation de la poudre

Les solvants les plus adaptés à une suspension stable sont l'éthanol, l'isopropanol et l'éthylène glycol. La suspension dans l'eau donne lieu à une ré-agglomération des polymères de coordination en solution puis à la sédimentation des particules. Dans la suite de ce chapitre, le solvant choisi est l'éthanol (EtOH) en raison de ses nombreux avantages :

- Une grande disponibilité à faible coût ;
- Une très bonne stabilité ;
- Une toxicité faible en adéquation avec les principes de la chimie verte ;
- Une solubilité dans de nombreux solvants ;
- Son utilisation dans de nombreuses applications.

A titre d'exemple, les photographies de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH ont été réalisées sous lumière blanche et sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$) (Figure 7.3). Ces photographies suggèrent une dispersion homogène des particules dans la solution.

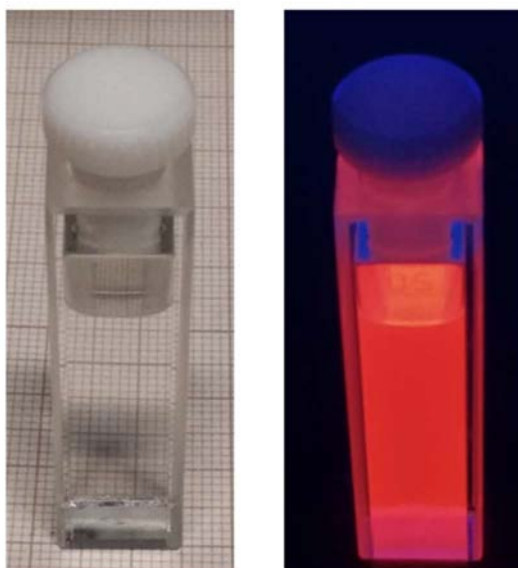


Figure 7.3 : Photographies d'une solution de $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH (0.3 g.L^{-1}) sous lumière visible (à gauche) et sous irradiation ultra-violette ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$) (à droite).

II. Etude de $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH

II.A. Etude des propriétés optiques

Il est nécessaire de vérifier que les composés sont stables après leur dispersion dans le solvant. Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier que les polymères de coordination de taille colloïdale ne sont pas détruits lors de leur intégration dans l'éthanol. Le spectre d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$) et le spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 613.5 \text{ nm}$) de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH ont été enregistrés (Figure 7.4).

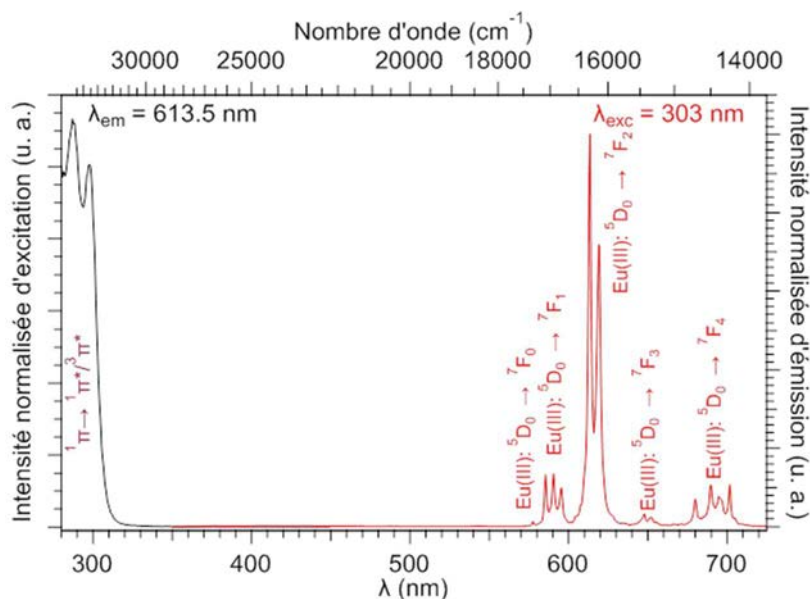


Figure 7.4 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 613.5$ nm) et d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) à température ambiante de la suspension $[Eu_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ @ EtOH (0.3 g.L⁻¹).

Le spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 613.5$ nm) présente une bande large autour de 303 nm due aux transitions électroniques du ligand. Le spectre d'émission montre les transitions caractéristiques associées à l'ion Eu^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$. Ces résultats confirment la présence du mécanisme d'effet d'antenne¹⁶ et la stabilité du polymère de coordination comme observé dans le chapitre 6.

Par ailleurs, la comparaison des coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ($\lambda_{exc} = 303$ nm) du composé à l'état solide (0.62, 0.38) et en suspension (0.60, 0.39) suggèrent que les propriétés optiques des composés ne sont pas affectées par la mise en solution.

II.B. Etude de la stabilité des suspensions

Il est maintenant nécessaire d'étudier la stabilité temporelle des suspensions. Les spectres d'excitation, les spectres d'émission et les spectres d'absorption UV-Visible d'une solution colloïdale de $[Eu_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ @ EtOH ont été enregistrés pendant un mois (respectivement Figure 7.5, Figure 7.6 et annexe 11).

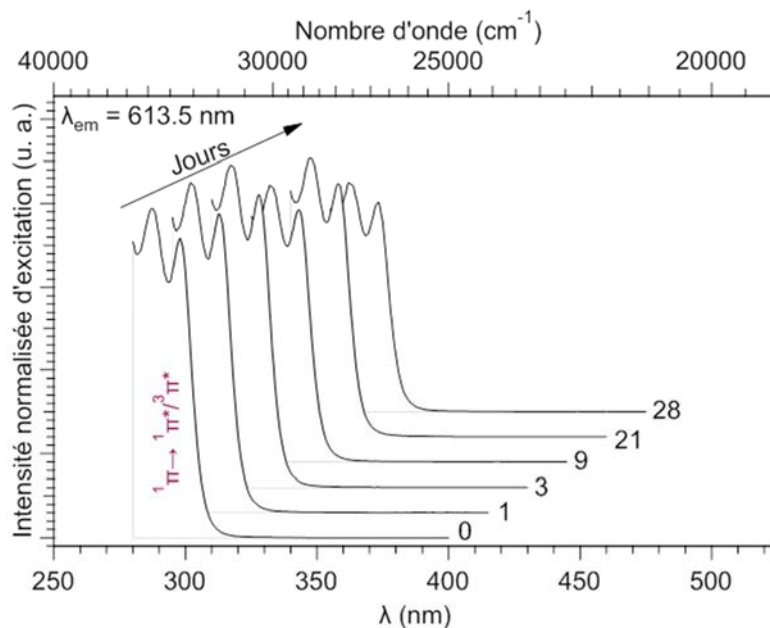


Figure 7.5 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 613.5 \text{ nm}$) à température ambiante de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ (0.3 g.L^{-1}) au cours du temps (0 à 28 jours). Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

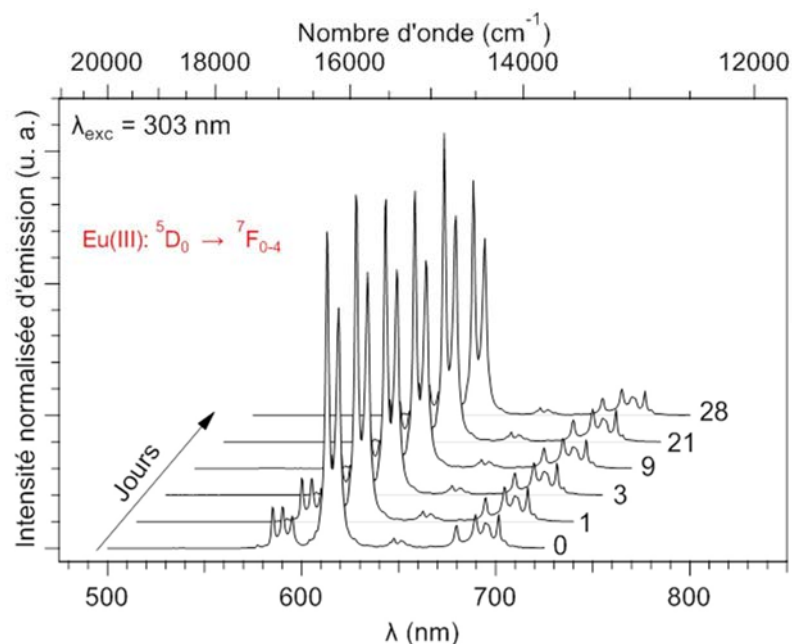


Figure 7.6 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à température ambiante de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ (0.3 g.L^{-1}) au cours du temps (0 à 28 jours). Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

La suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ montre une excellente stabilité en raison de la présence de la bande d'excitation autour de 303 nm et des bandes d'émission après un mois d'immersion. La conservation du mécanisme d'effet d'antenne et des propriétés d'émission suggère que les polymères de coordination sont relativement stables au sein de la suspension¹¹. Ces résultats sont un avantage certain au niveau industriel dès lors que les suspensions sont stockées pendant plusieurs jours.

III. Etude optique de $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ (TR = Nd, Sm, Tb, Dy)

Après avoir démontré la bonne stabilité des polymères de coordination dans l'éthanol, nous avons souhaité comparer les propriétés optiques des composés à l'état solide et en suspension. Ainsi, les composés $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (avec TR = Nd, Sm, Tb et Dy) à l'état solide ont été synthétisés. Les composés sont isostructuraux avec le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ obtenu par He *et al.*¹⁵ en raison de la teneur élevée en lanthane. Les suspensions $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ (avec TR = Nd, Sm, Tb et Dy) ont été préparées. Les spectres d'excitation et d'émission des suspensions ont été enregistrés (Figure 7.7).

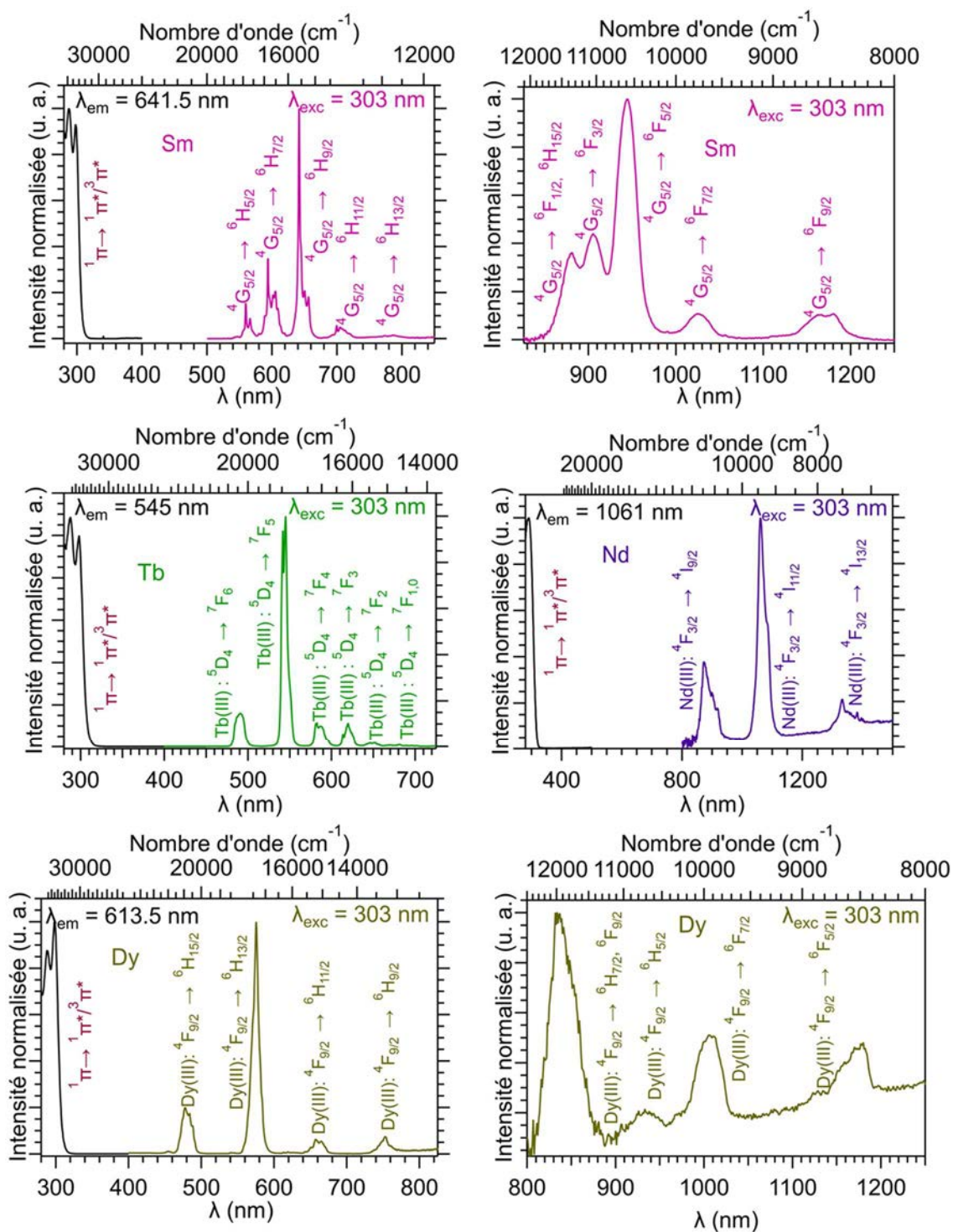


Figure 7.7 : Spectres d'excitation et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$) des suspensions $[TR_{0.2}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty} @ EtOH$ (0.3 g.L^{-1}) dans le domaine du visible et le domaine du proche infrarouge pour $TR = Sm, Tb, Nd$ et Dy .

Les spectres d'excitation des quatre suspensions présentent tous les bandes caractéristiques des transitions électroniques du ligand centrées autour de 303 nm. Comme nous l'avons observé pour les composés à l'état solide (voir chapitre 4 et chapitre 5), les suspensions présentent un effet d'antenne efficace. Par ailleurs, les spectres d'émission

montrent les pics caractéristiques associés aux ions mis en jeu dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Les rendements quantiques, les temps de vie et les luminances des suspensions ont été mesurés en solution et comparés avec les résultats obtenus pour les composés à l'état solide (Tableau 7.C). En outre, une comparaison des propriétés colorimétriques entre les composés à l'état solide et les suspensions a été réalisée (Figure 7.8).

Tableau 7.C : Comparaison des rendements quantiques, temps de vie, luminances et coordonnées colorimétriques des suspensions $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ @ EtOH et des composés $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Suspension / Etat solide	TR	$Q_{\text{TR}}^{\text{lig}}$ (%) ^a	τ_{obs} (ms) ^a	Luminance (Cd.m ⁻²) ^b	Coordonnées colorimétriques (x, y) ^a
Suspension : $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ @ EtOH	Sm	3.9(2)	0.50(1)	0.32(5)	(0.60(1), 0.39(1))
	Eu	20(1)	1.14(1)	2.5(5)	(0.65(1), 0.34(1))
	Tb	49(2)	2.41(1)	11.8(10)	(0.32(1), 0.61(1))
	Dy	5.9(1)	0.39(1)	0.17(3)	(0.42(1), 0.44(1))
Etat solide : $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$	Sm	9.2(2)	0.38(1)	15(3)	(0.62(1), 0.38(1))
	Eu	36.8(5)	1.52(1)	43(4)	(0.66(1), 0.34(1))
	Tb	78(2)	1.76(2)	225(5)	(0.32(1), 0.62(1))
	Dy	22.1(3)	0.29(1)	39(4)	(0.43(1), 0.46(1))

^a $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; 0.75(2) mW.cm⁻².

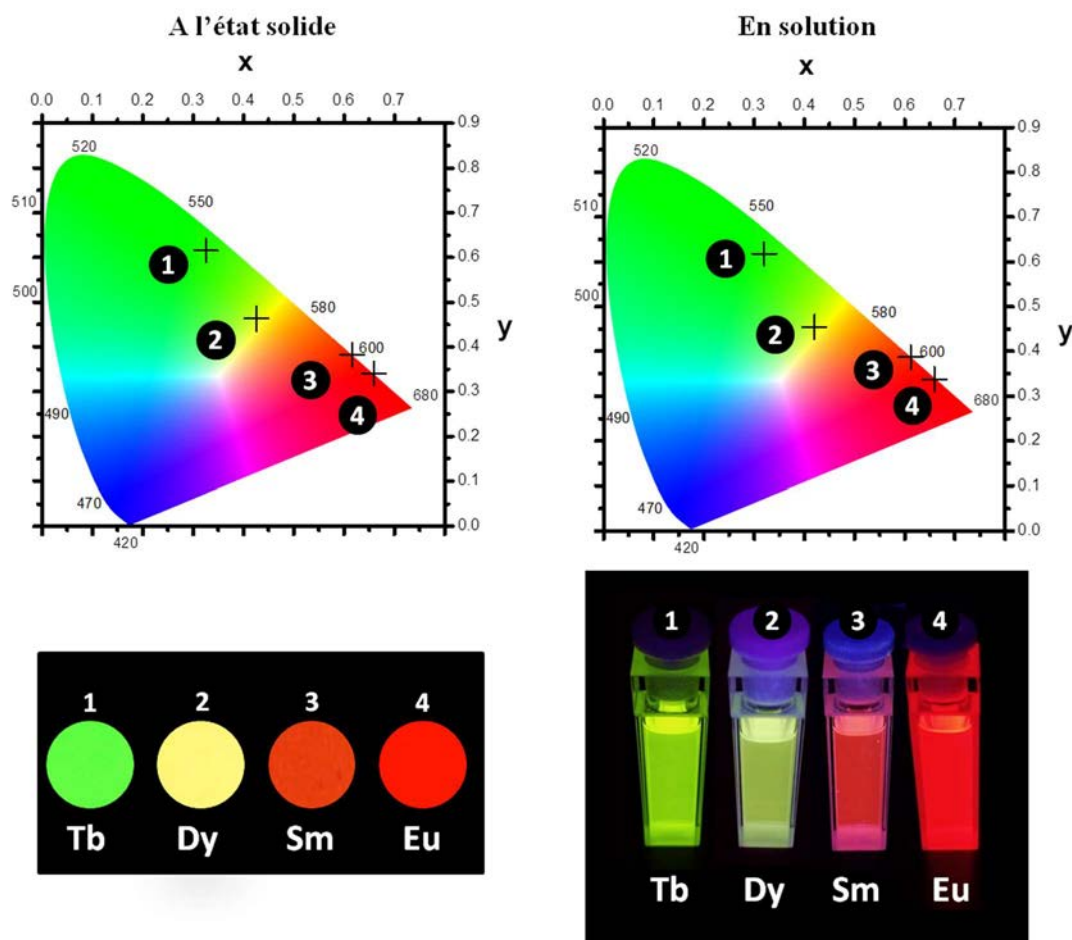


Figure 7.8 : Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (en haut à gauche) et photographies des pastilles sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas à gauche) des composés à l'état solide $[\text{TR}_{0,2}\text{La}_{1,8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (TR = Sm, Eu, Tb et Dy) et coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (en haut à droite) et photographies des solutions sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas à droite) des suspensions $[\text{TR}_{0,2}\text{La}_{1,8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$ (TR = Sm, Eu, Tb et Dy) à une concentration de 0.3 g.L^{-1} .

Les données colorimétriques ainsi que les photographies sous irradiation UV montrent que les composés et les suspensions correspondantes présentent des couleurs similaires, ce qui confirme que les propriétés optiques des composés solides ne sont pas altérées lors de leur mise en solution. Les valeurs de luminance des suspensions sont relativement élevées compte tenu de la concentration relativement faible des suspensions. Ces caractéristiques sont essentielles dans le cadre d'une future application industrielle. Les suspensions présentent des rendements quantiques élevés même si les valeurs sont plus faibles que celles des composés à l'état solide.

Par ailleurs, les temps de vie présentent des comportements différents :

- Les temps de vie des suspensions $[\text{TR}_{0,2}\text{La}_{1,8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$ (TR = Sm, Tb et Dy) sont plus longs que ceux des composés correspondant à l'état solide. Ce résultat était attendu car la distance entre les particules est plus importante à l'état liquide qu'à l'état solide, ce qui diminue le transfert d'énergie intermétallique¹⁷ ;

- Le temps de vie de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$ est plus court que celui du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$. Ce comportement est expliqué par la sensibilité de l'ion Eu^{3+} à la présence de vibreurs notamment O-H et C-H des molécules d'éthanol¹⁷. Ces vibreurs augmentent la probabilité d'un *quenching* dû aux désexcitations vibrationnelles.

Les suspensions sont suffisamment luminescentes pour être observées à l'œil nu. Par ailleurs, les propriétés colorimétriques des suspensions sont similaires à celles des composés à l'état solide.

IV. Etude des transferts d'énergie intermétalliques en solution

Afin d'apporter la preuve de la stabilité des polymères de coordination dans les suspensions, une des stratégies est de démontrer l'existence des transferts d'énergie intermétalliques dans un composé hétéro-nucléaire. Comme nous l'avons observé dans le chapitre 5, les transferts d'énergie intermétalliques sont importants dans les composés appartenant à **F1** à l'état solide, notamment dans les composés à base d' Eu^{3+} et de Tb^{3+} . Un fort transfert intermétallique du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} est donc attendu dans le cas des suspensions. Ainsi quatre suspensions ont été préparées :

- $[\text{EuLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$;
- $[\text{TbLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$;
- L'alliage moléculaire $[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{La}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$;
- Le mélange équimolaire $(0.5[\text{EuLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty + 0.5[\text{TbLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty) @ \text{EtOH}$.

Les spectres d'émission, les coordonnées colorimétriques ainsi que les photographies sous irradiation UV des quatre suspensions ont été réalisés (Figure 7.9). Les spectres d'émission des suspensions de l'alliage moléculaire et du mélange équimolaire sont détaillés dans l'annexe 11.

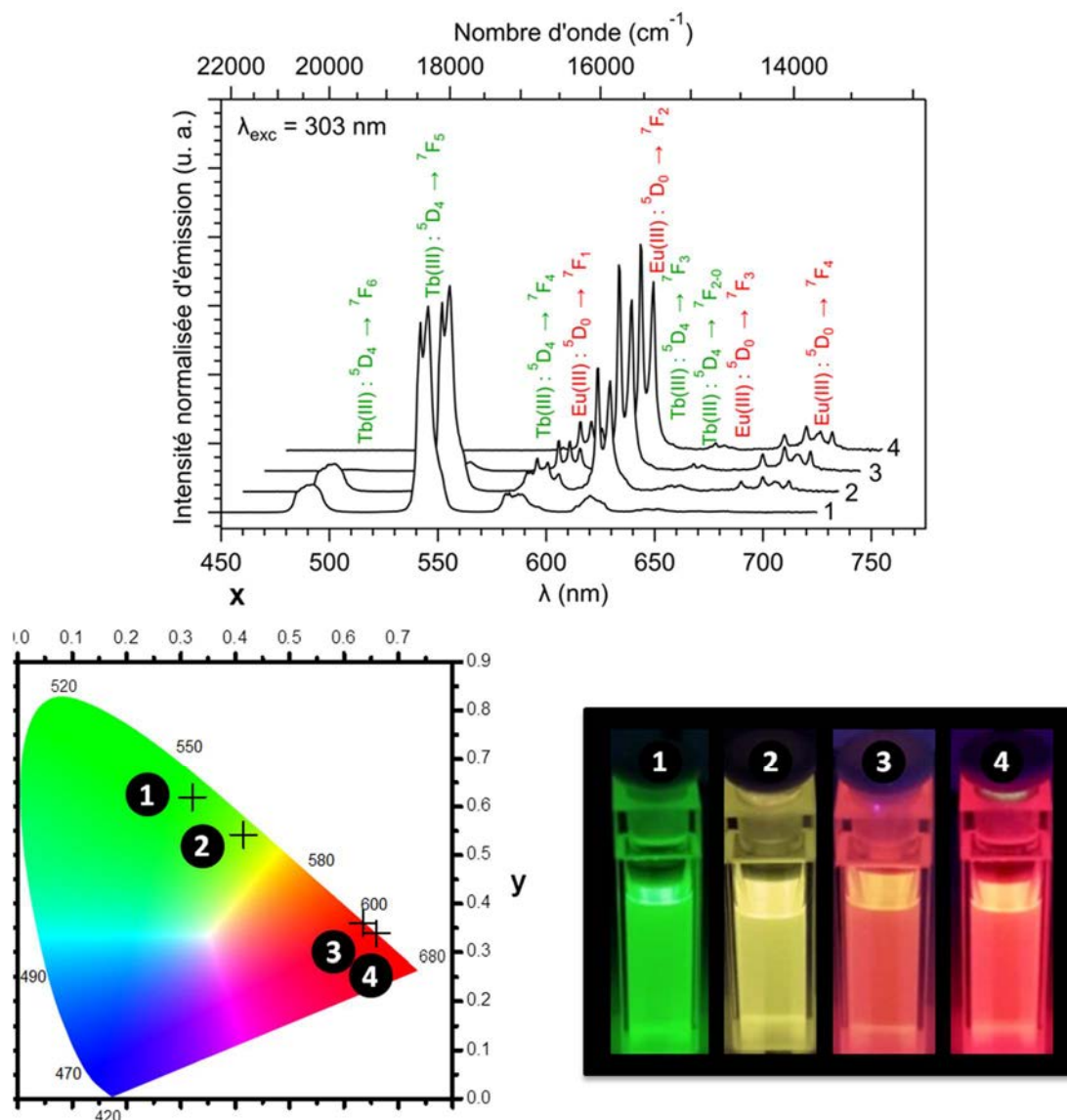


Figure 7.9 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (en haut), coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (en bas à gauche) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas à droite) des suspensions $[TbLa(dcpa)_3(H_2O)]_\infty @ EtOH$ ❶, $(0.5[EuLa(dcpa)_3(H_2O)]_\infty + 0.5[TbLa(dcpa)_3(H_2O)]_\infty) @ EtOH$ ❷ et $[Eu_{0.5}Tb_{0.5}La(dcpa)_3(H_2O)]_\infty @ EtOH$ ❸ et $[EuLa(dcpa)_3(H_2O)]_\infty @ EtOH$ ❹.

La suspension basée sur le mélange équimolaire présente une superposition des signatures optiques des suspensions $[TbLa(dcpa)_3(H_2O)]_\infty @ EtOH$ et $[EuLa(dcpa)_3(H_2O)]_\infty @ EtOH$. La suspension est de couleur jaune à l'œil nu. Les particules sont trop éloignées pour autoriser des transferts d'énergie intermétalliques efficaces entre les ions Tb^{3+} et Eu^{3+} .

La suspension $[Eu_{0.5}Tb_{0.5}La(dcpa)_3(H_2O)]_\infty @ EtOH$ présente une forte domination de la signature de l'euprium. De forts transferts d'énergie intermétalliques du Tb^{3+} vers l' Eu^{3+} sont confirmés dans cette suspension comme ce qui a été observé pour les composés à l'état solide. Les particules sont suffisamment petites pour être en suspension dans la solution et suffisamment grandes pour obtenir des transferts d'énergie intermétalliques. Nous avons vu

dans le chapitre 5 que deux ions métalliques sont séparés d'une distance de 9.52 Å dans la structure $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**). Sur la base d'un modèle simplifié où une particule est considérée comme sphérique dont le rayon est de 50 nm, la particule est constituée d'environ 75 000 ions TR^{3+} . Cette caractéristique est un avantage comparé aux complexes où les ions métalliques sont trop éloignés les uns des autres pour présenter des transferts d'énergie efficaces.

La présence d'un transfert d'énergie efficace en suspension est un avantage comparé aux complexes, généralement plus facilement soluble, mais où les ions métalliques sont trop éloignés pour permettre un transfert d'énergie efficace.

V. Etude optique de $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$

Après avoir démontré que les transferts d'énergie sont conservés lors de la mise en solution, il est maintenant intéressant d'étudier le comportement optique de la série de suspensions $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$, étudiée dans le chapitre 5 à l'état solide. Les spectres d'émission et les valeurs de luminances de la série sont présentés sur la Figure 7.10. Une comparaison des spectres d'émission des composés à l'état solide et des suspensions est exposée en annexe 11. La comparaison des coordonnées colorimétriques et des couleurs observées sous irradiations UV des composés à l'état solide et des suspensions est présentée sur la Figure 7.11.

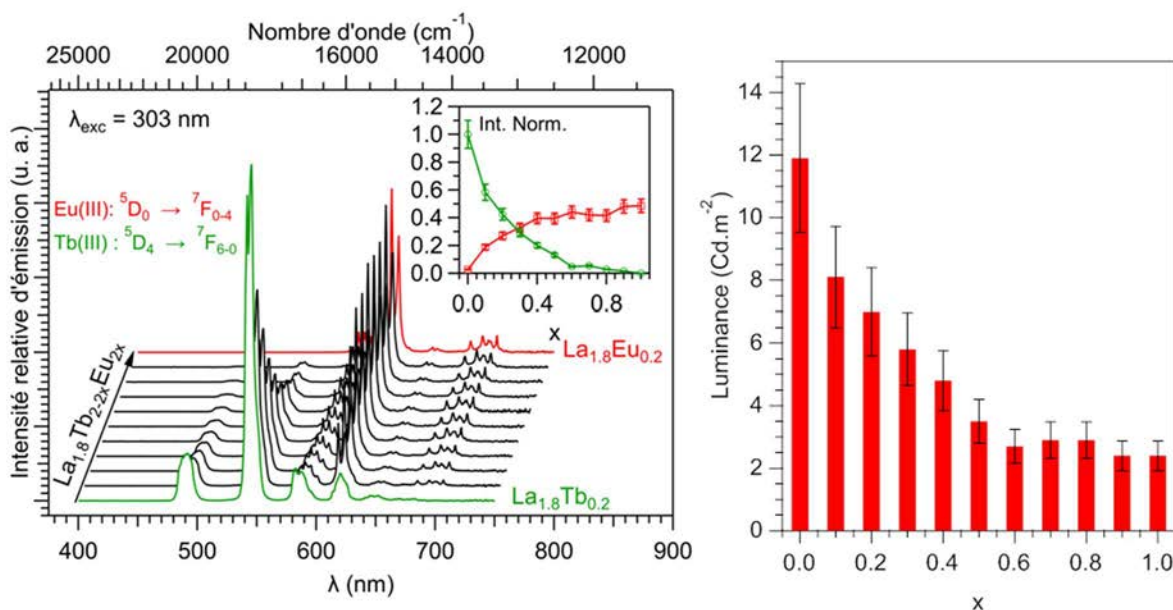


Figure 7.10 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$) (à gauche), intensités normalisées des pics à 545.5 nm (Tb^{3+}) et 613.5 nm (Eu^{3+}) en fonction de x avec l'intensité du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ fixée à 1 (en inserts) et luminances sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$) (à droite) de la série de suspensions $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$ ($0 \leq x \leq 1$ et concentration = 0.3 g.L^{-1}). Les barres d'erreurs ont été fixées à 10%.

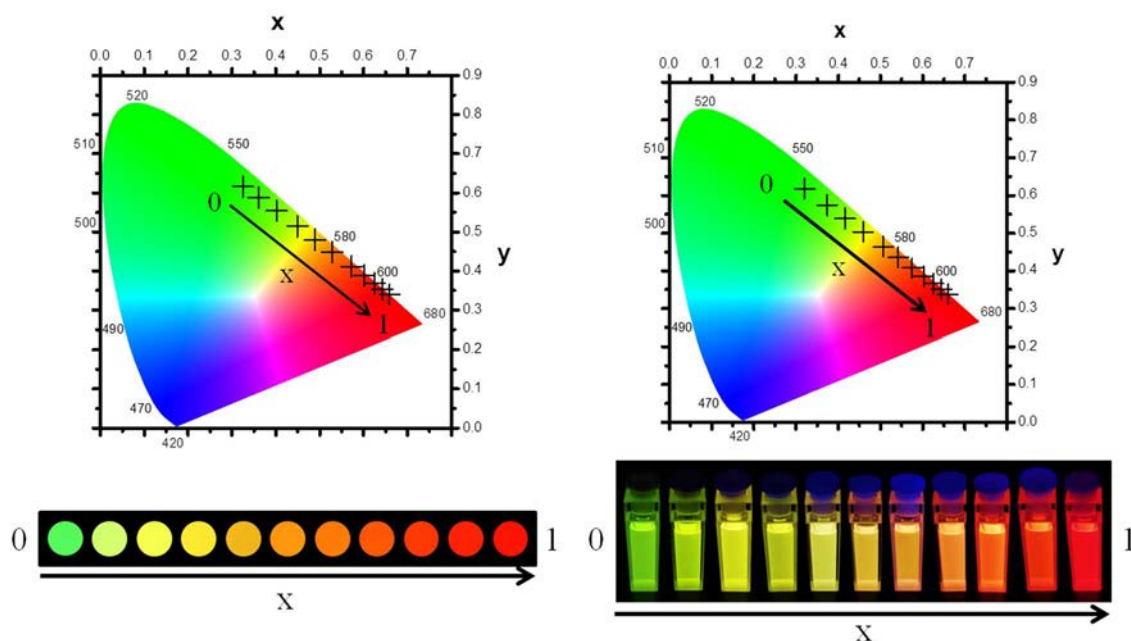


Figure 7.11 : Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (en haut à gauche) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas à gauche) des composés à l'état solide $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ ($0 \leq x \leq 1$) et coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) (en haut à droite) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) (en bas à droite) de la série de suspensions $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ ($0 \leq x \leq 1$ et concentration = 0.3 g.L^{-1}).

Les propriétés optiques à l'état solide et en suspension de la série sont similaires, ce qui confirme les observations précédemment réalisées et l'excellente stabilité des composés en suspension. En outre, la série de suspensions présente d'excellentes propriétés de luminescence avec des luminances élevées.

VI. Etude optique de $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$

En conclusion de cette étude, nous avons voulu vérifier que la construction d'une solution avec une signature "code-barre" est possible. Le composé penta-nucléaire de formule chimique $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$, étudié à l'état solide dans le chapitre 5, a été intégré dans une solution d'éthanol. Les spectres d'émission de la suspension dans le domaine du visible et du proche infrarouge sont présentés sur la Figure 7.12 (voir annexe 11 pour une comparaison des spectres d'émission du composé à l'état solide et de la suspension). Les coordonnées colorimétriques ainsi que la photographie de la suspension ont été réalisées (Figure 7.13).

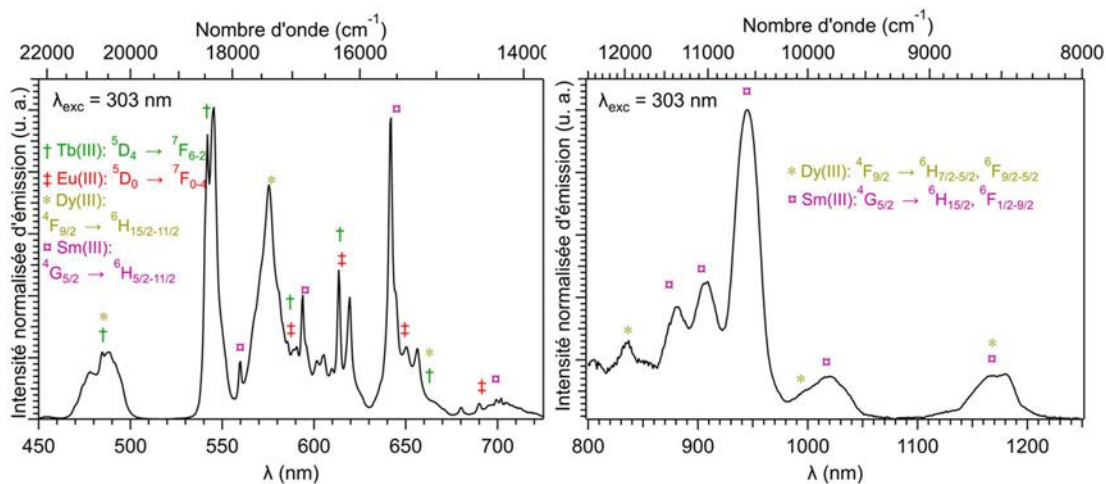


Figure 7.12 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303$ nm) dans le domaine du visible (à gauche) et du proche infrarouge (à droite) à température ambiante de la suspension $[Sm_{0.07}Eu_{0.02}Tb_{0.04}Dy_{0.07}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ @ EtOH (0.3 g.L⁻¹).

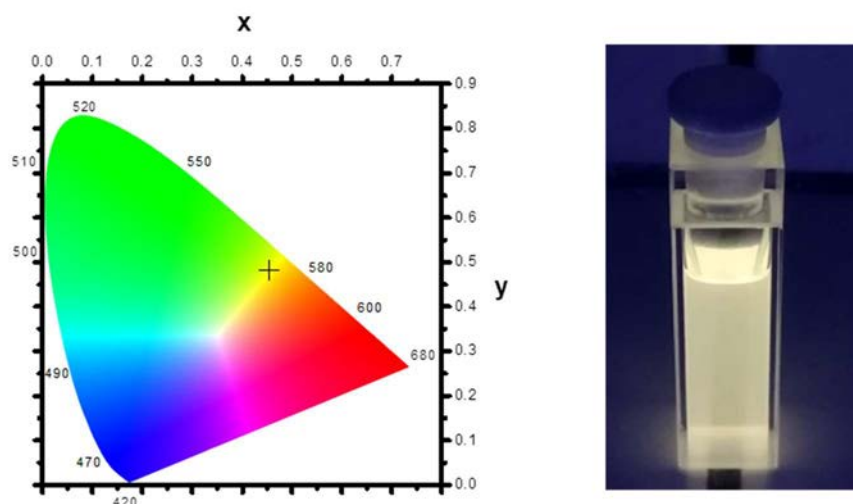


Figure 7.13 : Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303$ nm) (à gauche) et photographie sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (à droite) de la suspension $[Sm_{0.07}Eu_{0.02}Tb_{0.04}Dy_{0.07}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ @ EtOH (0.3 g.L⁻¹).

Le spectre d'émission de la suspension présente les émissions caractéristiques des quatre ions émissifs Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ et Dy³⁺. Par ailleurs, la suspension et le composé à l'état solide présentent des rapports d'intensité de luminescence similaires (voir annexe 11). En outre, la valeur de luminance mesurée est de 1.4(2) Cd.m⁻² ($\lambda_{exc} = 312$ nm ; 0.75(2) mW.cm⁻²) et les coordonnées colorimétriques CIE (x, y) sont (0.45, 0.46). L'obtention d'une suspension stable possédant une signature code-barres dans le domaine du visible et du proche infrarouge avec une bonne luminance montre le fort potentiel pour une application dans la lutte contre la contrefaçon.

VII. Conclusions

Ce chapitre a démontré le potentiel de l'intégration des polymères de coordination à base de dichlorophthalate appartenant à F1 dans un solvant industriel.

La problématique majeure de ce chapitre a été d'obtenir des particules monodisperses et de tailles colloïdales dans un solvant industriel. Cette problématique a été répondue par une voie de synthèse facile, peu couteuse et respectueuse de l'environnement.

La stabilité des composés colloïdaux dans l'éthanol a été démontrée par l'étude de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ qui a mis en évidence un effet d'antenne efficace ainsi que les pics d'émission caractéristiques de l'ion Eu^{3+} . La suspension présente une excellente stabilité temporelle avec des propriétés de luminescence élevées après un mois. Par ailleurs, les suspensions $[\text{TR}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ (TR = Nd, Sm, Tb et Dy) présentent les signatures caractéristiques des ions associés avec des valeurs de luminance relativement élevées.

La conservation du caractère solide des polymères de coordination en solution a aussi été vérifiée par comparaison des suspensions $(0.5[\text{EuLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} + 0.5[\text{TbLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}) @ \text{EtOH}$ et $[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{La}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$. Cette dernière suspension présente de forts transferts d'énergie intermétalliques, comme ceux observés pour les composés à l'état solide.

La série de suspension $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ ($0 \leq x \leq 1$) a démontré l'excellente modulation des couleurs des composés en suspension. Les photographies réalisées peuvent être reliées aux photographies connues des quantum dots^{18,19}. Enfin, une suspension avec une signature "code-barres" dans le domaine du visible et du proche infrarouge a été réalisée.

Ces résultats démontrent le potentiel de ces suspensions pour des futures applications dans la lutte contre la contrefaçon telles que le marquage de liquides techniques, le dépôt de couches minces et l'impression de sécurité.

Références

- (1) Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 844.
- (2) da Luz, L. L.; Milani, R.; Felix, J. F.; Ribeiro, I. R. B.; Talhavini, M.; Neto, B. A. D.; Chojnacki, J.; Rodrigues, M. O.; Júnior, S. A. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 27115.
- (3) Andres, J.; Hersch, R. D.; Moser, J.-E.; Chauvin, A.-S. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 5029.
- (4) Utochnikova, V. V.; Grishko, A.; Vashchenko, A.; Goloveshkin, A.; Averin, A.; Kuzmina, N. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 5635.
- (5) Kumar, P.; Singh, S.; Gupta, B. K. *Nanoscale* **2016**, *8*, 14297.
- (6) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9232.
- (7) Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Fessi, H. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, *58*, 1688.
- (8) Hasegawa, Y.; Nakanishi, T. *RSC Advances* **2015**, *5*, 338.
- (9) Kerbellec, N.; Catala, L.; Daiguebonne, C.; Gloter, A.; Stephan, O.; Bünzli, J.-C.; Guillou, O.; Mallah, T. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 584.
- (10) Daiguebonne, C.; Kerbellec, N.; Guillou, O.; Bünzli, J.-C.; Gumy, F.; Catala, L.; Mallah, T.; Audebrand, N.; Gérault, Y.; Bernot, K.; Calvez, G. *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 3700.
- (11) Neaime, C.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Freslon, S.; Bernot, K.; Grasset, F.; Cordier, S.; Guillou, O. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 17466.
- (12) Seoane, B.; Castellanos, S.; Dikhtiarenko, A.; Kapteijn, F.; Gascon, J. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *307*, 147.
- (13) Valtchev, V.; Tosheva, L. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6734.
- (14) Wee, L. H.; Lohe, M. R.; Janssens, N.; Kaskel, S.; Martens, J. A. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13742.
- (15) He, H.; Chen, S. H.; Zhang, D. Y.; Hao, R.; Zhang, C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Dalton transactions* **2017**, *46*, 13502.
- (16) Weissman, S. I. *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 214.
- (17) Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. *Basics of Lanthanide Photophysics. In Lanthanide Luminescence*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- (18) Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R.; Nann, T. *Nature Methods* **2008**, *5*, 763.
- (19) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. *Nature Materials* **2005**, *4*, 435.

Conclusions et perspectives

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont conduit, tout d'abord, à une recherche bibliographique selon trois axes :

- Les matériaux luminescents actuellement utilisés dans le cadre de la lutte contre la contrefaçon ;
- Les polymères de coordination à base d'ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} et Sm^{3+} ayant des rendements quantiques élevés ;
- Les polymères de coordination à base de ligands substitués par des éléments halogénés.

Sur la base des recherches bibliographiques, les polymères de coordination à base du ligand dichlorophthalate ont été sélectionnés car ils présentent un fort potentiel comme nouvelle génération de marqueurs luminescents dans le cadre de la lutte contre la contrefaçon. Les questions de recherche posées dans l'introduction, ont été répondues :

(1) Les composés à base de terres rares légères (du lanthane au gadolinium) présentent-ils des propriétés optiques intéressantes ?

La synthèse par précipitation directe des composés homo-nucléaires à base des terres rares légères (TR = La-Gd) et du ligand dichlorophthalate conduit à des poudres microcristallines isostructurales au composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ obtenu par He *et al.*¹. Les excellentes propriétés de luminescence de ces composés ont été mises en évidence. Le composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente, par exemple, un effet d'antenne efficace ainsi qu'un des meilleurs rendements quantiques rapportés jusqu'ici pour un polymère de coordination à base d' Eu^{3+} .

(2) Quelles sont les compositions présentant les meilleures propriétés optiques ?

Cette thèse a mis en évidence l'efficacité de la dilution par une teneur élevée en lanthane (90%). D'une part, d'un point de vue industriel, le réactif de départ (oxyde de lanthane) est un des oxydes de terres rares les moins coûteux. D'autre part, les ions lanthanes améliorent considérablement les propriétés de luminescence par un effet de dilution efficace et une induction de phase cristalline.

L'efficacité de l'effet de dilution a été démontrée par les études optiques des séries de composés hétéro-nucléaires de formule chimique $[\text{TR}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (avec TR = Pr, Nd, Sm et Eu). Cette stratégie permet d'espacer les ions émetteurs et de diminuer la probabilité des transferts non-radiatifs. Dans certains cas, l'augmentation de l'intensité de la luminescence est spectaculaire, notamment pour le composé $[\text{Sm}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ qui présente un facteur d'augmentation de la luminescence d'environ 576 par rapport au composé homo-nucléaire $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (Figure C.1 à gauche). Par ailleurs, le composé $[\text{Sm}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente un rendement quantique parmi les plus élevés jamais rapportés pour un polymère de coordination à base de Sm^{3+} et une luminance élevée ($L = 12 \text{ Cd.m}^{-2}$; $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$).

La stratégie d'optimisation de la luminescence par induction de phase a été mise en évidence. Cette stratégie induit la cristallisation dans une structure cristalline donnée d'un ion TR^{3+} qui, seul, conduit à un composé ayant une autre structure cristalline. Il a été démontré que l'induction de la phase cristalline **F1** des ions TR^{3+} qui, seuls, conduisent à la cristallisation de composés homo-nucléaires de formule chimique générale $[TR_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) (avec $TR = \text{Tb-Lu} + \text{Y}$) augmente considérablement leurs propriétés optiques. A titre d'exemple, la luminance du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) est environ deux fois plus élevée que la luminance du composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) (Figure C.1 au centre). L'explication tient notamment à la présence d'un "sous-réseau inorganique" étendu au sein de la structure cristalline de la famille structurale **F1** qui permet une meilleure transmission des effets électroniques ainsi qu'une grande rigidité structurale. Cette stratégie a permis d'obtenir :

- Le composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ qui présente une valeur de luminance remarquable ($L = 225(22) \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; flux = $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$) ;
- Le composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ qui possède le plus haut rendement quantique (22.1(3)%) mesuré pour un polymère de coordination à base de Dy^{3+} ;

Le fort transfert d'énergie intermétallique a été démontré dans ces composés par l'étude des séries de composés $[\text{TR}_{0.2}\text{Eu}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (avec $TR = \text{Pr, Nd, Sm et Tb}$), qui induit en conséquence un *quenching* de la luminescence. La diminution du transfert d'énergie intermétallique a été réalisée par l'ajout d'une haute teneur en lanthane (90%), ce qui a permis d'élaborer des composés avec des signatures optiques intenses et complexes. A titre d'exemple, deux séries de composés La/Eu/Tb et La/Eu/Dy présentent une bonne modulation de la couleur et des luminances élevées. Par ailleurs, le composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ présente une signature "code-barres" avec une luminance élevée ($L = 34(3) \text{ Cd.m}^{-2}$; $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; flux = $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$) (Figure C.1 à droite).

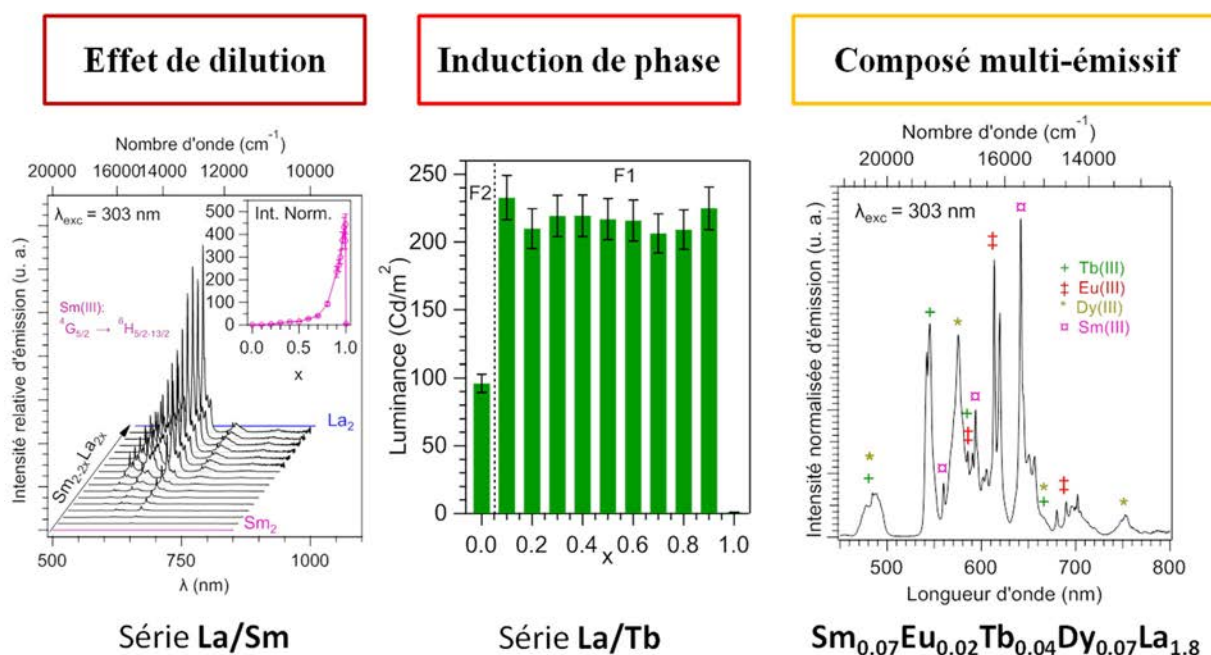


Figure C.1 : Représentation schématique des propriétés de luminescence des composés à base de dichlorophthalate étudiés dans le cadre de cette thèse.

(3) Quelle est l'influence des conditions de synthèse sur la cristallisation et la morphologie des composés ?

La voie utilisée par précipitation directe est une voie facile à mettre en œuvre, économique, sécurisée et respectueuse de l'environnement. Il a été démontré que la cristallisation et la cristallinité des composés homo-nucléaires appartenant à **F1** sont faiblement influencées par les conditions de synthèse. Ces composés possèdent donc une production avantageuse : forte concentration en réactifs, température ambiante et temps de réaction court. Par ailleurs, il a été démontré que les conditions de synthèse influencent fortement la cristallinité des composés homo-nucléaires appartenant à **F2**. Au niveau industriel, il est donc primordial de porter une attention particulière aux paramètres de synthèse en fonction de l'application ciblée de cette famille structurale. Ces résultats ont conduit à la création des protocoles expérimentaux pour les composés des deux familles structurales.

Le contrôle de la cristallisation des composés avec un mélange de deux terres rares a été réalisé. Le rayon ionique moyen pondéré influence notamment fortement la cristallisation de ces composés. Cette étude a permis de réaliser un abaque afin de prédire la cristallisation d'un composé avec un mélange de terres rares.

(4) Les composés sont-ils suffisamment stables chimiquement et thermiquement ?

Les composés appartenant à **F1** sont stables thermiquement jusqu'à 400°C. Il a été montré que la perte de la molécule d'eau de coordination aux alentours de 100°C n'a pas d'effet sur les propriétés structurales et optiques des composés. Par ailleurs, les composés

appartenant à **F1** et à **F2** sont stables dans une grande majorité des solvants industriels et dans une gamme relativement étendue de pH.

(5) Ces matériaux sont-ils intégrables dans une matrice avec un fort enjeu industriel ?

Les polymères de coordination à base de dichlorophthalate ont démontré leur potentiel dans le marquage d'un liquide technique. Les particules de taille nanométrique des composés appartenant à **F1** ont été dispersées dans une solution d'éthanol. La stabilité des polymères de coordination en suspension a été démontrée par la présence du mécanisme d'effet d'antenne et l'existence d'un transfert d'énergie intermétallique. Il a été montré que les propriétés colorimétriques des suspensions colloïdales sont identiques à celles des composés à l'état solide. Par ailleurs, les polymères de coordination sont stables en suspension après un mois de vieillissement. Enfin, nous avons obtenu des suspensions avec une bonne modulation de la couleur et une forte luminance (Figure C.2).

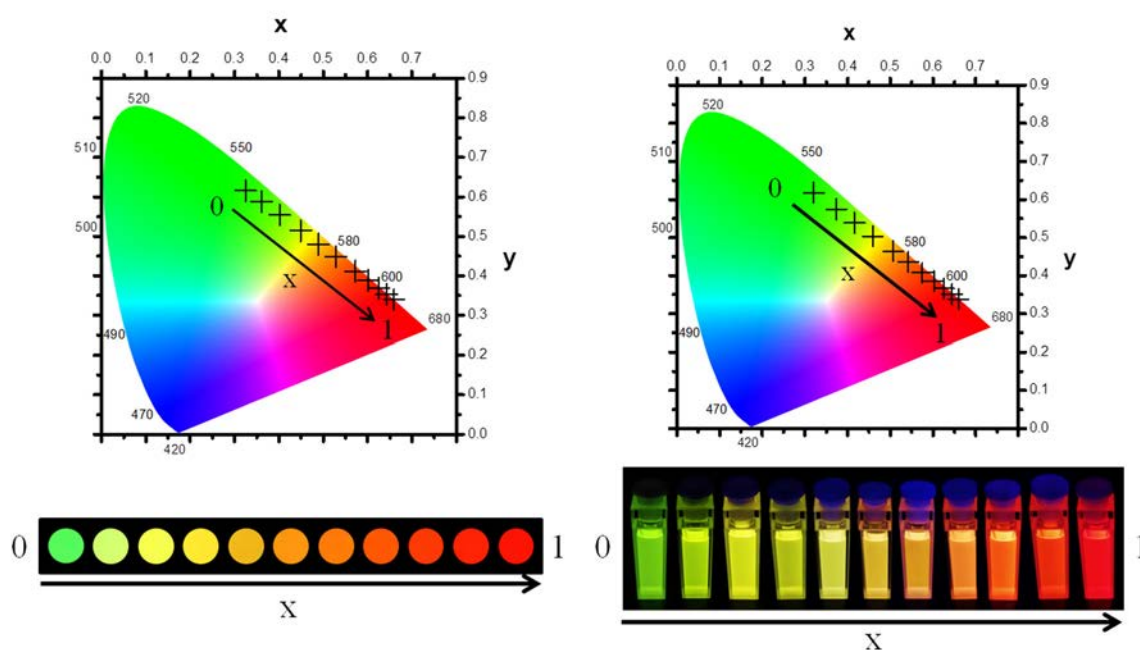


Figure C.2 : Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) et photographies sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$) des composés à l'état solide $[\text{Eu}_{0.2x}\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ ($0 \leq x \leq 1$) (à gauche) et des suspensions $[\text{Eu}_{0.2x}\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{EtOH}$ (à droite) ($0 \leq x \leq 1$ et concentration = 0.3 g.L^{-1}).

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sont prometteurs et offrent de nombreuses perspectives :

- L'investigation de composés à base de nouveaux ligands substitués par des éléments halogènes permettrait une étude comparative de l'effet des liaisons halogène sur les mécanismes de luminescence (4,5-difluorophthalate, 4,5-dibromophthalate et 4,5-diiodophthalate). Par ailleurs, certains composés à base de ligands substitués par des liaisons halogène présentent un sous-réseau inorganique étendu (voir chapitre 3), mais n'ont pas fait l'objet d'études de luminescence. Il pourrait donc être intéressant d'étudier les composés à base des

ligands 2-bromotéréphtalate, tetrachlorotéréphtalate, 5-bromoisophtalate et tetrachlorophtalate ;

- Il serait aussi intéressant d'approfondir l'étude sur les suspensions, notamment :
 - le *scale-up* de la production,
 - la dispersion des composés dans l'eau avec l'ajout de tensioactifs. Un essai a été effectué sur une suspension du composé $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty} @ \text{H}_2\text{O}$ (2 g.L^{-1}) avec 1% de tensioactifs (tween 80[®]) et a démontré une suspension stable après plusieurs mois,
 - continuer l'étude de la dispersion des composés dans d'autres solvants (heptane, glycérol, butanone...) et dans des mélanges de solvants industriels ;
- Au cours de cette thèse, nous avons remarqué que la phase anhydre des composés appartenant à la famille structurale **F2** possède des propriétés intéressantes de luminescence. Il pourrait être intéressant d'étudier structurellement et optiquement cette phase.

Références

- (1) He, H.; Chen, S. H.; Zhang, D. Y.; Hao, R.; Zhang, C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. *Dalton transactions* **2017**, 46, 13502.

Annexes

Annexes	233
Annexe 1 : Perception de la couleur.....	235
Annexe 2 : Grandeurs photométriques lumineuses.....	237
Annexe 3 : Systèmes colorimétriques CIE XYZ	239
Annexe 4 : Mesure des rendements quantiques à l'état solide.....	242
Annexe 5 : Techniques expérimentales.....	245
Annexe 6 : Etude thermique et optique des polymères de coordination à base de dichlorophthalate et de terres rares légères	249
Annexe 7 : Etude de polymères de coordination hétéro-nucléaires par induction de phase	263
Annexe 8 : Influence des conditions de synthèse sur les composés homo-nucléaires à base de (dcpa) ²⁻	277
Annexe 9 : Stabilité thermique de la famille structurale F2	281
Annexe 10 : Contrôle de la cristallisation des composés avec un mélange de deux terres rares	282
Annexe 11 : Suspensions colloïdales luminescents de polymères de coordination à base de dichlorophthalate.....	296
Références	300

Annexe 1 : Perception de la couleur

Par définition, la perception de la couleur provient de la composition spectrale de la lumière reçue par l'œil¹. La composition spectrale de la lumière détectable par l'œil est comprise dans une gamme étroite dans le domaine du visible, c'est-à-dire des longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm (Figure A.1)². La source de lumière interagit ensuite avec un objet par absorption, réflexion, transmission et/ou émission. Suivant la nature utilisée de la source et l'arrière-plan, l'objet peut apparaître de différentes couleurs. Par la suite, la lumière est détectée par notre rétine et de multiples réactions physico-chimiques et nerveuses entre l'œil et le cerveau nous permettent de distinguer les différentes sensations colorées.

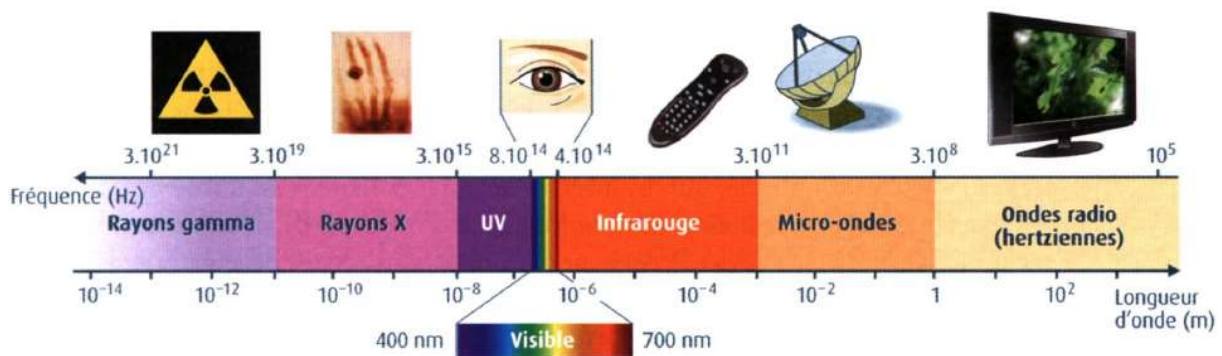


Figure A.1 : Les différents domaines des rayonnements électromagnétiques³.

Au niveau de l'œil, la détection d'une excitation lumineuse est réalisée par deux photorécepteurs présents sur la rétine : les cônes et les bâtonnets dont les fonctionnements diffèrent suivant l'éclairage⁴.

Les bâtonnets procurent une discrimination des contrastes, une vision périphérique et une sensibilité dans un environnement à faible luminosité (nuit), où la vision est appelée **scotopique**. Un seul type de bâtonnets existe, ce qui explique notre faible ressenti des couleurs à basse luminosité. Sous un environnement à forte luminosité (jour), où la vision est appelée **photopique**, un autre type de récepteur moins sensible à la lumière entre en jeu : les cônes. Trois types de cônes permettent la vision des couleurs : les cônes S sensibles au bleu, les cônes M sensibles au vert et les cônes L sensibles au jaune-vert et au rouge¹ (Figure A.2). On parle alors de la théorie **trichromatique** de la vision des couleurs.

La sensibilité de l'œil n'est pas équivalente à toutes les longueurs d'onde, ce qui est représenté par les **efficacités relatives spectrales**⁴ (Figure A.2), $V(\lambda)$ (pour la vision photopique) et $V'(\lambda)$ (pour la vision scotopique). Le maximum en longueur d'onde, pour la vision photopique, se situe dans le domaine du vert-jaune vers 550 nm et correspond à la longueur d'onde la plus émise par le Soleil¹. Ces deux courbes sont fondamentales dans la création de nouveaux systèmes colorimétriques et dans la photométrie.

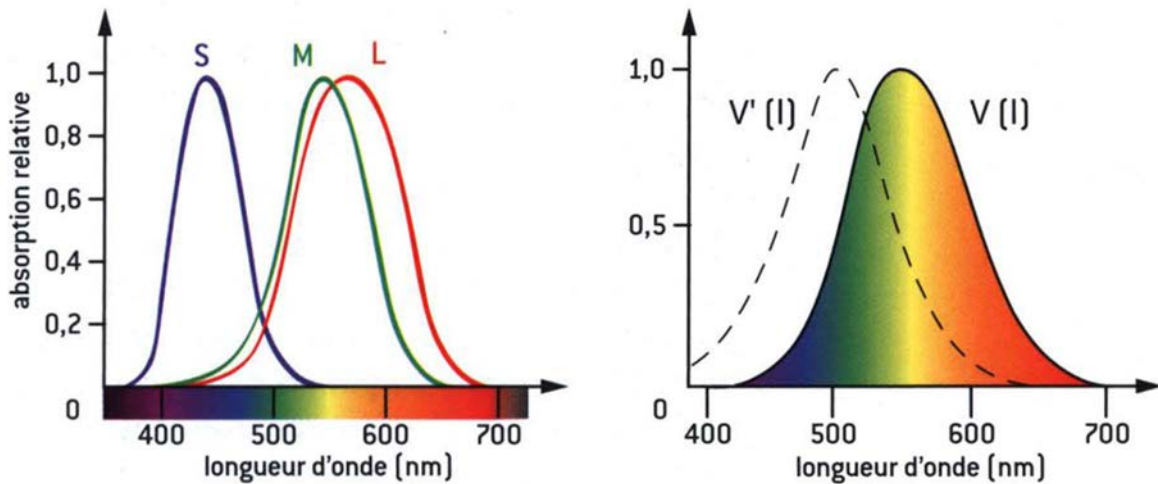


Figure A.2 : Spectres d'absorption des trois types de cônes (à gauche) et efficacité de l'œil suivant la vision de photopique $V(I)$ et scotopique $V'(I)$ (à droite)¹. S , M , L sont les initiales des mots *short*, *medium* et *long* en anglais.

La vision de la couleur est subjective², c'est-à-dire qu'elle dépend des paramètres de l'observateur tels que l'âge, le sexe, l'environnement. Cependant, pour tous les observateurs, trois paramètres caractéristiques la définissent⁴:

- la **luminance** (voir annexe 2) : qui représente l'intensité perçue ;
- la **teinte** (voir annexe 3) : qui symbolise la distinction entre des sensations colorées suivant une (monochromatique) ou plusieurs (polychromatique) longueur(s) d'onde ;
- la **saturation** : correspond à un degré de noir et de blanc d'une teinte.

Annexe 2 : Grandeurs photométriques lumineuses

La photométrie est la science de la mesure quantitative de l'intensité de la lumière qui est porteuse d'une excitation visuelle. Après passage par un filtre V(I), quatre grandeurs lumineuses sont généralement utilisées^{4,5} (Figure A.3).

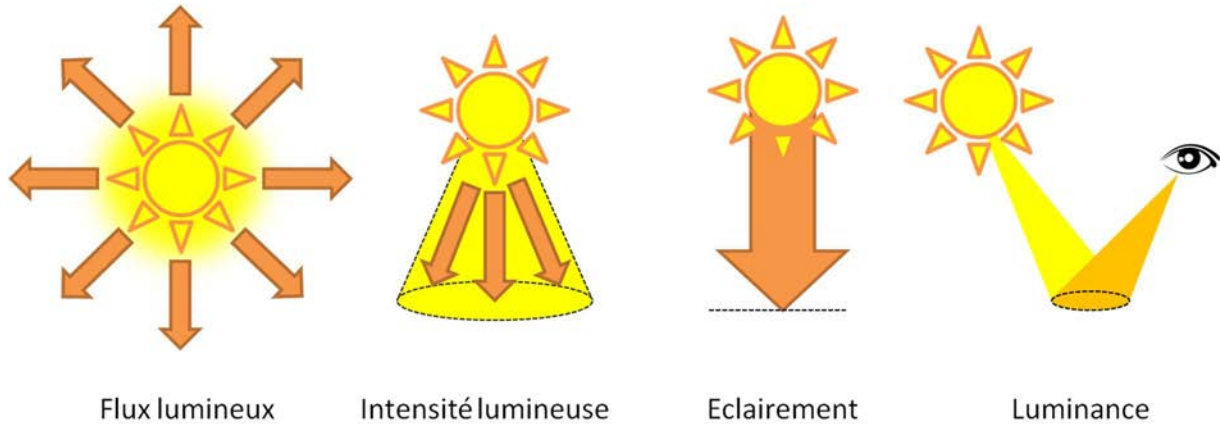


Figure A.3 : Schéma des notions de photométrie à partir d'une source (soleil).

Le **flux lumineux** (ϕ) représente une quantité de lumière émise par une source indépendante de la direction par seconde. Il est utilisé pour quantifier le débit d'un rayonnement d'une source et son unité est le lumen (lum). Le flux lumineux permet de déduire les autres grandeurs lumineuses.

L'**éclairement** (E) exprime le flux lumineux total reçu par une surface réceptrice (S_r). Cette valeur, très utilisée dans l'éclairage, est exprimée en lux (lx) et est définie par la relation :

$$E = \frac{d\phi}{dS_r}$$

L'**intensité lumineuse** (I) correspond à une quantité du flux lumineux ($d\phi$) émise dans un cône d'unité d'**angle solide** ($d\Omega_s$) selon une distance finie. L'intensité lumineuse est exprimée en candelas (Cd) et elle est définie par l'équation :

$$I = \frac{d\phi}{d\Omega_s}$$

La **luminance** (L) représente une quantité de lumière, perçue par un détecteur (œil), transmis par l'émission d'une surface éclairée à l'aide d'une source. Elle est indépendante de la distance d'observation mais elle est dépendante de la position de l'observateur. En effet, suivant l'angle d'observation (θ_a), une certaine surface apparente ($S_a = S_r \times \cos(\theta_a)$) est visible par l'observateur. La luminance est exprimée en candelas par mètre carré (Cd.m^{-2}) par la relation :

$$L = \frac{d^2 \phi}{dS_r \times \cos(\theta_a) \times d\Omega_s}$$

Un matériau, éclairé par une source (lampe UV), émet une luminescence vers un observateur. La luminance est donc la valeur la plus appropriée pour exprimer l'intensité de la lumière perçue par un observateur.

Quelques valeurs de luminance de systèmes ainsi que certaines recommandations sont résumées dans le Tableau A.A.

Tableau A.A : Quelques valeurs de luminance^{4,5}.

Système	Luminance (Cd.m ⁻²)	Seuil	Luminance (Cd.m ⁻²)
Soleil	10 ⁹	De perception	10 ⁻⁶
Pleine lune	3 000	De douleur	> 10 000
Bougie	5 000		
Ecran TV	300		

Annexe 3 : Systèmes colorimétriques CIE XYZ

Afin de répondre aux problématiques industrielles de quantification de la couleur, plusieurs modèles de représentation des couleurs perçues par l'œil humain ont été proposés. Cette annexe a pour objectif de présenter un des modèles de référence de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) : le système **CIE XYZ**.

En 1931, la CIE a rationalisé la vision d'un observateur moyen basée sur les trois couleurs primaires, c'est-à-dire le rouge (R à 700 nm), le vert (G à 546.1 nm) et le bleu (B à 435.8 nm). Dans ce contexte, les fonctions colorimétriques $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$ (Figure A.4) ont été normalisées sur une centaine de personnes suivant un angle de vision de 2° . L'objectif de l'expérience était de faire correspondre une couleur monochromatique avec l'addition des couleurs primaires. Ces fonctions sont la base d'un autre système de la CIE : CIE RGB (voir référence 2 pour plus de détails sur ce système).

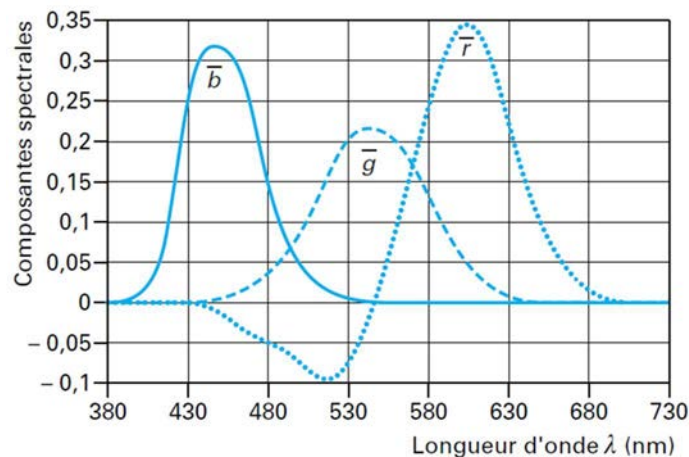


Figure A.4 : Fonctions colorimétriques du système RGB¹.

Il est aisé de remarquer que certaines fonctions font intervenir des valeurs négatives, physiquement irréelles. Ceci est expliqué par l'impossibilité de faire correspondre les couleurs primaires à un rayonnement monochromatique. La désaturation par l'ajout (négatif) d'une primaire permet donc de faire correspondre la couleur saturée avec la couleur monochromatique.²

La CIE a donc défini un nouveau système international, CIE 1931 XYZ, dont les nouvelles fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$, décrites par la norme ISO 11664, sont positives ou nulles quelle que soit la longueur d'onde (Figure A.5 à gauche). Ces nouvelles fonctions colorimétriques sont calculées à partir des fonctions $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$. Par ailleurs, la fonction $\bar{y}(\lambda)$ a été ajustée pour être proportionnelle à l'efficacité spectrale relative $V(\lambda)$. Ainsi la composante Y représente le facteur de la luminance⁴, c'est-à-dire qu'elle porte toute la luminance du système par le placement d'un plan de luminance nulle pour les primaires X et Z.

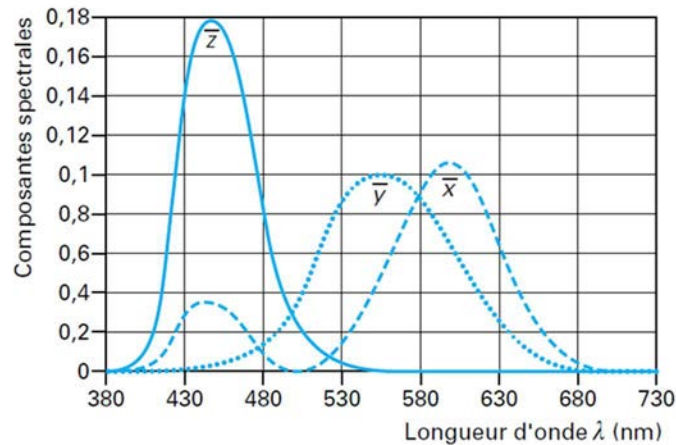


Figure A.5 : Fonctions colorimétriques du système CIE 1931 XYZ¹.

Les primaires⁶ s'expriment par :

$$\begin{cases} X = k \int_{\lambda} f(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot d\lambda \\ Y = k \int_{\lambda} f(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot d\lambda \\ Z = k \int_{\lambda} f(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot d\lambda \end{cases}$$

Avec

- k : facteur de normalisation,
- $f(\lambda)$: densité spectrale du flux d'énergie.

Ainsi les coordonnées trichromatiques x, y et z sont calculées par les équations :

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X + Y + Z} \\ y = \frac{Y}{X + Y + Z} \\ z = \frac{Z}{X + Y + Z} \\ z = 1 - y - x \end{cases}$$

Le système CIE 1931 XYZ est ainsi représenté simplement par un diagramme CIE-xy où les deux coordonnées x et y suffisent à décrire chaque couleur (Figure A.6).

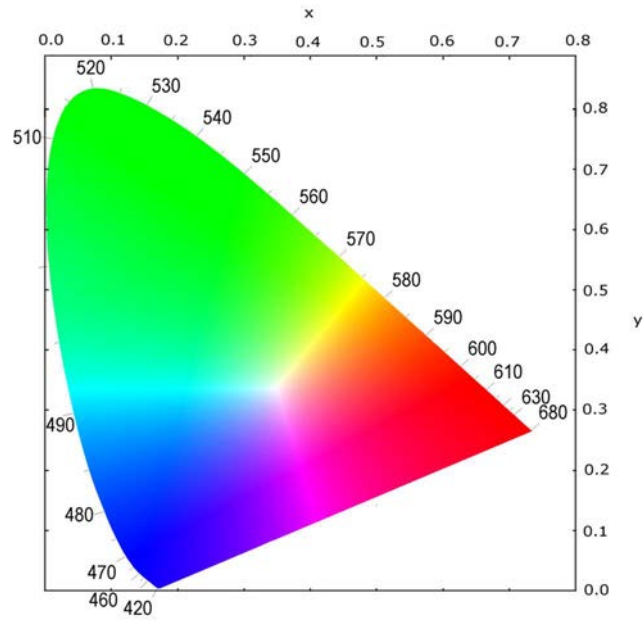


Figure A.6 : Diagramme de chromaticité du système XYZ de la CIE 1931.

Le système utilisé au cours de cette thèse correspond au système CIE 1964 XYZ et correspond à une amélioration des fonctions colorimétriques en prenant en compte des champs visuels de 10° , ce qui est plus représentatif de la perception colorée.

Annexe 4 : Mesure des rendements quantiques à l'état solide

Le rendement quantique de luminescence est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Cette mesure indique la probabilité de l'état excité à se désexciter par une transition radiative. Il existe plusieurs approches pour mesurer des rendements quantiques⁷. Deux approches⁸ sont généralement utilisées pour des composés sous forme de poudre : une méthode absolue et une méthode relative.

Méthode absolue

Le rendement quantique par la méthode absolue est mesuré par la comparaison entre les spectres d'émission avec et sans échantillon dont l'erreur est estimée⁷ entre 10 et 15 %. La méthode de Mello⁹⁻¹¹ est la plus souvent utilisée avec une sphère d'intégration qui possède un revêtement réfléchissant sur la paroi interne afin d'assurer un éclairage uniforme au sein de la sphère et de minimiser les pertes sur les signaux optiques mesurés. Tous les photons émis par le composé sont alors collectés par le détecteur.

Le rendement quantique peut être déterminé par la mesure de trois spectres d'émission et trois spectres d'absorption à la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon (spectre d'émission autour de la longueur d'onde excitatrice) selon trois configurations distinctes (Figure A.7) :

- "sans échantillon" : il s'agit d'un blanc optique (cuve vide) par la mesure sans échantillon qui permet de corriger le bruit de fond (absorption : L_a et émission : E_a) ;
- "indirecte" : l'échantillon est placé dans la sphère mais en dehors du trajet du faisceau incident ce qui permet de corriger la réémission de la fluorescence de l'échantillon réfléchi par la sphère d'intégration (absorption : L_b et émission : E_b) ;
- "directe", l'échantillon est placé dans la sphère et sur le trajet du faisceau incident, ce qui permet de mesurer les spectres d'émission et d'absorption de l'échantillon (absorption : L_c et émission : E_c).

L'ensemble des mesures permet de quantifier le nombre de photons absorbés et émis par l'échantillon afin de déterminer le rendement quantique de l'échantillon.

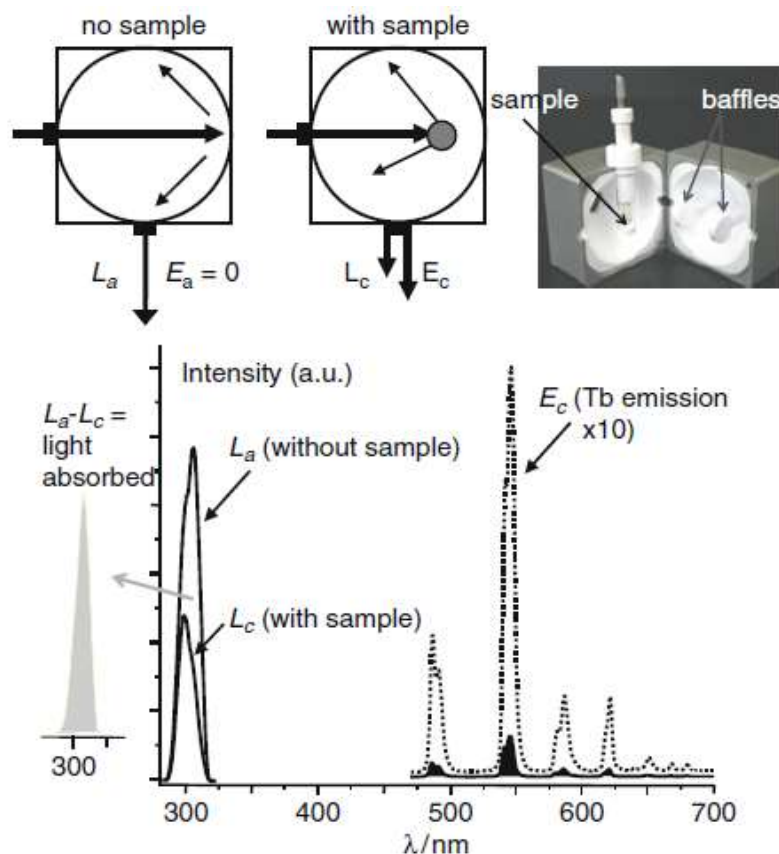


Figure A.7 : Schéma des configurations avec (L_a et E_a) et sans échantillon (L_c et E_c) (en haut à gauche), photographie d'une sphère d'intégration (en haut à droite) et spectres de luminescence selon les configurations utilisées¹⁰.

Dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser des filtres atténuateurs pour éviter la saturation du détecteur. Pour les rendements quantiques faibles (< 50 %), la mesure indirecte est négligeable. Ainsi la mesure de rendement quantique est simplifiée et peut être calculée par la formule suivante :

$$Q = \frac{E_c - E_a}{\frac{(L_a - L_c)}{\text{densité filtre att}}}$$

Entre 3 à 5 mesures du rendement quantique sont préconisées⁷ pour une meilleure homogénéité du résultat. Cette méthode a été utilisée dans le cadre de cette thèse.

Méthode relative¹²

Le rendement quantique est, cette fois-ci, comparé à un composé de référence dont la valeur est connue. Le rendement quantique relatif peut alors être calculé par la méthode décrite par Bril *et al.*¹⁴, avec pour équation :

$$Q_X = \left(\frac{1 - r_{\text{ref}}}{1 - r_X} \right) \left(\frac{A_X}{A_{\text{ref}}} \right) Q_{\text{ref}}$$

Avec :

- Q_X : rendement quantique du composé ;
- r_{ref} : réflectance diffuse du standard ;
- r_X : réflectance diffuse du composé ;
- A_X : aire intégrée du composé ;
- A_{ref} : aire intégrée du standard ;
- Q_{ref} : rendement quantique du composé luminescent utilisé comme standard.

Plusieurs standards sont utilisés tels que le pyrène ($Q_{ref} = 61\%$), avec un spectre d'émission constitué d'un pic large aux environs de 470 nm, $Y_2O_3/3\% Eu^{3+}$ ($Q_{ref} = 99\%$), avec un spectre d'émission caractéristique de l' Eu^{3+} et $GdMgB_5O_{10}/Tb^{3+}, Ce^{3+}$ ($Q_{ref} = 95\%$), avec un spectre d'émission caractéristique du Tb^{3+} . Les erreurs sur les rendements quantiques sont de l'ordre de $\pm 10\%$.

Deux publications^{8,15} citées dans le chapitre 2 démontrent que les mesures par méthode absolue et par méthode relative donnent lieu à des rendements quantiques similaires.

Annexe 5 : Techniques expérimentales

Au cours de cette thèse, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées.

Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Panalytical X-Pert Pro équipé d'un détecteur X'Celerator. Les conditions expérimentales sont :

- Radiation Cu $K\alpha_{1,2}$,
- $I = 40$ mA,
- $V = 45$ kV,
- Mode θ/θ .

Les diagrammes simulés ont été produits par le logiciel Mercury et WinPlotR sur la base des structures cristallines obtenues sur monocristal¹⁶.

Les thermodiffractogrammes ont été collectés avec le même appareillage équipé d'un four Anton Paar HTK 1200. Les conditions expérimentales sont entre 25°C et 1000°C sous un flux d'azote.

Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Les photographies MEB et les mesures EDS ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Hitachi TM-1000, Tabletop Microscope version 02.11 (Hitachi High-Technologies, Corporation Tokyo Japan) équipé d'un système d'analyse EDS (SwiftED-TM, Oxford Instruments Link INCA). Le détecteur est un détecteur au silicium à diffusion qui permet la détection d'éléments du sodium à l'uranium. Les échantillons ont été observés sous un faisceau d'électrons accélérés à 15 kV sous vide. Les échantillons ont été placés sur un disque de carbone collé sur un plot en carbone ou en aluminium. La reproductibilité des résultats a été vérifiée par répétition des mesures plusieurs fois à différents endroits. Ces mesures permettent de valider l'homogénéité des échantillons.

La photographie MEB du chapitre 7 a été réalisée au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) avec un JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford.

Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermodifférentielle (ATD)

Les analyses thermiques ont été réalisées sur un PerkinElmer Pyris-Diamond TGA/TDA dans la gamme de température 25-950°C avec une montée en température de 5°C.min⁻¹ dans un creuset en platine sous un flux d'azote. La combustion complète du composé a été réalisée en maintenant un palier à 950°C pendant une heure sous atmosphère.

Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre PerkinElmer Frontier FT-IR équipé d'un accessoire UATR (en anglais, *Universal Attenuated Total Reflectance*) entre 4 000 et 650 cm^{-1} .

Absorption UV-Visible

Les mesures d'absorption UV-Visible ont été réalisées sur un spectromètre PerkinElmer Lambda 650. Les mesures à l'état solide ont été enregistrées à l'aide d'une sphère d'intégration de 60 mm.

Mesures de la luminescence

Les spectres d'excitation et d'émission des composés à l'état solide ont été mesurés sur un spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III fluorescence équipé d'une lampe xénon (450 W), un photomultiplicateur UV-Vis (Hamamatsu R928, sensibilité 190 - 860 nm) et une photodiode IR refroidie à l'azote liquide (InGaAs, sensibilité 800 – 1600 nm). Les mesures de rendement quantique ont été réalisées par méthode absolue (voir annexe 4) avec l'utilisation d'une sphère d'intégration F-3018 Jobin-Yvon. Des filtres appropriés ont été utilisés pour supprimer le rayonnement résiduel du laser, la diffusion de Rayleigh et les harmoniques associés. Les spectres ont été corrigés selon la fonction de réponse instrumentale. L'enregistrement des spectres d'excitation et d'émission a été réalisé sur :

- Un échantillon de poudre dans un tube en quartz de 0.7 cm et 2.4 cm de hauteur, placé directement dans la sphère d'intégration ;
- Ou un échantillon de poudre collé sur une plaque de cuivre par une colle d'argent ;
- Ou une pastille de surface 1.5 cm^2 placée dans un support avec une fenêtre en quartz.

Les spectres comparatifs de luminescence à l'état solide ont été mesurés à l'aide du même spectrofluoromètre sur des pastilles d'échantillon de poudre de surface 1.5 cm^2 . Les spectres ont été enregistrés dans le domaine du visible (PMT) et du proche infra-rouge (photo-diode) dans les mêmes conditions et sans éteindre la lampe pour assurer une homogénéité des différents spectres.

Les mesures de la luminescence des composés à 77 K ont été réalisées sur un échantillon de poudre introduit dans un tube capillaire en quartz placé dans un Dewar rempli d'azote liquide.

Les mesures dans la gamme de température (77 K-300 K) ont été réalisées sur des échantillons de poudre introduits dans un tube en quartz placé dans un cryostat OptistatCF refroidi à l'azote liquide d'Oxford Instruments.

Les temps de vie à température ambiante ont été mesurés :

- Pour $\tau > 10 \mu\text{s}$, par la lampe pulsée xénon (mode phosphorescence) ;

- Pour $\tau < 10 \mu\text{s}$, par le spectrofluoromètre couplé à un module TCSPC (en anglais, *Time-Correlated-Single-Photon-Counting*) et une deltadiode pulsé avec une excitation à 300 nm.

Les mesures des échantillons en solution ont été mesurés par :

- le spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III pour :
 - o les spectres d'excitation et d'émission des composés émettant dans le proche infrarouge,
 - o les mesures de rendements quantiques,
 - o les mesures de temps de vie ;
- le spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon FluoroMax 4 Plus fluorescence équipé avec une lampe xénon à 150 W et un photomultiplicateur UV-Vis (Hamamatsu R928, sensibilité 190-860 nm) pour :
 - o les spectres d'excitation et d'émission des composés émettant dans le visible.

Mesures de luminance

Les mesures de luminance ont été réalisées avec un optomètre Gigahertz-Optik X1-1 avec un temps d'intégration de 200 ms sur une pastille de surface 1.5 cm^2 sous irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$). L'échantillon a été placé dans un support noir pour supprimer la réflexion de la lumière. Une intensité du flux lumineux UV à la localisation de l'échantillon de $0.75(3) \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été vérifiée à chaque mesure par un radiomètre VilberLourmat VLX-3W. Le composé $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (bdc = téréphthalate), a été utilisé comme référence. Sa luminance est de $140(14) \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ dans les conditions citées précédemment.

Mesures colorimétriques

Les coordonnées CIE (x, y) de la luminescence des échantillons ont été mesurées avec un colorimètre MSU-003 (Majantys) équipé du logiciel PhotonProbe 1.6.0 Software dans les conditions :

- Mesure de la couleur : 2°
- Pas = 5 nm,
- Sous irradiation à 312 nm.

Une référence a été vérifiée avant chaque mesure par la mesure d'échantillons de Phosphor Technology calibrée à 312 nm :

- Phosphore rouge $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ($x = 0.667, y = 0.330$) ;
- Phosphore vert $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ($x = 0.328, y = 0.537$).

Les coordonnées colorimétriques ont aussi été obtenues en intégrant les spectres d'émission enregistrés sur le spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III.

Lyophilisation

Dans le chapitre 7, les échantillons ont été séchés à froid à l'aide d'un lyophilisateur CHiST ALPHA 1-2 LD. Les échantillons ont tout d'abord été surgelés pendant 10 minutes dans l'azote liquide et transférés vers le lyophilisateur. Les échantillons ont été lyophilisés à -60 °C sous une pression de 0.055 mbar jusqu'à la complète sublimation et désorption des molécules d'eau.

Annexe 6 : Etude thermique et optique des polymères de coordination à base de dichlorophthalate et de terres rares légères

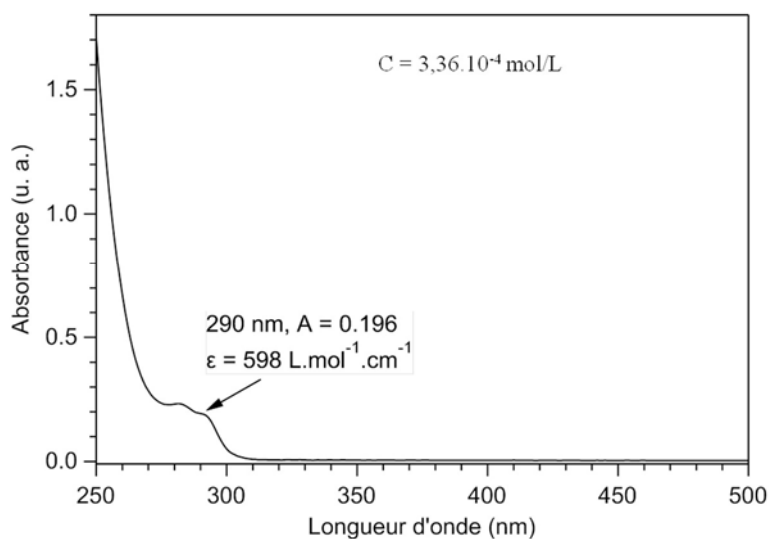


Figure A.8 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse diluée du sel de ligand 4,5-dichlorophthalate.

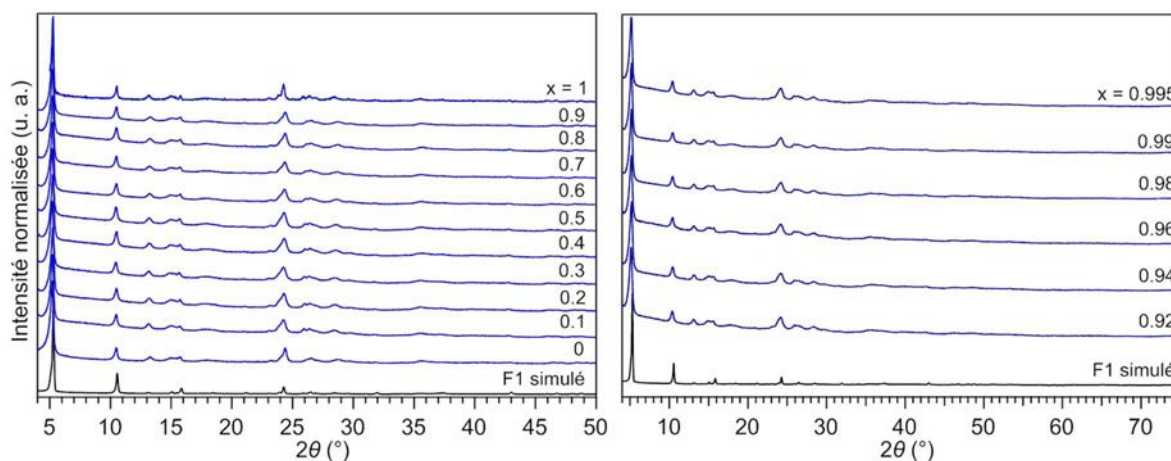


Figure A.9 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.1 (à gauche) et $x = 0.92, 0.94, 0.96, 0.98, 0.99$ et 0.995 (à droite) et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

Tableau A.B : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Sm (III)	La (III)	Sm (III)
0.1	10	90	10(2)	90(2)
0.2	20	80	21(2)	79(2)
0.3	30	70	30(2)	70(2)
0.4	40	60	42(2)	58(2)
0.5	50	50	51(2)	49(2)
0.6	60	40	61(2)	39(2)
0.7	70	30	72(2)	28(2)
0.8	80	20	80(2)	20(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)
0.92	92	8	91(2)	9(2)
0.94	94	6	95(2)	5(2)
0.96	96	4	95(2)	5(2)
0.98	98	2	98(2)	2(2)
0.99	99	1	99(2)	1(2)
0.995	99.5	1.5	99(2)	1(2)

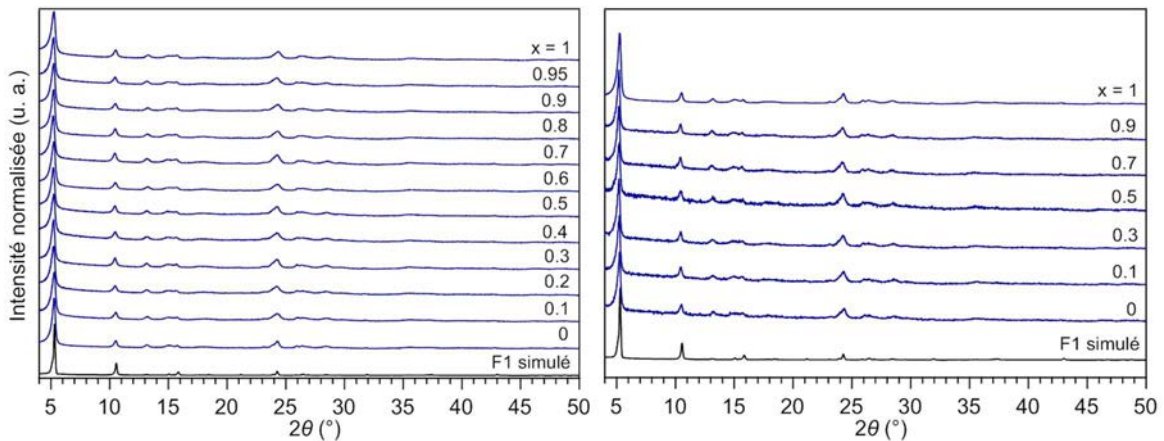


Figure A.10 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Nd}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.1 + $x = 0.95$ (à gauche) et $[\text{Pr}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.2 (à droite) et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Tableau A.C : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Nd}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Nd (III)	La (III)	Nd (III)
0.1	10	90	10(2)	90(2)
0.2	20	80	21(2)	79(2)
0.3	30	70	31(2)	69(2)
0.4	40	60	42(2)	58(2)
0.5	50	50	51(2)	49(2)
0.6	60	40	61(2)	39(2)
0.7	70	30	70(2)	30(2)
0.8	80	20	82(2)	18(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)
0.95	95	5	94(2)	6(2)

Tableau A.D : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Pr}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Pr (III)	La (III)	Pr (III)
0.1	10	90	9(2)	91(2)
0.3	30	70	31(2)	69(2)
0.5	50	50	49(2)	51(2)
0.7	70	30	68(2)	32(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)

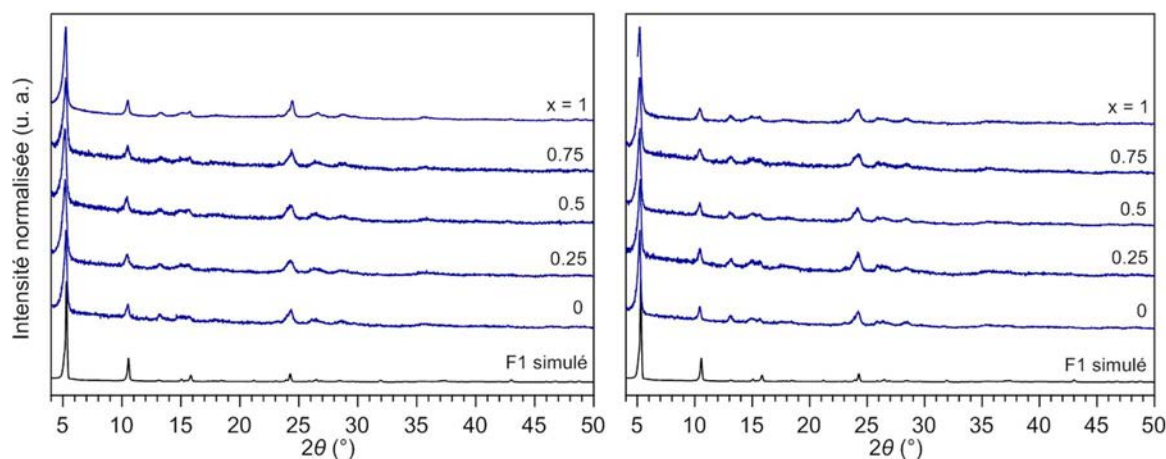


Figure A.11 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Pr}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) et $[\text{Pr}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite) avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.25 et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Tableau A.E : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Pr}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	Eu (III)	Pr (III)	Eu (III)	Pr (III)
0.25	25	75	25(2)	75(2)
0.5	50	50	50(2)	50(2)
0.75	75	25	75(2)	25(2)

Tableau A.F : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Pr}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Pr (III)	La (III)	Eu (III)	Pr (III)
0.25	90	2.5	7.5	91(2)	1(2)	8(2)
0.5	90	5.0	5.0	88(2)	6(2)	6(2)
0.75	90	7.5	2.5	89(2)	8(2)	3(2)

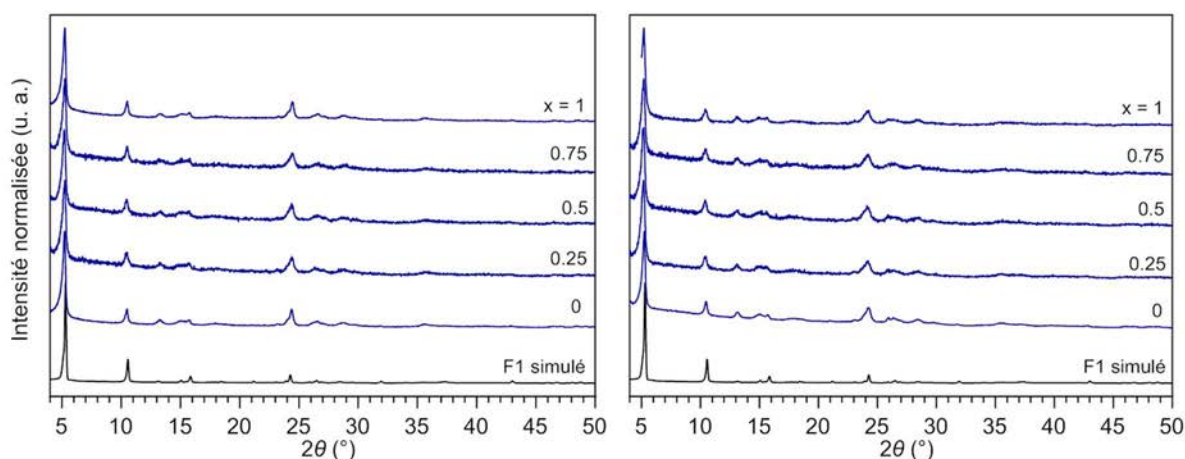


Figure A.12 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) et $[\text{Sm}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite) avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.25 et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Tableau A.G : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	Eu (III)	Sm (III)	Eu (III)	Sm (III)
0.25	25	75	25(2)	75(2)
0.5	50	50	51(2)	49(2)
0.75	75	25	75(2)	25(2)

Tableau A.H : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Sm}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Sm (III)	La (III)	Eu (III)	Sm (III)
0	90	0	10	90(2)	-	10(2)
0.25	90	2.5	7.5	89(2)	2(2)	9(2)
0.5	90	5.0	5.0	90(2)	4(2)	6(2)
0.75	90	7.5	2.5	89(2)	8(2)	3(2)
1	90	10	0	90(2)	10(2)	-

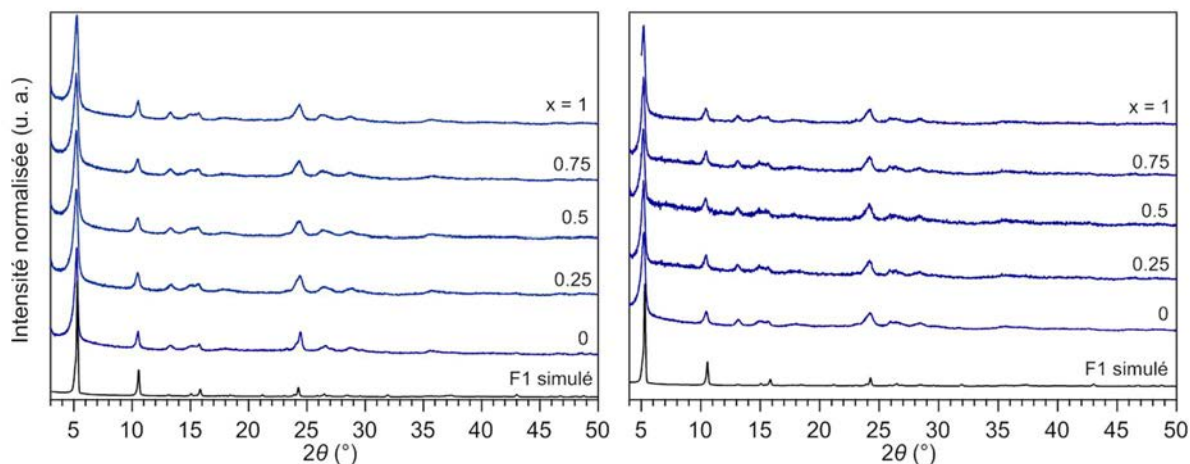


Figure A.13 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Nd}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) et $[\text{Nd}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite) avec $0 \leq x \leq 1$, pas de 0.25 et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.

Tableau A.I : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Nd}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	Eu (III)	Nd (III)	Eu (III)	Nd (III)
0.25	25	75	25(2)	75(2)
0.5	50	50	50(2)	50(2)
0.75	75	25	72(2)	28(2)

Tableau A.J : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Nd}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Nd (III)	La (III)	Eu (III)	Nd (III)
0	90	0	10	90(2)	-	10(2)
0.25	90	2.5	7.5	90(2)	3(2)	7(2)
0.5	90	5.0	5.0	90(2)	5(2)	5(2)
0.75	90	7.5	2.5	90(2)	9(2)	1(2)
1	90	10	0	90(2)	10(2)	-

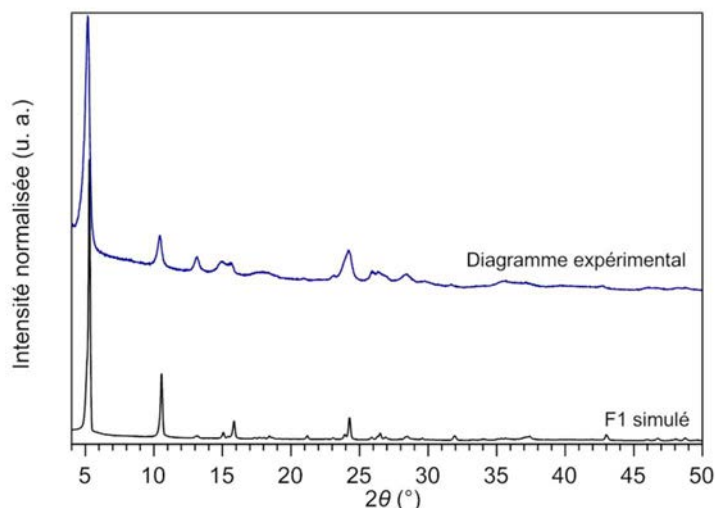


Figure A.14 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[Nd_{0.03}Sm_{0.14}Eu_{0.03}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ et diagramme simulé du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$.

Tableau A.K : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[Nd_{0.03}Sm_{0.14}Eu_{0.03}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)				Teneurs relatives expérimentales (%)			
La (III)	Nd (III)	Sm (III)	Eu (III)	La (III)	Nd (III)	Sm (III)	Eu (III)
90	1.5	7	1.5	89(2)	3(2)	5(2)	3(2)

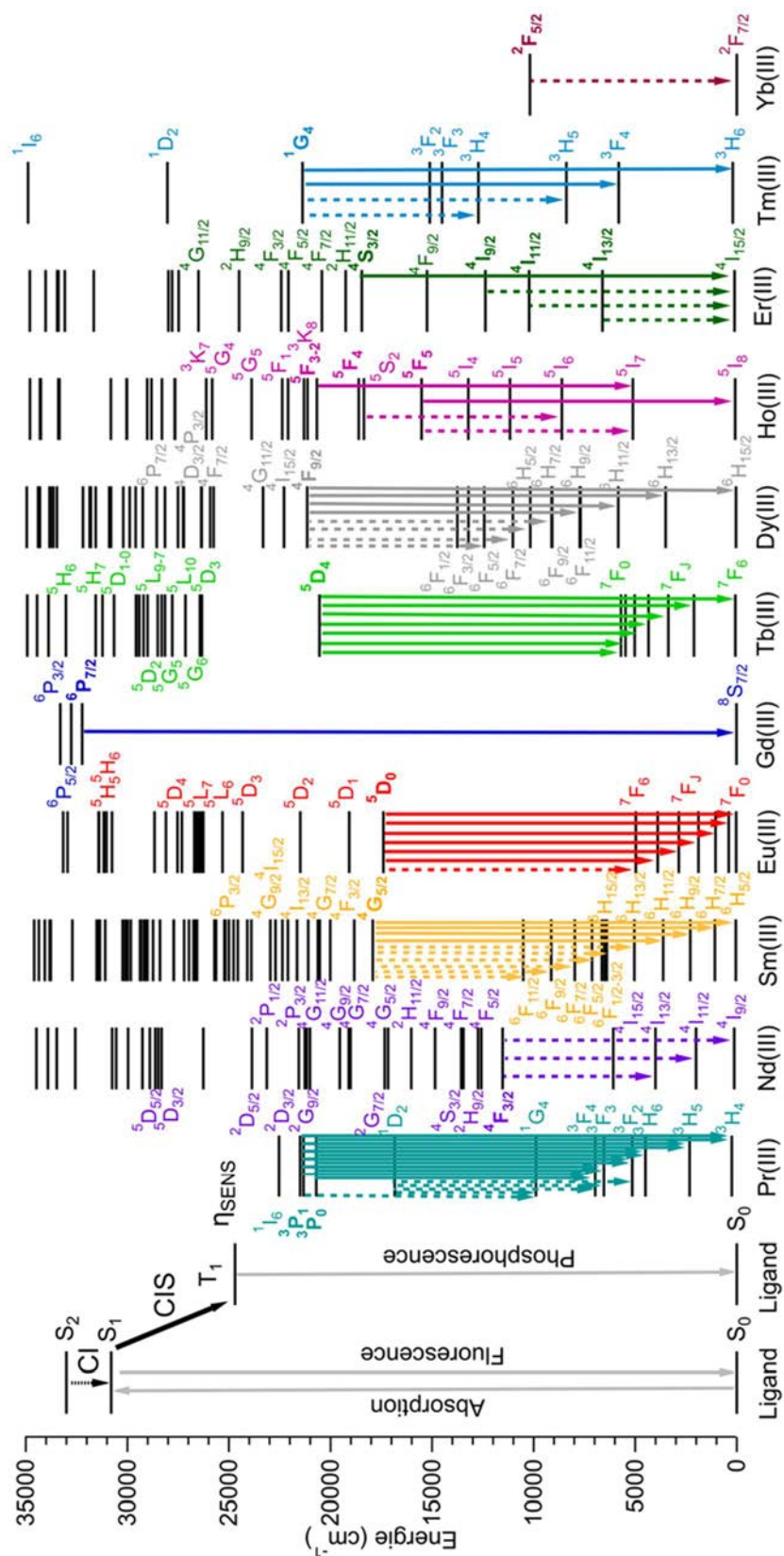


Figure A.15 : Diagramme simplifié de Jablonsky et diagramme de Dieke des ions TR³⁺ dans le système à base de dichlorophthalate. S = singulet, T = triplet, CI = conversion interne et CIS = conversion inter-système. Les flèches en trait plein et en pointillé représentent respectivement les émissions dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Tableau A.L : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances des composés $[\text{TR}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ avec TR = Pr, Sm et Eu.

TR	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
Pr	0.49(1)	0.33(1)	-
Sm	0.61(1)	0.39(1)	-
Eu	0.62(1)	0.33(1)	51(5)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b: flux lumineux de $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.M : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Eu}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0.1	0.66(1)	0.34(1)	50(5)
0.2	0.66(1)	0.34(1)	50(5)
0.3	0.66(1)	0.34(1)	43(5)
0.4	0.66(1)	0.34(1)	45(5)
0.5	0.66(1)	0.34(1)	40(5)
0.6	0.66(1)	0.34(1)	42(5)
0.7	0.66(1)	0.34(1)	38(5)
0.8	0.66(1)	0.34(1)	39(5)
0.9	0.66(1)	0.34(1)	43(5)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b: flux lumineux de $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.N : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Pr}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0.1	0.51(1)	0.35(1)	-
0.3	0.51(1)	0.35(1)	-
0.5	0.51(1)	0.35(1)	-
0.7	0.52(1)	0.35(1)	-
0.9	0.53(1)	0.35(1)	-

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b: flux lumineux de $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.O : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0.1	0.61(1)	0.39(1)	0.2(1)
0.2	0.61(1)	0.39(1)	0.3(1)
0.3	0.61(1)	0.38(1)	0.5(1)
0.4	0.61(1)	0.38(1)	0.8(2)
0.5	0.62(1)	0.38(1)	1.2(3)
0.6	0.62(1)	0.38(1)	2.1(3)
0.7	0.62(1)	0.38(1)	3.4(4)
0.8	0.62(1)	0.38(1)	5.7(5)
0.9	0.61(1)	0.39(1)	10(1)
0.92	0.61(1)	0.39(1)	11(1)
0.94	0.61(1)	0.39(1)	13(1)
0.96	0.61(1)	0.39(1)	15(1)
0.98	0.61(1)	0.39(1)	17(2)
0.99	0.61(1)	0.39(1)	17(2)
0.995	0.61(1)	0.39(1)	17(2)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.P : Facteurs d'augmentation des intensités intégrées des transitions observées des composés des séries La/Pr, La/Nd, La/Sm et La/Eu.

Séries	x	Domaine du visible		Domaine du proche infra-rouge	
		Transition	Intensité (u. a.)	Transition	Intensité (u. a.)
Pr/La	0		1		1
	0.1		1.0		0.8
	0.3	$^3P_{0,1} \rightarrow ^3H_{4-6}, ^3F_{2-4}$	1.2	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	2.5
	0.5		1.5		7.6
	0.7		2.2		21.7
	0.9		4.9		63.1
Nd/La	0				1
	0.1				1.2
	0.2				1.3
	0.3				1.4
	0.4				1.5
	0.5			$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2-13/2}$	1.8
	0.6	-	-		1.7
	0.7				1.8
	0.8				1.9
	0.9				2.3
	0.95			2.2	
1			0.0		
Sm/La	0		1		1
	0.1		1.5		3.2
	0.2		4.0		4.6
	0.3		10.1		14.3
	0.4		14.0		19.8
	0.5		15.7		35.0
	0.6		27.6		66.4
	0.7		40.5		124.7
	0.8	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2-13/2}$	93.5	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/22}, ^6F_{1/2-9/2}$	201.6
	0.9		234.3		363.0
	0.92		262.4		409.2
	0.94		300.5		462.7
	0.96		373.6		529.7
	0.98	432.2	575.7		
	0.99	372.5	536.0		
0.995	445.4	576.1			
1		0.0		0.0	
Eu/La	0		1		
	0.1		1.3		
	0.2		1.1		
	0.3		1.3		
	0.4		1.1		
	0.5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-6}$	1.1	-	-
	0.6		1.1		
	0.7		1.1		
	0.8		1.0		
	0.9		0.9		
1		0.0			

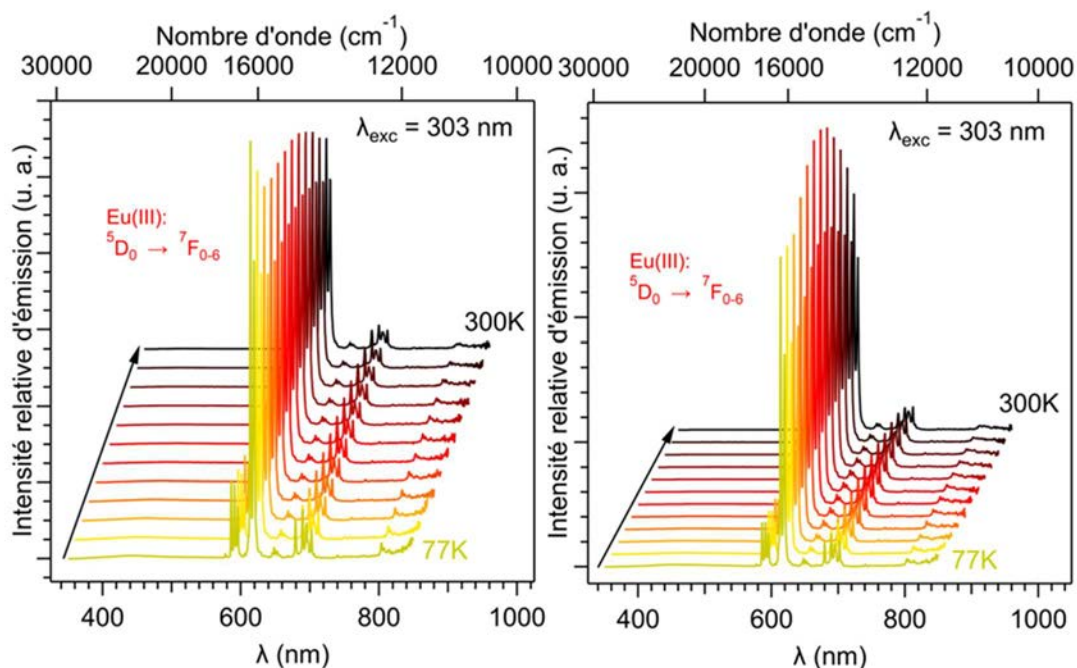


Figure A.16 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide dans le domaine du visible en fonction de la température (77 K - 300 K) des composés $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite).

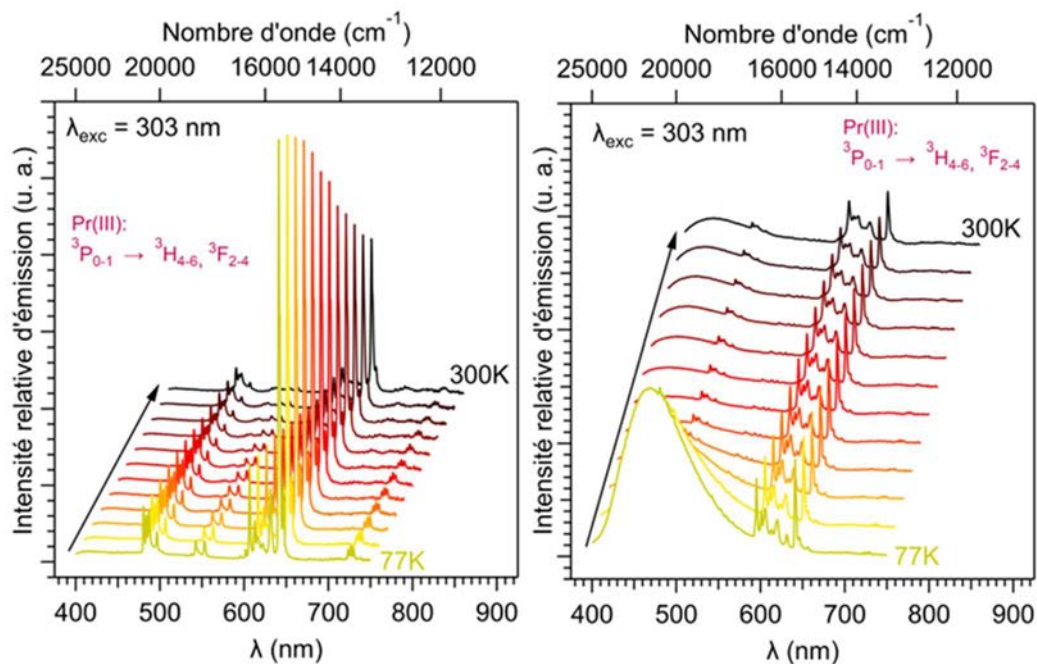


Figure A.17 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide dans le domaine du visible en fonction de la température (77 K - 300 K) des composés $[\text{Pr}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) $[\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite).

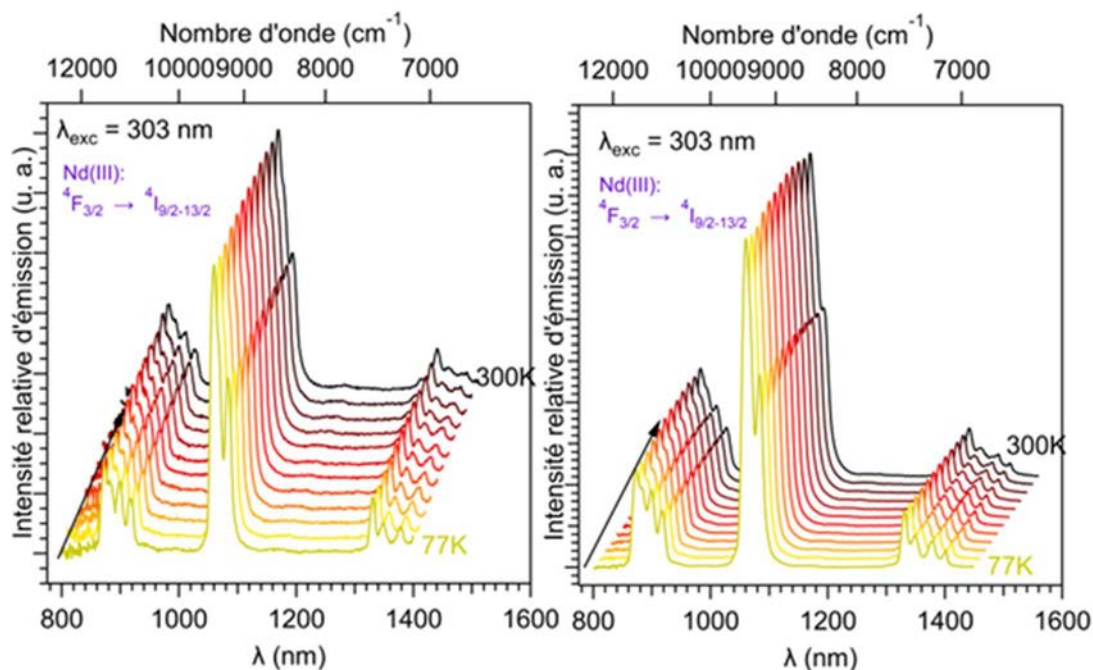


Figure A.18 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide dans le domaine du visible en fonction de la température (77 K - 300 K) des composés $[\text{Nd}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) $[\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite).

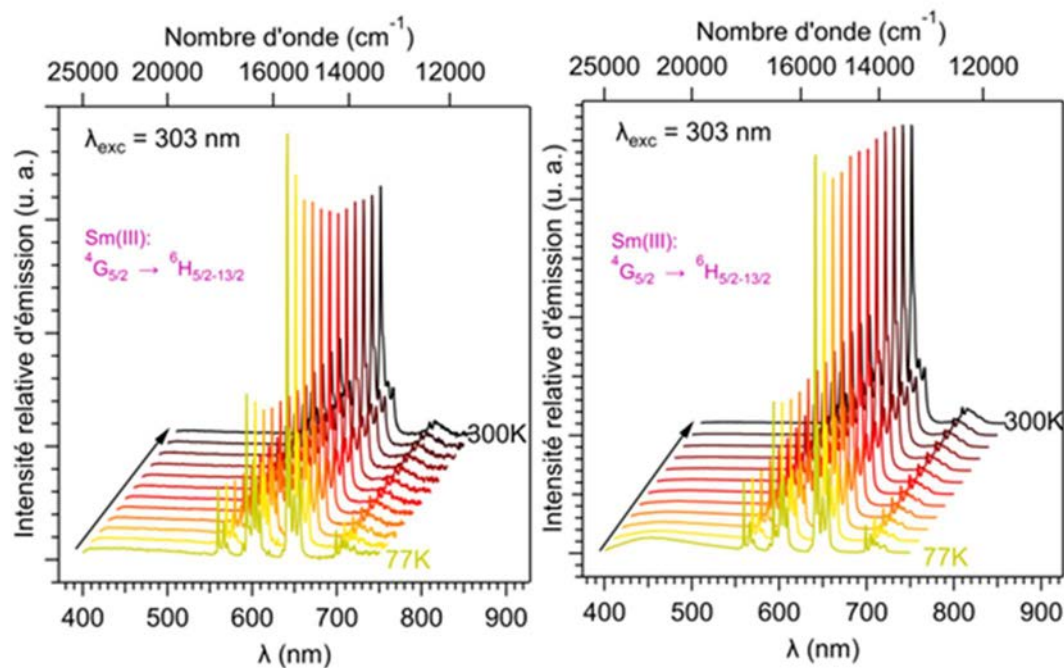


Figure A.19 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 303 \text{ nm}$) à l'état solide dans le domaine du visible en fonction de la température (77 K - 300 K) des composés $[\text{Sm}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à gauche) $[\text{Sm}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (à droite).

Tableau A.Q : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Pr}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0.25	0.60(1)	0.36(1)	-
0.5	0.64(1)	0.35(1)	-
0.75	0.65(1)	0.34(1)	0.6(1)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm^{-2} et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.R : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Nd}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0.25	0.66(1)	0.34(1)	-
0.5	0.66(1)	0.34(1)	-
0.75	0.66(1)	0.34(1)	0.2(1)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm^{-2} et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.S : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Sm}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0.25	0.60(1)	0.36(1)	2(1)
0.5	0.65(1)	0.35(1)	5(1)
0.75	0.66(1)	0.34(1)	17(2)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm^{-2} et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.T : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Pr}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m^{-2}) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0.25	0.66(1)	0.34(1)	4(1)
0.5	0.66(1)	0.34(1)	10(1)
0.75	0.66(1)	0.34(1)	21(2)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm^{-2} et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.U : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Nd}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0.25	0.67(1)	0.33(1)	7(1)
0.5	0.67(1)	0.33(1)	14(1)
0.75	0.66(1)	0.34(1)	24(2)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.V : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés $[\text{Sm}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0.25	0.64(1)	0.36(1)	18(2)
0.5	0.65(1)	0.35(1)	26(2)
0.75	0.66(1)	0.34(1)	31(3)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Annexe 7 : Etude de polymères de coordination hétéro-nucléaires par induction de phase

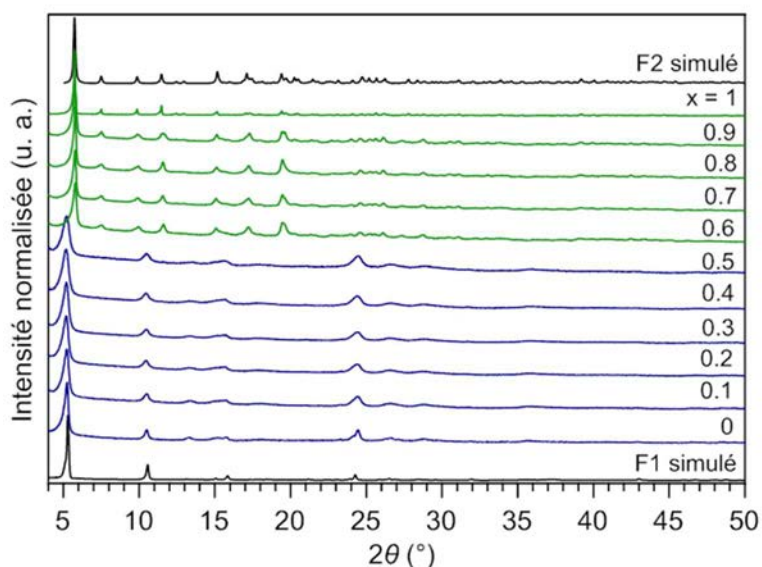


Figure A.20 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[Eu_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (F1) avec $x \leq 0.5$ et $[Eu_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (F2) avec $x > 0.5$.

Tableau A.W : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[Eu_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (F1) avec $x \leq 0.5$ et $[Eu_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (F2) avec $0.5 < x$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	Y (III)	Eu (III)	Y (III)	Eu (III)
0.1	10	90	10(2)	90(2)
0.2	20	80	21(2)	79(2)
0.3	30	70	32(2)	68(2)
0.4	40	60	43(2)	57(2)
0.5	50	50	50(2)	50(2)
0.6	60	40	58(2)	42(2)
0.7	70	30	72(2)	28(2)
0.8	80	20	81(2)	19(2)
0.9	90	10	91(2)	9(2)

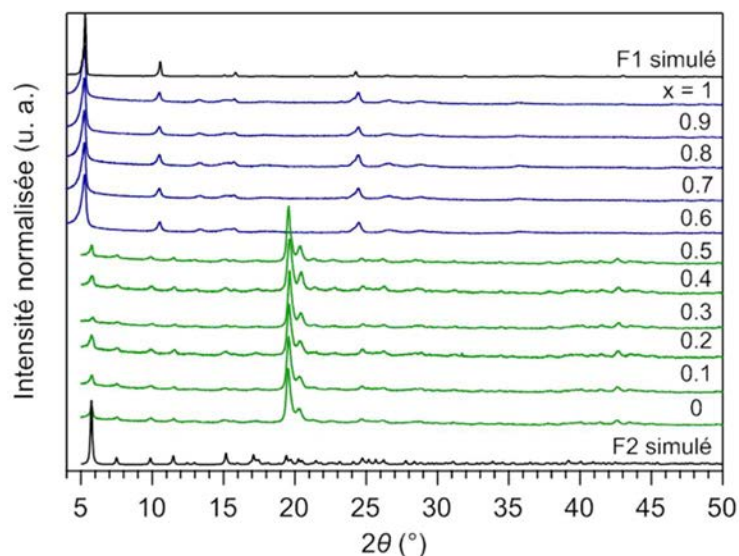


Figure A.21 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) avec $x > 0.5$ et $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) avec $x \leq 0.5$.

Tableau A.X : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) avec $x > 0.5$ et $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) avec $x \leq 0.5$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	Eu (III)	Tb (III)	Eu (III)	Tb (III)
0.1	10	90	14(2)	86(2)
0.2	20	80	26(2)	74(2)
0.3	30	70	35(2)	65(2)
0.4	40	60	42(2)	58(2)
0.5	50	50	54(2)	46(2)
0.6	60	40	62(2)	38(2)
0.7	70	30	71(2)	29(2)
0.8	80	20	79(2)	21(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)

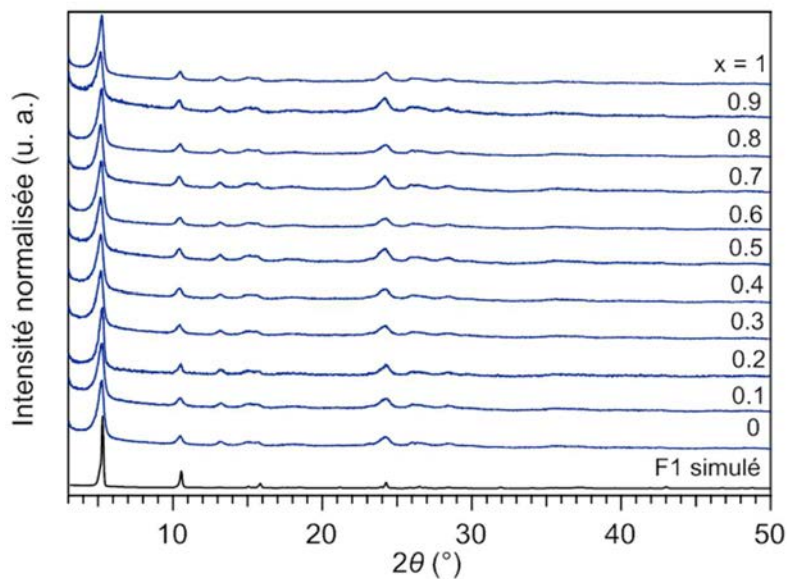


Figure A.22 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1) avec $0 \leq x \leq 1$ et diagrammes simulés du composé $[Eu_2(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1).

Tableau A.Y : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}La_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Tb (III)	La (III)	Eu (III)	Tb (III)
0	90	0	10	90(2)	-	10(2)
0.1	90	1	9	90(2)	1(2)	9(2)
0.2	90	2	8	89(2)	2(2)	8(2)
0.3	90	3	7	89(2)	3(2)	7(2)
0.4	90	4	6	90(2)	4(2)	6(2)
0.5	90	5	5	89(2)	5(2)	6(2)
0.6	90	6	4	90(2)	6(2)	4(2)
0.7	90	7	3	90(2)	7(2)	3(2)
0.8	90	8	2	90(2)	8(2)	2(2)
0.9	90	9	1	89(2)	10(2)	1(2)
1	90	10	0	90(2)	10(2)	-

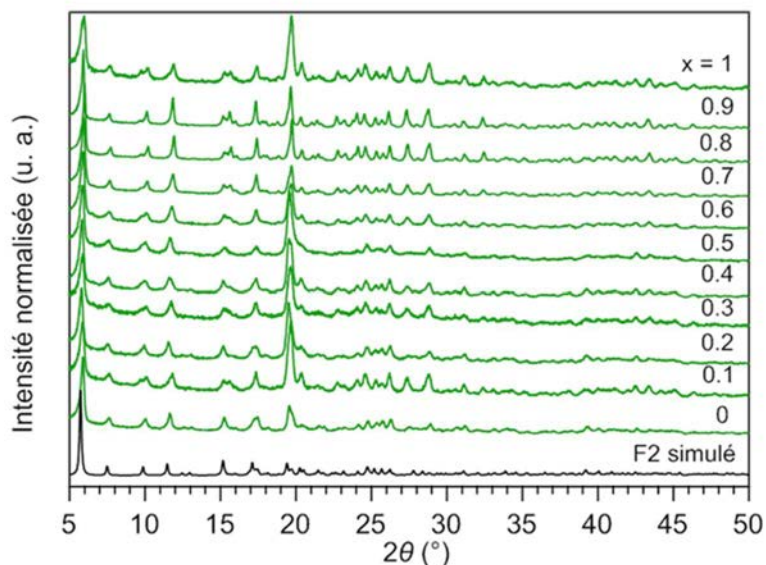


Figure A.23 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2) avec $0 \leq x \leq 1$ et diagrammes simulés du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2).

Tableau A.Z : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[Tb_{0.2-0.2x}Eu_{0.2x}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	Y (III)	Eu (III)	Tb (III)	Y (III)	Eu (III)	Tb (III)
0	90	0	10	90(2)	-	10(2)
0.1	90	1	9	89(2)	2(2)	9(2)
0.2	90	2	8	89(2)	2(2)	9(2)
0.3	90	3	7	89(2)	3(2)	8(2)
0.4	90	4	6	92(2)	4(2)	4(2)
0.5	90	5	5	89(2)	6(2)	5(2)
0.6	90	6	4	90(2)	6(2)	4(2)
0.7	90	7	3	90(2)	7(2)	3(2)
0.8	90	8	2	89(2)	9(2)	2(2)
0.9	90	9	1	89(2)	9(2)	2(2)
1	90	10	0	92(2)	8(2)	-

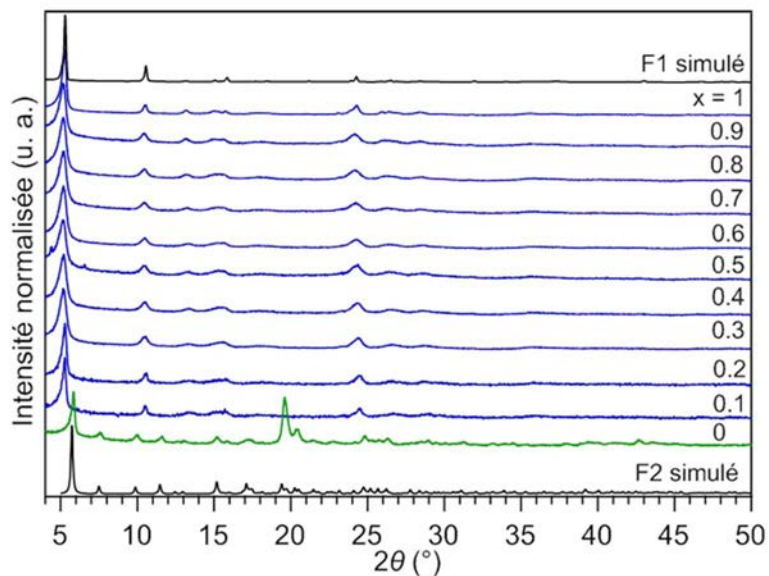


Figure A.24 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[Dy_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (F1) avec $0 < x \leq 1$ et $[Dy_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (F2).

Tableau A.AA : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[Dy_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_\infty$ (F1) avec $0 < x < 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Dy (III)	La (III)	Dy (III)
0.1	10	90	10(2)	90(2)
0.2	20	80	21(2)	79(2)
0.3	30	70	30(2)	70(2)
0.4	40	60	40(2)	60(2)
0.5	50	50	50(2)	70(2)
0.6	60	40	61(2)	39(2)
0.7	70	30	71(2)	29(2)
0.8	80	20	80(2)	20(2)
0.9	90	10	91(2)	9(2)

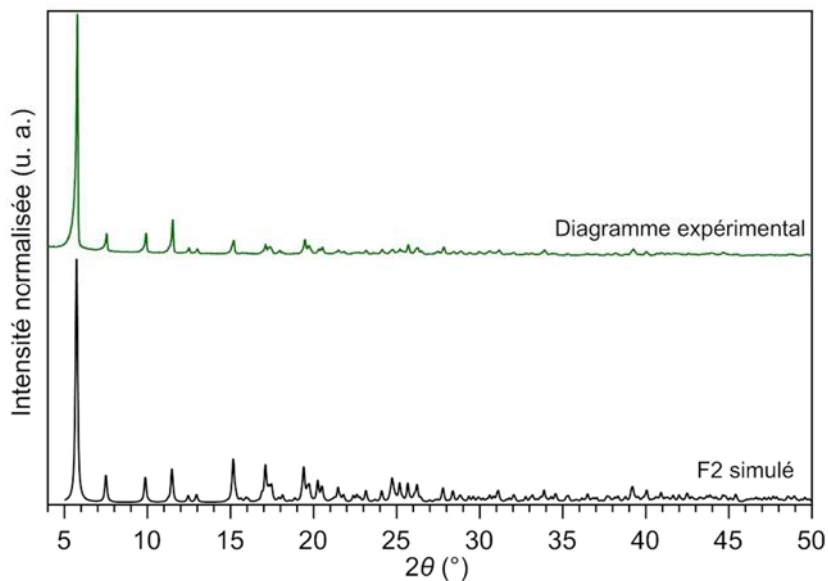


Figure A.25 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[Dy_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2) et diagrammes simulés du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2).

Tableau A.BB : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[Dy_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
Y (III)	Dy (III)	Y (III)	Dy (III)
90	10	90(2)	10(2)

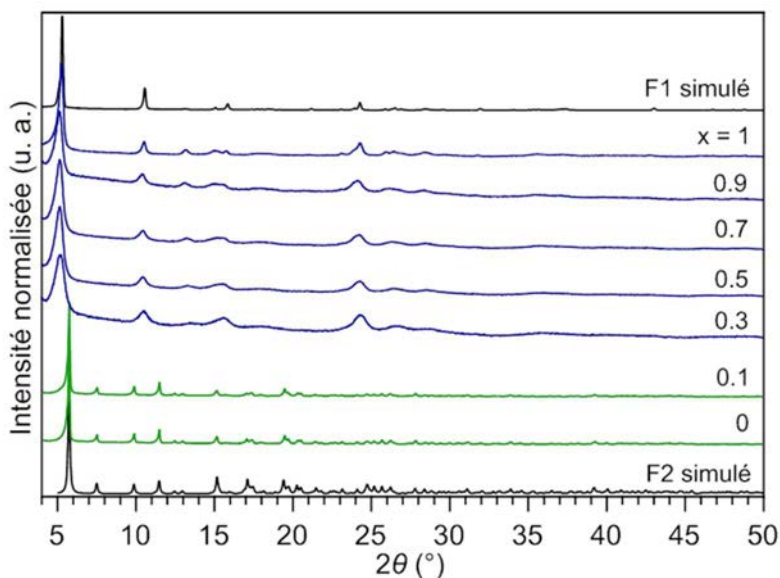


Figure A.26 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[Ho_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)]_{\infty}$ (F1) avec $x \geq 0.3$ et $[Ho_{2-2x}La_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2) avec $x < 0.3$.

Tableau A.CC : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Ho}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1) avec $0.3 \leq x < 1$ et $[\text{Ho}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F2) avec $0 < x < 0.3$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Ho (III)	La (III)	Ho (III)
0.1	10	90	11(2)	89(2)
0.3	30	70	30(2)	70(2)
0.5	50	50	48(2)	52(2)
0.7	70	30	70(2)	30(2)
0.9	90	10	89(2)	11(2)

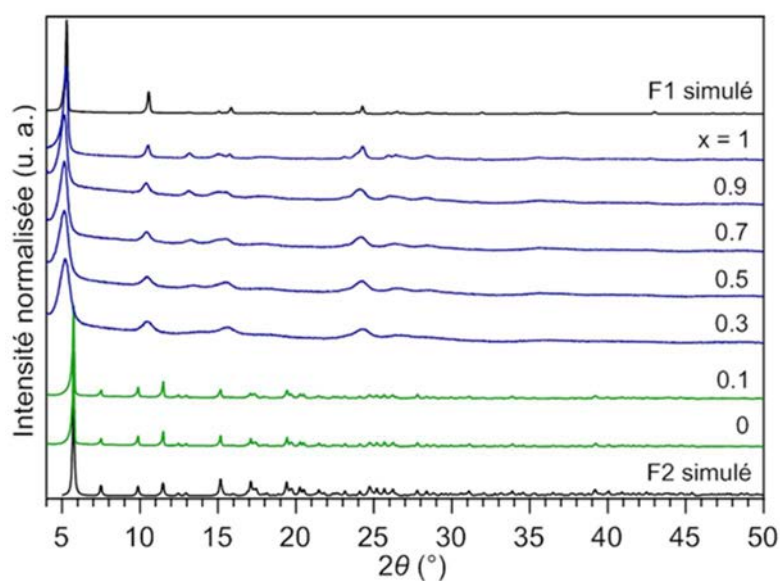


Figure A.27 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Er}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1) avec $x \geq 0.3$ et $[\text{Er}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F2) avec $x < 0.3$.

Tableau A.DD : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Er}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1) et avec $0.3 \leq x < 1$ $[\text{Er}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F2) avec $0 < x < 0.3$

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Er (III)	La (III)	Er (III)
0.1	10	90	12(2)	88(2)
0.3	30	70	69(2)	31(2)
0.5	50	50	56(2)	44(2)
0.7	70	30	30(2)	70(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)

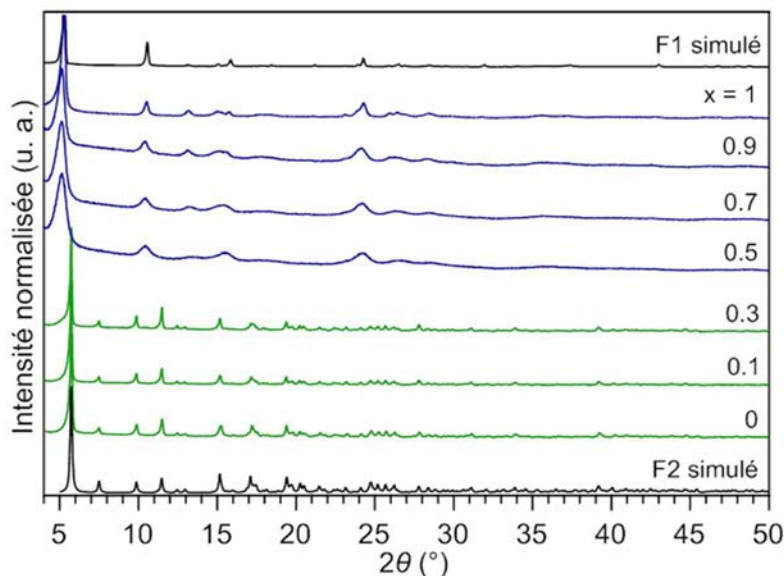


Figure A.28 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Tm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) avec $x \geq 0.5$ et $[\text{Tm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) avec $x < 0.5$.

Tableau A.EE : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Tm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) avec $0.5 \leq x < 1$ et $[\text{Tm}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) avec $0 < x < 0.5$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Tm (III)	La (III)	Tm (III)
0.1	10	90	11(2)	89(2)
0.3	30	70	44(2)	66(2)
0.5	50	50	53(2)	47(2)
0.7	70	30	71(2)	29(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)

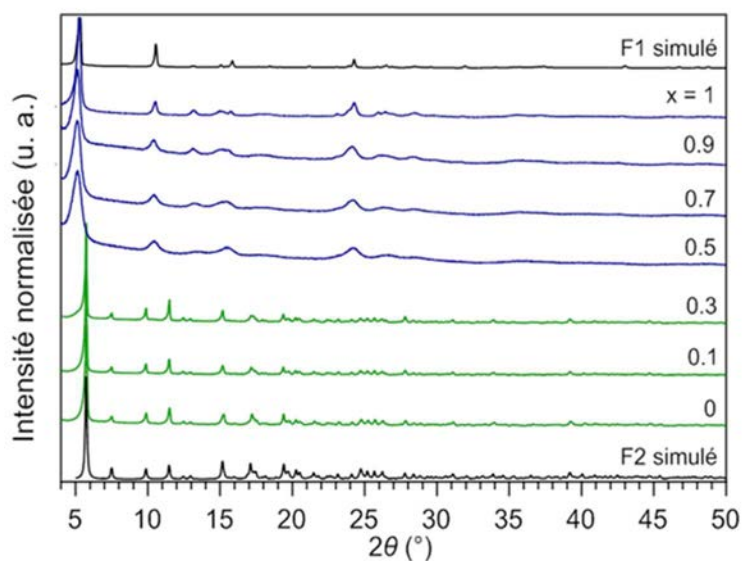


Figure A.29 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Yb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) avec $x \geq 0.5$ et $[\text{Yb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (F2) avec $x < 0.5$.

Tableau A.FF : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Yb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1) avec $0.5 \leq x < 1$ et $[\text{Yb}_{2-2x}\text{La}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F2) avec $0 < x < 0.5$.

x	Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
	La (III)	Yb (III)	La (III)	Yb (III)
0.1	10	90	10(2)	90(2)
0.3	30	70	31(2)	69(2)
0.5	50	50	48(2)	52(2)
0.7	70	30	72(2)	28(2)
0.9	90	10	90(2)	10(2)

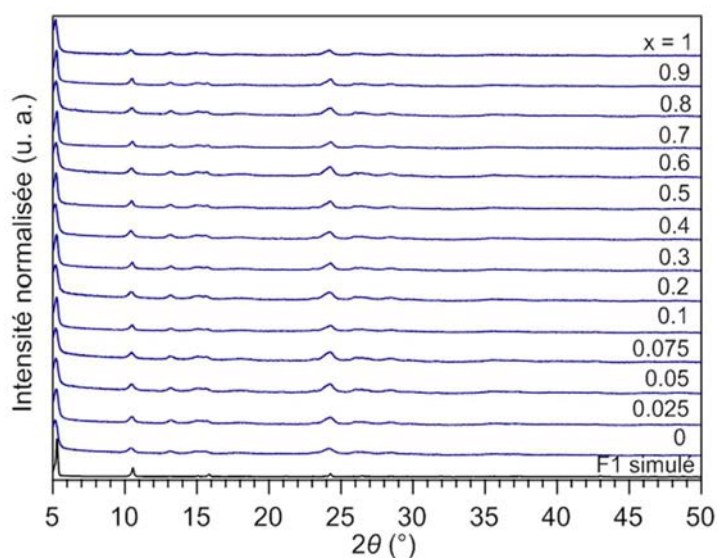


Figure A.30 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre de la série de composés $[\text{Dy}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ (F1) et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1).

Tableau A.GG : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Dy}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Dy (III)	La (III)	Eu (III)	Dy (III)
0	90	-	10	91(2)	-	9(2)
0.025	90	0.25	9.75	91(2)	0.2(15)	8.8(30)
0.05	90	0.5	9.5	91(2)	0.9(15)	8.1(10)
0.075	90	0.75	9.25	91(2)	0.9(15)	8.1(20)
0.1	90	1	9	91(2)	1(2)	8(2)
0.2	90	2	8	89(2)	2(2)	9(2)
0.3	90	3	7	91(2)	2(2)	7(2)
0.4	90	4	6	92(2)	2(2)	6(2)
0.5	90	5	5	89(2)	5(2)	6(2)
0.6	90	6	4	91(2)	6(2)	3(2)
0.7	90	7	3	88(2)	8(2)	4(2)
0.8	90	8	2	92(2)	7(2)	2(2)
0.9	90	9	1	89(2)	10(2)	1(2)
1	90	10	-	90(2)	10(1)	-

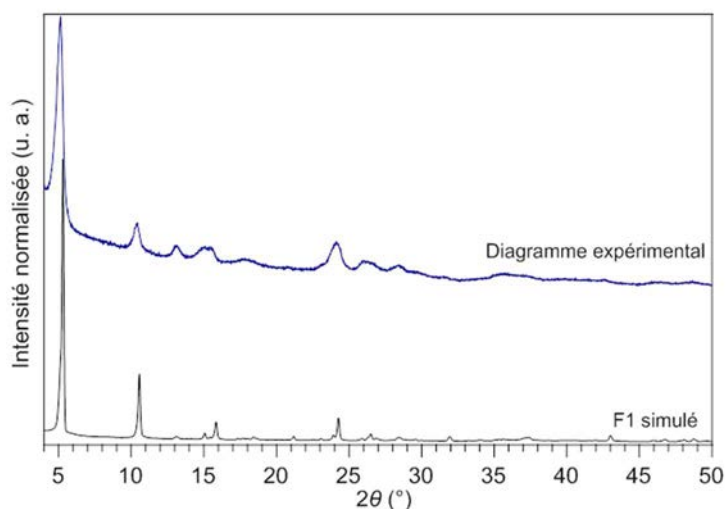


Figure A.31 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre du composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1) et diagramme simulé du composé $[\text{Eu}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1).

Tableau A.HH : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (F1).

Teneurs relatives attendues (%)					Teneurs relatives expérimentales (%)				
La (III)	Sm (III)	Eu (III)	Tb (III)	Dy (III)	La (III)	Sm (III)	Eu (III)	Tb (III)	Dy (III)
90	3.5	1	2	3.5	90.2(5)	4.0(5)	0.7(5)	1.3(5)	3.8(5)

Tableau A.II : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés Eu/Y avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0	0.66(1)	0.34(1)	53(5)
0.1	0.66(1)	0.34(1)	55(5)
0.2	0.66(1)	0.34(1)	54(5)
0.3	0.66(1)	0.34(1)	58(6)
0.4	0.66(1)	0.34(1)	59(6)
0.5	0.66(1)	0.34(1)	59(6)
0.6	0.66(1)	0.34(1)	9(1)
0.7	0.66(1)	0.34(1)	10(1)
0.8	0.66(1)	0.34(1)	12(1)
0.9	0.66(1)	0.34(1)	15(2)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.JJ : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés La/Tb avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	CIE (x, y) ^a		
	x	y	
0	0.33(1)	0.62(1)	96(9)
0.1	0.33(1)	0.62(1)	233(23)
0.2	0.33(1)	0.62(1)	210(21)
0.3	0.33(1)	0.62(1)	220(22)
0.4	0.33(1)	0.62(1)	219(22)
0.5	0.33(1)	0.62(1)	218(22)
0.6	0.33(1)	0.62(1)	216(22)
0.7	0.33(1)	0.62(1)	206(20)
0.8	0.33(1)	0.62(1)	209(21)
0.9	0.33(1)	0.62(1)	225(22)

^a : $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$, ^b : flux lumineux de $0.75(2) \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$.

Tableau A.KK : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés Eu/Tb avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0	0.33(1)	0.62(1)	94(9)
0.1	0.52(1)	0.46(1)	31(3)
0.2	0.65(1)	0.35(1)	20(2)
0.3	0.66(1)	0.34(1)	18(2)
0.4	0.66(1)	0.34(1)	16(2)
0.5	0.66(1)	0.34(1)	16(2)
0.6	0.66(1)	0.34(1)	59(6)
0.7	0.66(1)	0.34(1)	60(6)
0.8	0.66(1)	0.34(1)	58(6)
0.9	0.66(1)	0.34(1)	55(5)
1	0.66(1)	0.34(1)	53(5)

^a : $\lambda_{exc} = 303$ nm, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{exc} = 312$ nm.

Tableau A.LL : Rendements quantiques et temps de vie des composés de la série La/Eu/Tb.

x	Tb ³⁺		Eu ³⁺	
	$Q_{Tb^{3+}}^{lig}$ (%)	τ_{obs} (ms)	$Q_{Eu^{3+}}^{lig}$ (%)	τ_{obs} (ms)
0	78(3)	1.96(2)	-	-
0.1	54.4(5)	1.83(1)	22.8(3)	1.87(1)
0.2	35.9(4)	1.78(2)	25.4(1)	1.88(1)
0.3	27.0(2)	1.69(1)	26.7(1)	1.81(1)
0.4	15.4(4)	1.66(2)	28.5(6)	1.78(1)
0.5	10.9(1)	1.58(2)	30.3(6)	1.72(1)
0.6	7.5(1)	1.56(3)	29.5(4)	1.72(1)
0.7	4.9(1)	1.54(1)	30.0(3)	1.68(1)
0.8	3.1(1)	1.53(2)	29.5(4)	1.70(1)
0.9	1.4(4)	1.50(3)	30.1(3)	1.69(1)
1	-	-	36.8(5)	1.52(1)

Tableau A.MM : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés La/Eu/Tb (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0	0.33(1)	0.62(1)	196(20)
0.1	0.36(1)	0.59(1)	132(13)
0.2	0.40(1)	0.55(1)	120(12)
0.3	0.45(1)	0.51(1)	91(9)
0.4	0.49(1)	0.48(1)	74(7)
0.5	0.53(1)	0.45(1)	63(6)
0.6	0.57(1)	0.41(1)	51(5)
0.7	0.60(1)	0.39(1)	46(5)
0.8	0.63(1)	0.37(1)	40(4)
0.9	0.64(1)	0.35(1)	39(4)
1	0.66(1)	0.34(1)	33(3)

^a : $\lambda_{exc} = 303$ nm, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{exc} = 312$ nm.

Tableau A.NN : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés Y/Eu/Tb (F2) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0	0.33(1)	0.60(1)	128(13)
0.1	0.35(1)	0.58(1)	107(11)
0.2	0.37(1)	0.57(1)	89(9)
0.3	0.39(1)	0.55(1)	72(7)
0.4	0.42(1)	0.53(1)	60(6)
0.5	0.44(1)	0.51(1)	49(5)
0.6	0.48(1)	0.49(1)	37(4)
0.7	0.51(1)	0.45(1)	31(3)
0.8	0.56(1)	0.42(1)	25(3)
0.9	0.60(1)	0.39(1)	18(2)
1	0.66(1)	0.34(1)	12(1)

^a : $\lambda_{exc} = 303$ nm, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{exc} = 312$ nm.

Tableau A.OO : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés La/Dy (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0	0.43(1)	0.46(1)	0.4(1)
0.1	0.43(1)	0.46(1)	0.6(1)
0.2	0.43(1)	0.46(1)	1.0(1)
0.3	0.43(1)	0.46(1)	1.1(1)
0.4	0.43(1)	0.46(1)	1.9(2)
0.5	0.43(1)	0.46(1)	3.8(3)
0.6	0.43(1)	0.46(1)	5.7(5)
0.7	0.43(1)	0.46(1)	9.6(9)
0.8	0.43(1)	0.46(1)	16(1)
0.9	0.43(1)	0.46(1)	39(4)

^a : $\lambda_{exc} = 303$ nm, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{exc} = 312$ nm.

Tableau A.PP : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances du composé Y/Dy (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0	0.43(1)	0.46(1)	3.1(3)

^a : $\lambda_{exc} = 303$ nm, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{exc} = 312$ nm.

Tableau A.QQ : Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) et luminances de la série de composés La/Dy/Eu (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Coordonnées colorimétriques CIE (x, y) ^a		Luminance (Cd.m ⁻²) ^b
	x	y	
0	0.44(1)	0.47(1)	41(4)
0.025	0.45(1)	0.46(1)	30(3)
0.05	0.47(1)	0.45(1)	31(3)
0.	0.48(1)	0.44(1)	29(3)
0.1	0.51(1)	0.43(1)	30(3)
0.2	0.54(1)	0.41(1)	27(3)
0.3	0.58(1)	0.38(1)	30(3)
0.4	0.59(1)	0.38(1)	26(3)
0.5	0.62(1)	0.38(1)	28(3)
0.6	0.63(1)	0.36(1)	29(3)
0.7	0.64(1)	0.36(1)	31(3)
0.8	0.64(1)	0.35(1)	28(3)
0.9	0.65(1)	0.34(1)	32(3)
1	0.66(1)	0.34(1)	43(3)

^a : $\lambda_{exc} = 303$ nm, ^b : flux lumineux de 0.75(2) mW.cm⁻² et $\lambda_{exc} = 312$ nm.

Annexe 8 : Influence des conditions de synthèse sur les composés homo-nucléaires à base de (dcpa)²⁻

Tableau A.RR : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour les composés à base de terres rares les plus légères (avec TR = La-Gd excepté Pm).

Conditions expérimentales			
TR	V _{tot} (mL)	T (°C)	t _{réaction} (h)
Sm	10	TA	72
Sm	20	TA	72
Sm	30	TA	72
Sm	40	TA	72
Sm	50	TA	72
Sm	100	TA	72
Sm	10	10	72
Sm	10	15	72
Sm	10	25	72
Sm	10	40	72
Sm	10	55	72
Sm	10	70	72
Sm	10	90	72
Sm	10	TA	0.5
Sm	10	TA	2
Sm	10	TA	6
Sm	10	TA	16
Sm	10	TA	24
Sm	10	TA	48
Sm	10	TA	72
La	10	TA	0.5
Ce	10	TA	0.5
Pr	10	TA	0.5
Nd	10	TA	0.5
Eu	10	TA	0.5
Gd	10	TA	0.5

TA : température ambiante (température comprise entre 18 et 25°C)

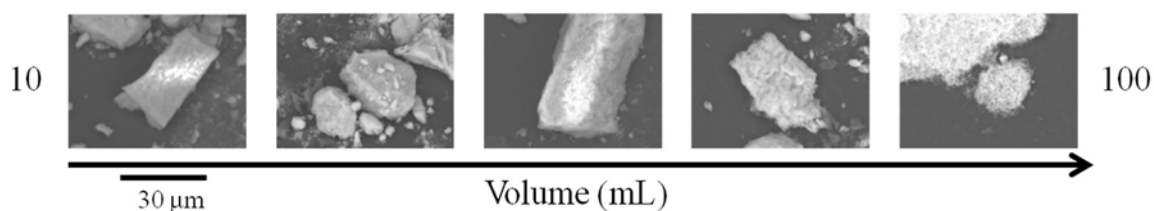


Figure A.32 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de Sm³⁺ par variation du volume total (entre 10 mL et 100 mL).

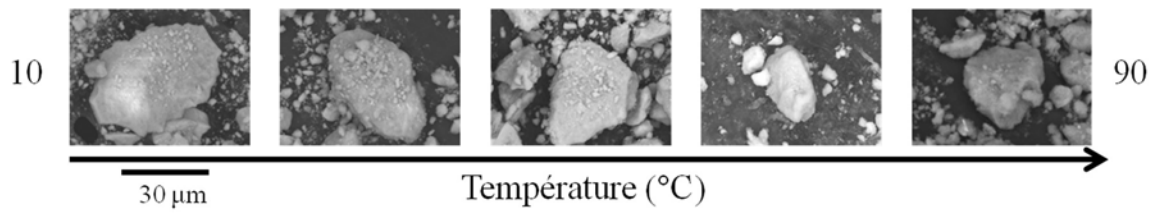


Figure A.33 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de Sm^{3+} par variation de la température la réaction (entre 10 et 90°C).

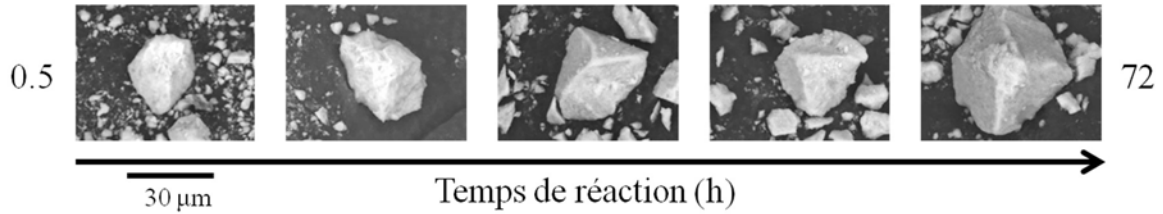


Figure A.34 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de Sm^{3+} par variation du temps de réaction (entre 0.5 et 72 heures).

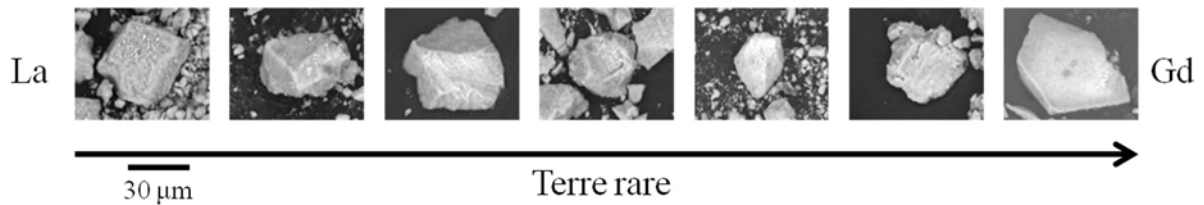


Figure A.35 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de des ions TR^{3+} les plus légères (La-Gd).

Tableau A.55 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des composés à base de terres rares les plus lourdes (avec TR = Tb-Lu plus Y).

Conditions expérimentales			
TR	V _{tot} (mL)	T (°C)	t _{réaction} (h)
Y	10	TA	72
Y	20	TA	72
Y	30	TA	72
Y	40	TA	72
Y	50	TA	72
Y	100	TA	72
Y	30	10	72
Y	30	15	72
Y	30	25	72
Y	30	40	72
Y	30	55	72
Y	30	70	72
Y	30	TA	0.5
Y	30	TA	2
Y	30	TA	6
Y	30	TA	12
Y	30	TA	16
Y	30	TA	24
Y	30	TA	48
Y	30	TA	72
Tb	30	TA	16
Dy	30	TA	16
Ho	30	TA	16
Er	30	TA	16
Tm	30	TA	16
Yb	30	TA	16
Lu	30	TA	16

TA : température ambiante (comprise entre 18 et 25°C)

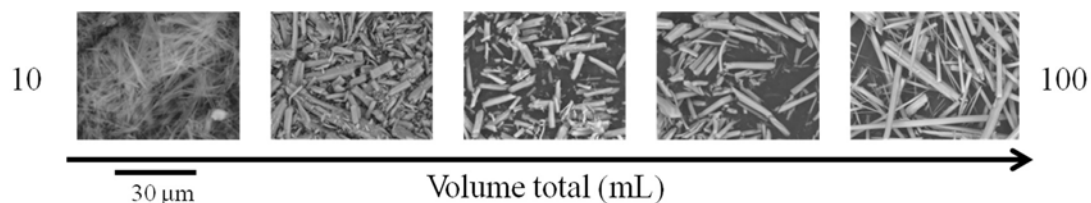


Figure A.36 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de Y^{3+} par variation du volume total (entre 10 mL et 100 mL).

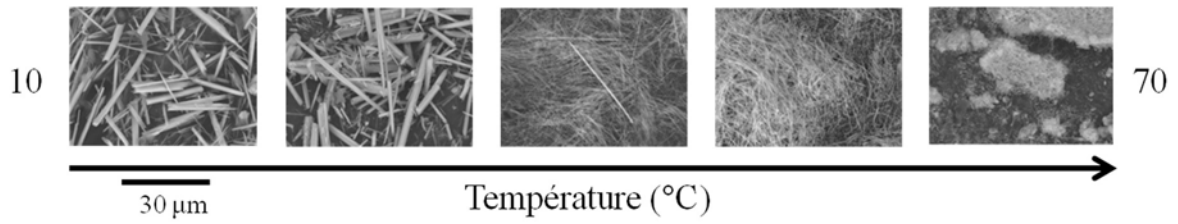


Figure A.37 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de Y^{3+} par variation de la température la réaction (entre 10 et 70°C).

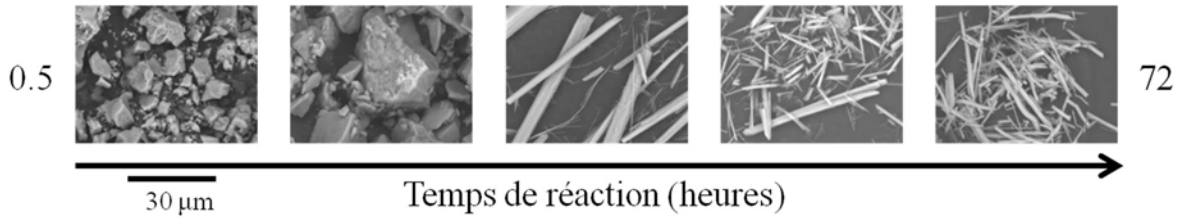


Figure A.38 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de Y^{3+} par variation du temps de réaction (entre 0.5 et 72 heures).



Figure A.39 : Photographies au microscope électronique à balayage des composés à base de des ions TR^{3+} les plus lourdes (Tb-Lu + Y).

Annexe 9 : Stabilité thermique de la famille structurale F2

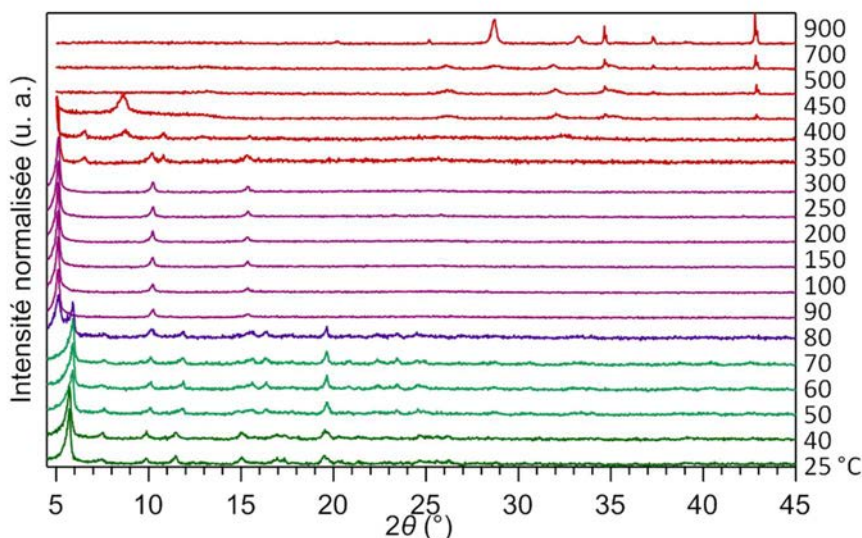


Figure A.40 : Thermodiffractogrammes du composé $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2).

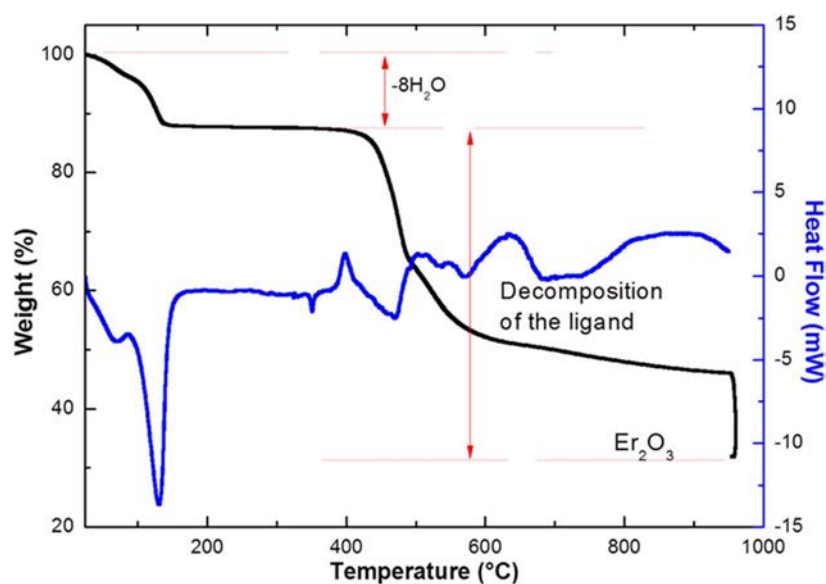


Figure A.41 : ATG/DSC du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (F2) entre la température ambiante et 950°C sous atmosphère de N_2 . Selon la référence 17.

La stabilité thermique de la famille structurale **F2** a été étudiée par TDXD et analyse ATG/DSC. La Figure A.40 montre que la structure cristalline correspondant à **F2** est stable jusqu'à 50°C. Entre 50 et 70°C, un décalage des pics vers les grands angles est observé en raison de la perte des trois molécules d'eau de cristallisation, ce qui suggère que le squelette de la structure est conservé mais que la maille change légèrement. De 100 à 300°C, les thermodiffractogrammes présentent une nouvelle structure cristalline en raison de la perte des molécules d'eau de coordination. Il est intéressant de noter que la phase anhydre $[Tb_{0.2}Y_{1.8}(dcpa)_3]_{\infty}$ présente des propriétés de luminescence intéressantes. Le ligand commence à se décomposer à partir de 350°C.

Annexe 10 : Contrôle de la cristallisation des composés avec un mélange de deux terres rares

Tableau A.TT : Tableau récapitulatif des synthèses réalisées pour les composés à base d'un mélange de deux terres rares.

TR(1) _{2x} TR(2) _{2-2x}	Famille structurale
La _{0.6} Tb _{1.4}	F1
La _{0.4} Tb _{1.6}	F1
La _{0.2} Tb _{1.8}	F1
La _{0.6} Dy _{1.4}	F1
La _{0.4} Dy _{1.6}	F1+F2
La _{0.2} Dy _{1.8}	F1+F2
La _{0.6} Y _{1.4}	F1+F2
La _{0.4} Y _{1.6}	F1+F2
La _{0.2} Y _{1.8}	F1+F2
La ₁ Ho ₁	F1
La _{0.8} Ho _{1.2}	F1+F2
La _{0.6} Ho _{1.4}	F1+F2
La _{0.4} Ho _{1.6}	F1+F2
La _{0.2} Ho _{1.8}	F1+F2
La ₁ Er ₁	F1
La _{0.8} Er _{1.2}	F1+F2
La _{0.6} Er _{1.4}	F1+F2
La _{0.4} Er _{1.6}	F2
La ₁ Tm ₁	F1+F2
La _{0.8} Tm _{1.2}	F1+F2
La _{0.6} Tm _{1.4}	F1+F2
La ₁ Yb ₁	F1+F2
La _{0.6} Yb _{1.4}	F1+F2
La _{1.2} Lu _{0.8}	F1
La ₁ Lu ₁	F1+F2
La _{0.8} Lu _{1.2}	F1+F2
Pr _{0.2} Tb _{1.8}	F1+F2
Pr _{0.6} Dy _{1.4}	F1+F2
Pr _{0.2} Dy _{1.8}	F1+F2
Pr _{0.8} Y _{1.2}	F1
Pr _{0.6} Y _{1.4}	F1+F2
Pr _{0.2} Y _{1.8}	F1+F2
Pr ₁ Ho ₁	F1+F2
Pr _{0.8} Ho _{1.2}	F1+F2
Pr _{0.6} Ho _{1.4}	F1+F2
Pr _{0.2} Ho _{1.8}	F2
Pr ₁ Er ₁	F1+F2
Pr _{0.8} Er _{1.2}	F1+F2
Pr _{0.6} Er _{1.4}	F1+F2
Pr ₁ Tm ₁	F1+F2
Pr _{0.6} Tm _{1.4}	F2
Pr ₁ Yb ₁	F1+F2

Tableau A.TT : Tableau récapitulatif des synthèses réalisées pour les composés à base d'un mélange de deux terres rares.

TR(1) _{2x} TR(2) _{2-2x}	Famille structurale
Pr _{0.8} Yb _{1.2}	F1+F2
Pr _{1.2} Lu _{0.8}	F1
Pr ₁ Lu ₁	F1+F2
Pr _{0.8} Lu _{1.2}	F1+F2
Nd _{0.4} Tb _{1.6}	F1
Nd _{0.2} Tb _{1.8}	F1+F2
Nd _{0.8} Dy _{1.2}	F1+F2
Nd _{0.6} Dy _{1.4}	F1+F2
Nd _{0.2} Dy _{1.8}	F2
Nd _{0.8} Y _{1.2}	F1+F2
Nd _{0.6} Y _{1.4}	F1+F2
Nd _{0.2} Y _{1.8}	F2
Nd ₁ Ho ₁	F1
Nd _{0.8} Ho _{1.2}	F1+F2
Nd _{0.6} Ho _{1.4}	F1+F2
Nd _{0.4} Ho _{1.6}	F1+F2
Nd ₁ Er ₁	F1+F2
Nd _{0.8} Er _{1.2}	F1+F2
Nd _{0.6} Er _{1.4}	F1+F2
Nd _{1.2} Tm _{0.8}	F1
Nd ₁ Tm ₁	F1+F2
Nd _{0.8} Tm _{1.2}	F1+F2
Nd _{1.2} Yb _{0.8}	F1
Nd ₁ Yb ₁	F1+F2
Nd _{0.8} Yb _{1.2}	F1+F2
Nd _{1.2} Lu _{0.8}	F1
Nd ₁ Lu ₁	F1+F2
Nd _{0.8} Lu _{1.2}	F1+F2
Sm _{0.8} Tb _{1.2}	F1+F2
Sm _{0.4} Tb _{1.6}	F1+F2
Sm _{0.2} Tb _{1.8}	F1+F2
Sm _{0.8} Dy _{1.2}	F1+F2
Sm _{0.4} Dy _{1.6}	F2
Sm _{1.2} Y _{0.8}	F1
Sm ₁ Y ₁	F1+F2
Sm _{0.6} Y _{1.4}	F1+F2
Sm ₁ Ho ₁	F1+F2
Sm _{0.8} Ho _{1.2}	F1+F2
Sm _{0.6} Ho _{1.4}	F1+F2
Sm _{0.4} Ho _{1.6}	F2
Sm ₁ Er ₁	F1
Sm _{0.8} Er _{1.2}	F1+F2
Sm _{0.6} Er _{1.4}	F1+F2
Sm _{0.4} Er _{1.6}	F2
Sm _{1.2} Tm _{0.8}	F1+F2
Sm ₁ Tm ₁	F1+F2

Tableau A.TT : Tableau récapitulatif des synthèses réalisées pour les composés à base d'un mélange de deux terres rares.

TR(1) _{2x} TR(2) _{2-2x}	Famille structurale
Sm _{0.8} Tm _{1.2}	F2
Sm ₁ Yb ₁	F1+F2
Sm _{1.4} Lu _{0.6}	F1
Sm _{1.2} Lu _{0.8}	F1+F2
Sm ₁ Lu ₁	F1+F2
Eu ₁ Tb ₁	F1
Eu _{0.8} Tb _{1.2}	F2
Eu _{1.2} Dy _{0.8}	F1
Eu ₁ Dy ₁	F1
Eu _{1.4} Y _{0.6}	F1
Eu _{1.2} Y _{0.8}	F1+F2
Eu ₁ Y ₁	F1+F2
Eu _{1.2} Ho _{0.8}	F2
Eu ₁ Ho ₁	F2
Eu _{1.2} Er _{0.8}	F2
Eu _{1.2} Yb _{0.4}	F1
Eu _{1.8} Lu _{0.2}	F1
Eu _{1.6} Lu _{0.4}	F1
Eu _{1.4} Lu _{0.6}	F1
Gd _{1.8} Dy _{0.2}	F2
Gd _{1.8} Tb _{0.2}	F2
Gd _{1.8} Y _{0.2}	F2
Gd _{1.8} Ho _{0.2}	F2
Gd _{1.8} Er _{0.2}	F2

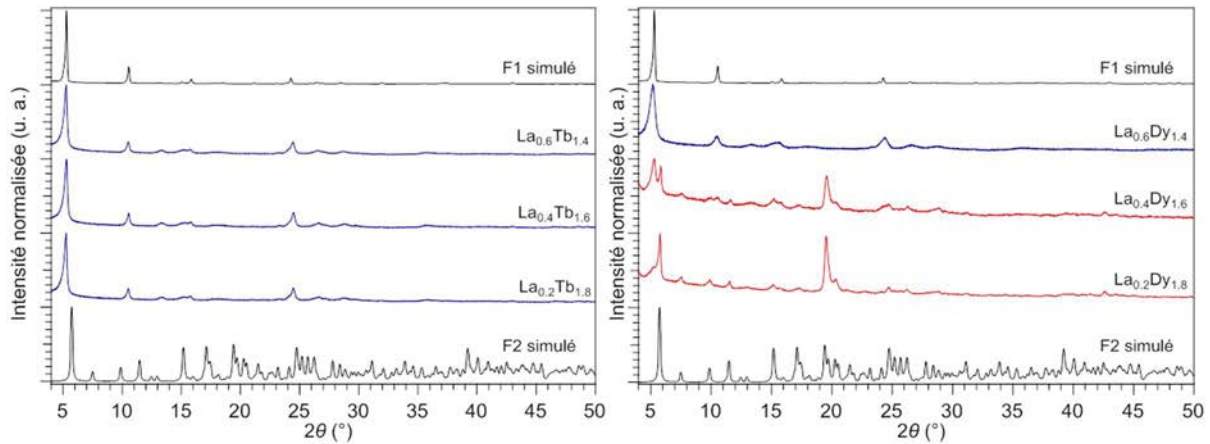


Figure A.42 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries La/Tb (à gauche) et La/Dy (à droite).

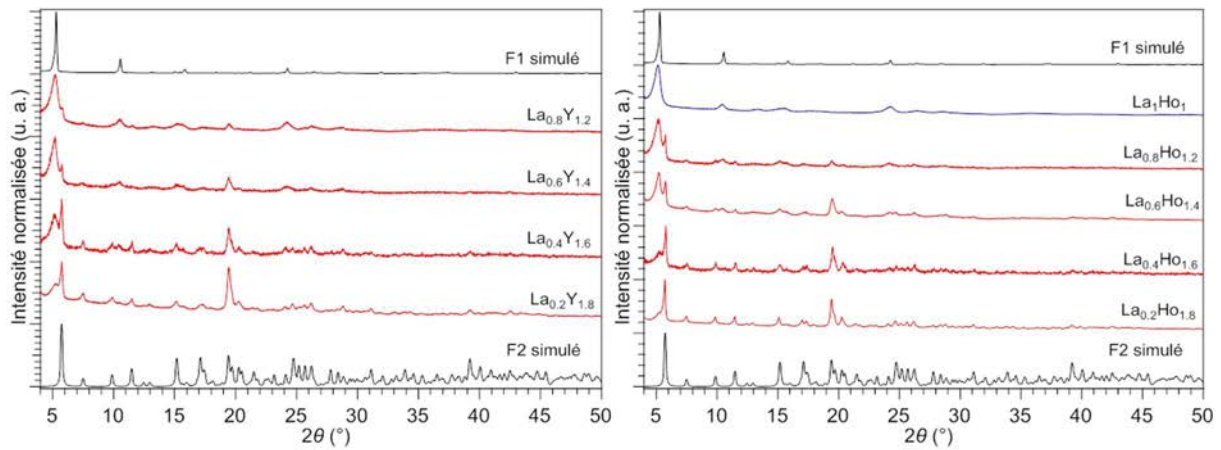


Figure A.43 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries La/Y (à gauche) et La/Ho (à droite).

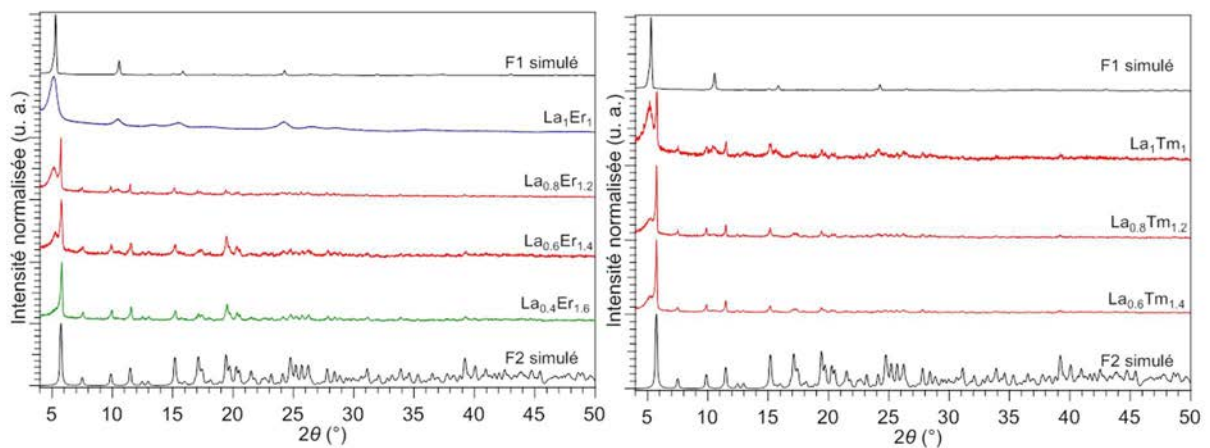


Figure A.44 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries La/Er (à gauche) et La/Tm (à droite).

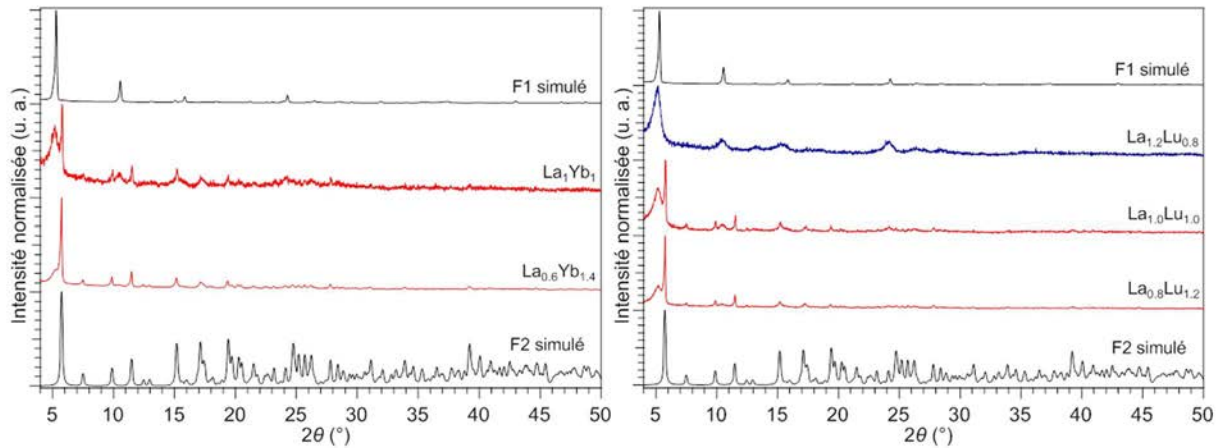


Figure A.45 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries La/Yb (à gauche) et La/Lu (à droite).

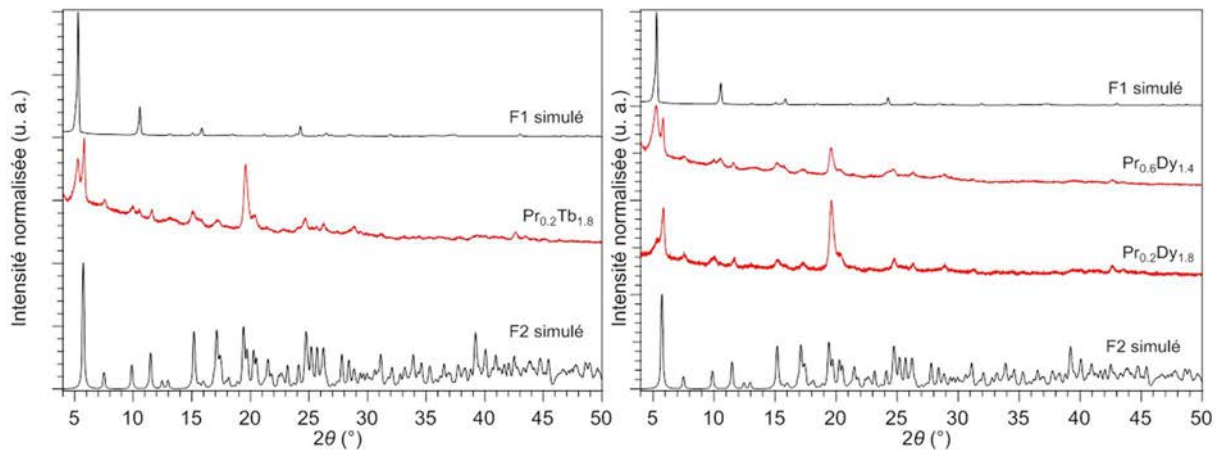


Figure A.46 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Pr/Tb (à gauche) et Pr/Dy (à droite).

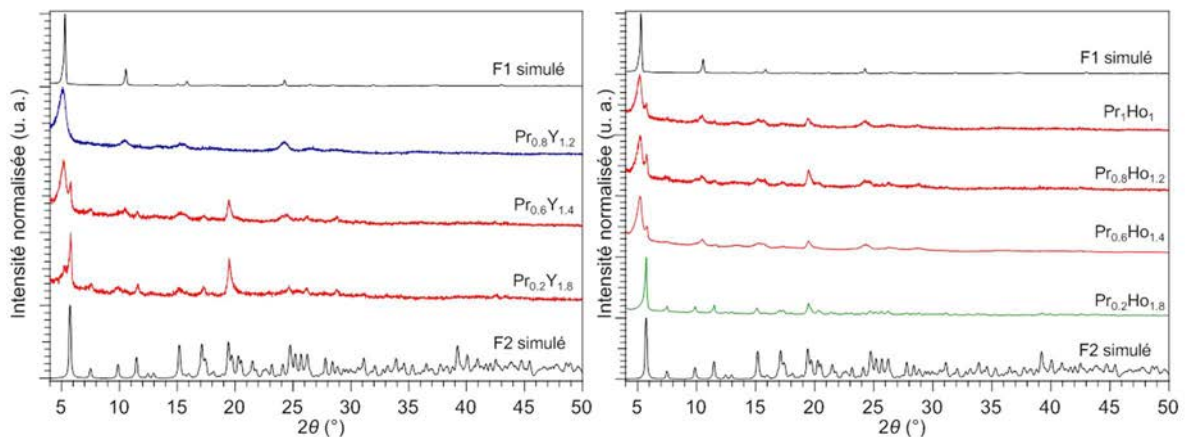


Figure A.47 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Pr/Y (à gauche) et Pr/Ho (à droite).

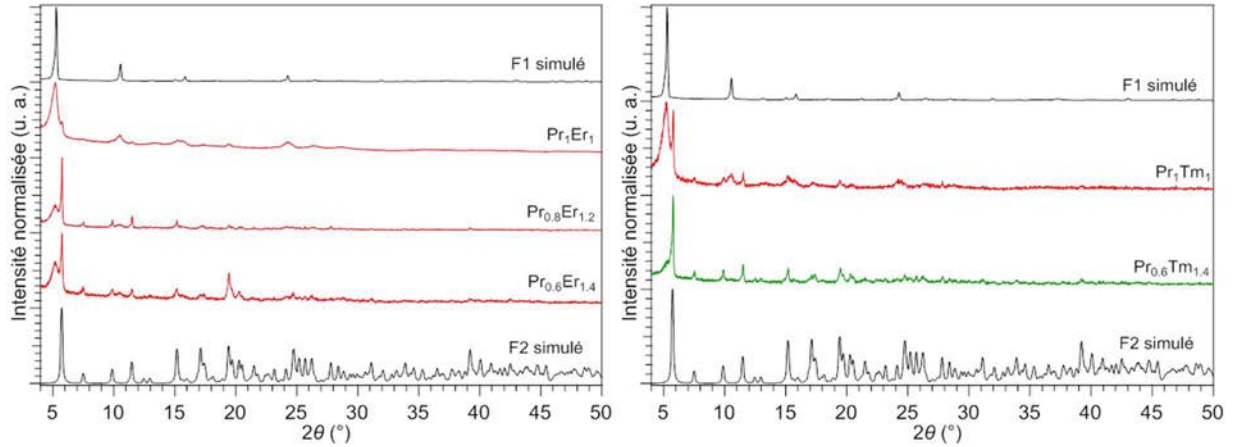


Figure A.48 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Pr/Er (à gauche) et Pr/Tm (à droite).

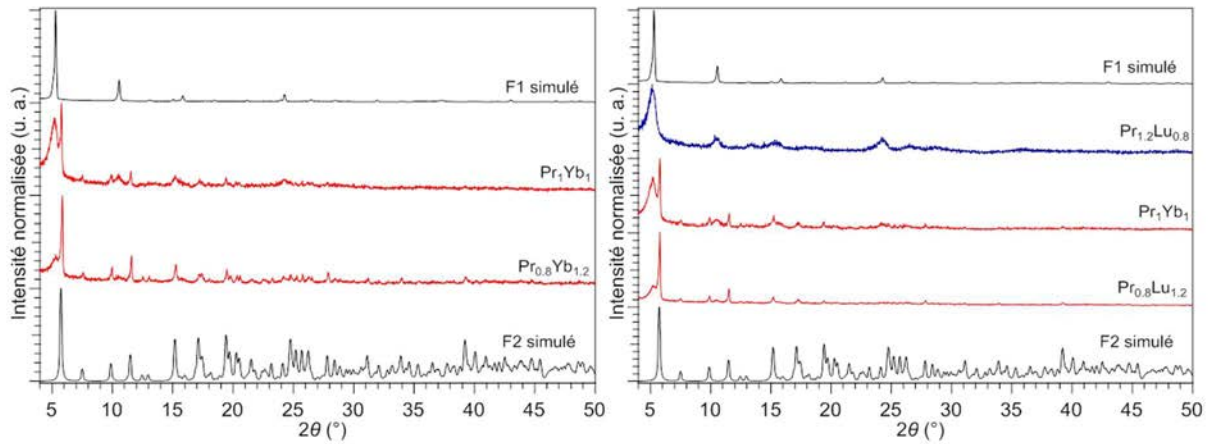


Figure A.49 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Pr/Yb (à gauche) et Pr/Lu (à droite).

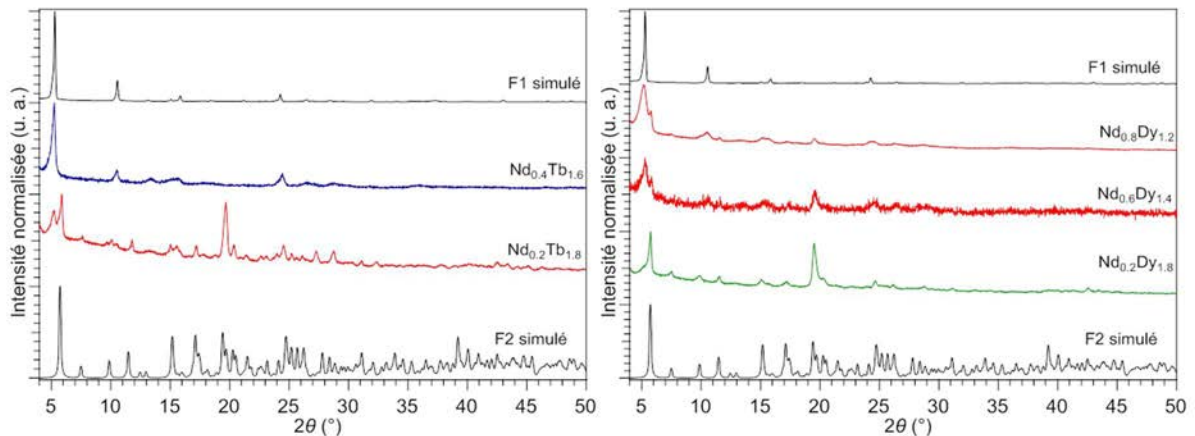


Figure A.50 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Nd/Tb (à gauche) et Nd/Dy (à droite).

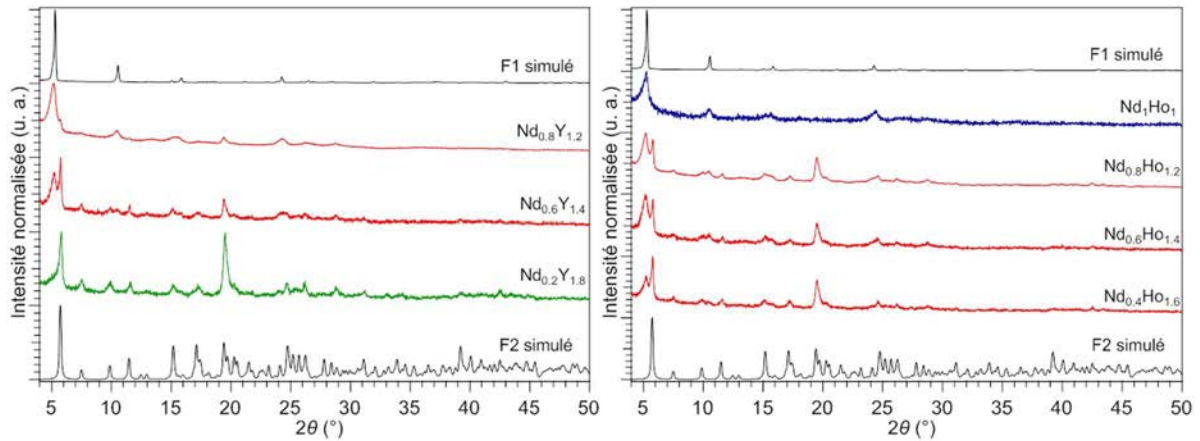


Figure A.51 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Nd/Y (à gauche) et Nd/Ho (à droite).

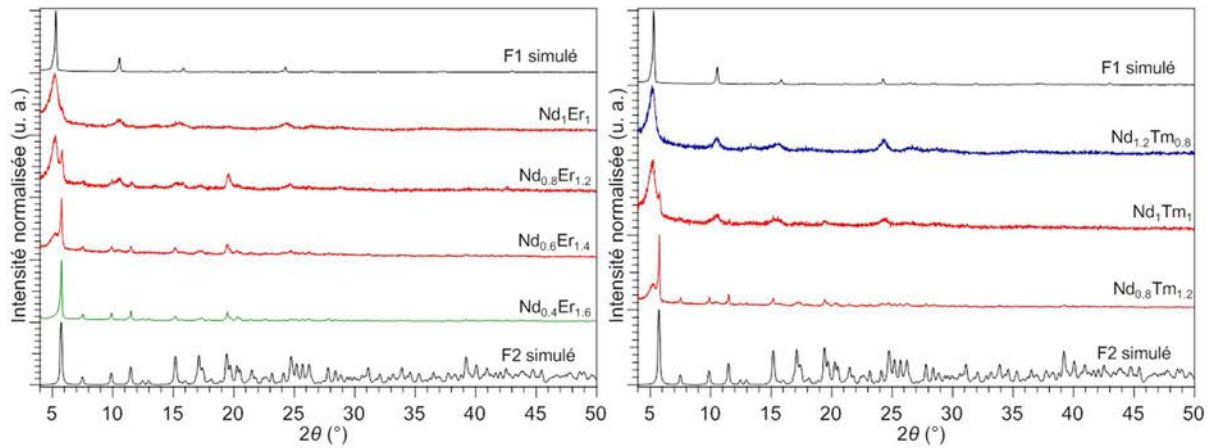


Figure A.52 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Nd/Er (à gauche) et Nd/Tm (à droite).

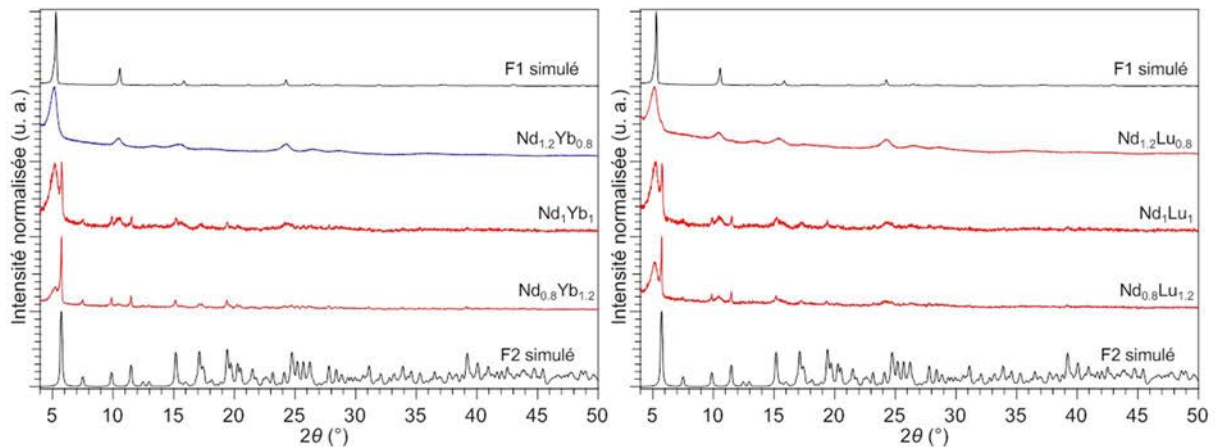


Figure A.53 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Nd/Yb (à gauche) et Nd/Lu (à droite).

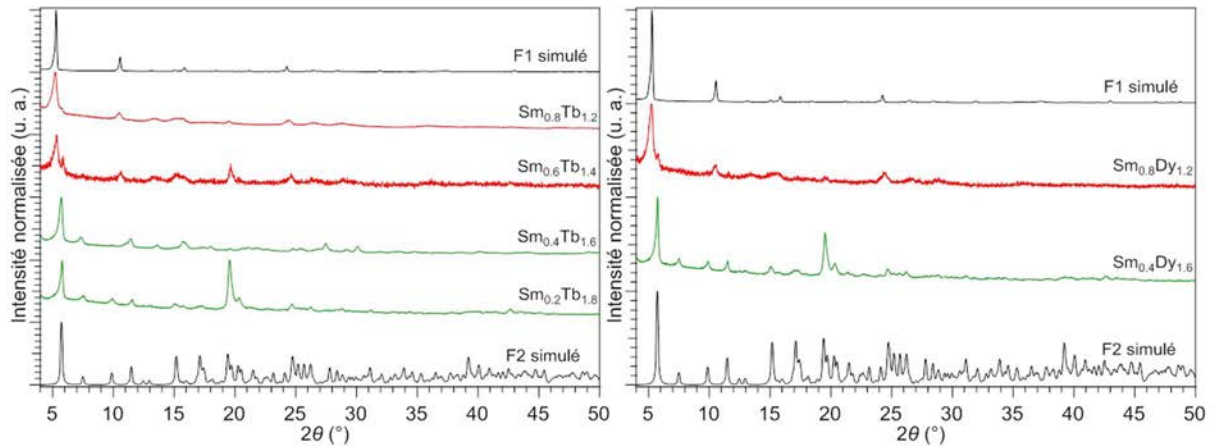


Figure A.54 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Sm/Tb (à gauche) et Sm/Dy (à droite).

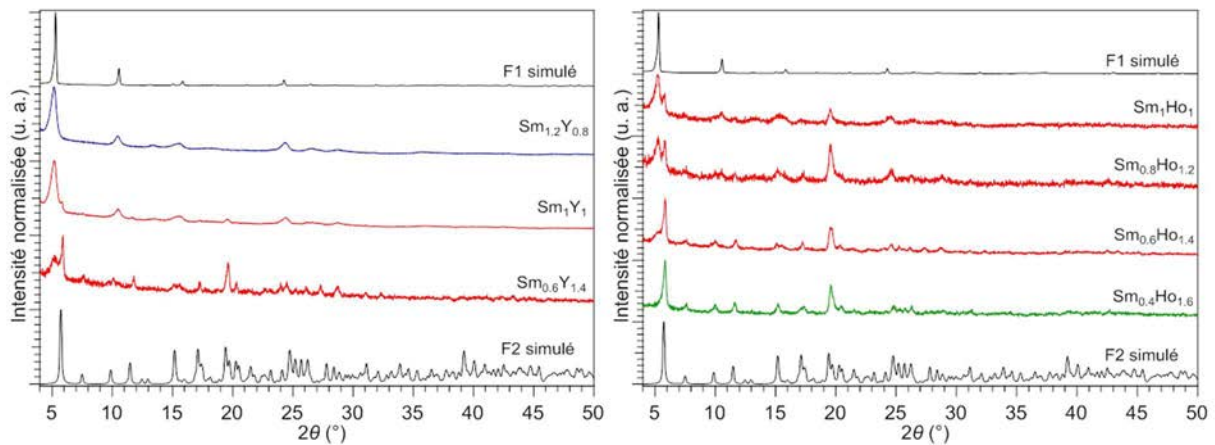


Figure A.55 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Sm/Y (à gauche) et Sm/Ho (à droite).

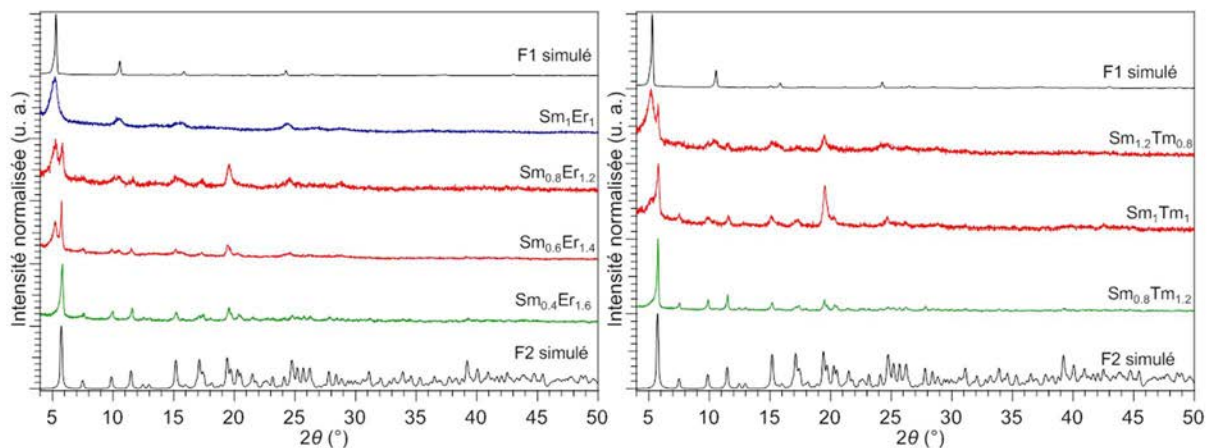


Figure A.56 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Sm/Er (à gauche) et Sm/Tm (à droite).

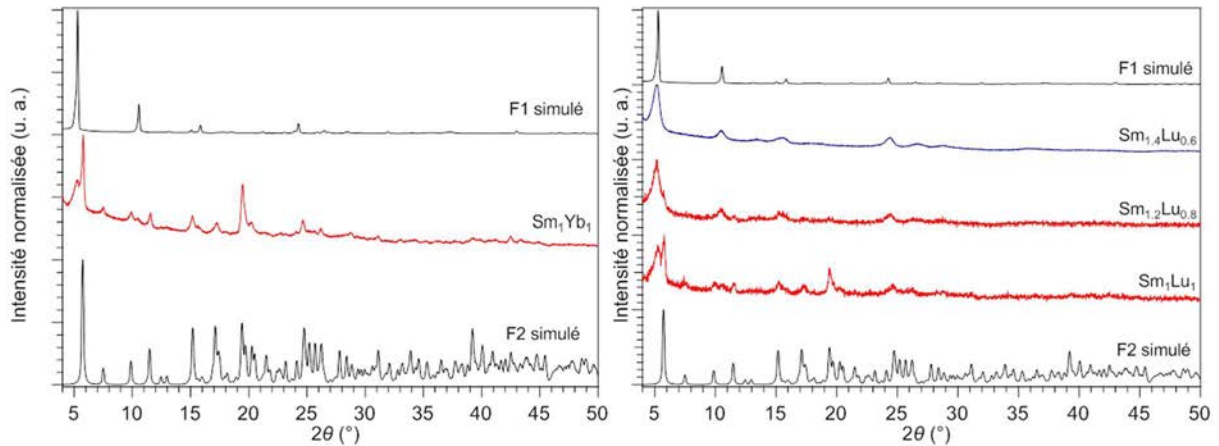


Figure A.57 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Sm/Yb (à gauche) et Sm/Lu (à droite).

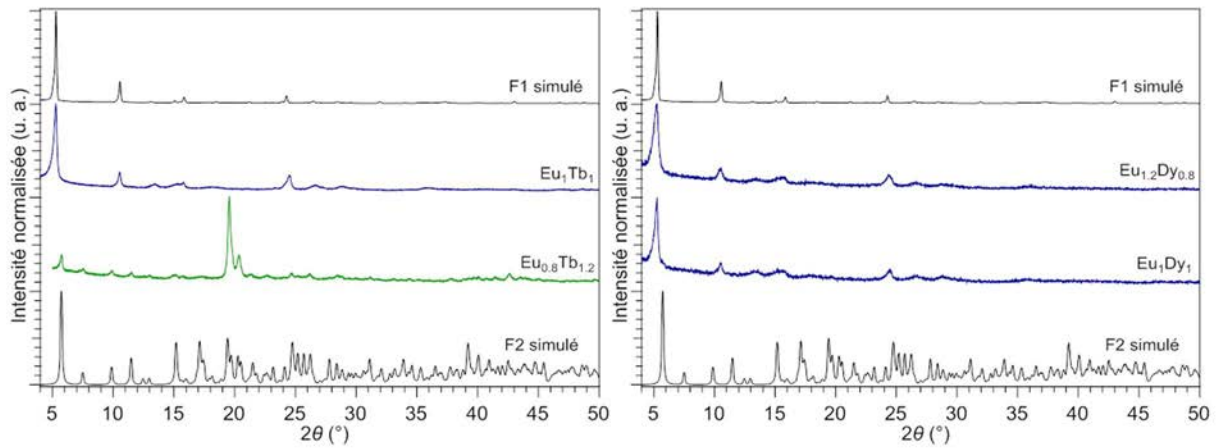


Figure A.58 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Eu/Tb (à gauche) et Eu/Dy (à droite).

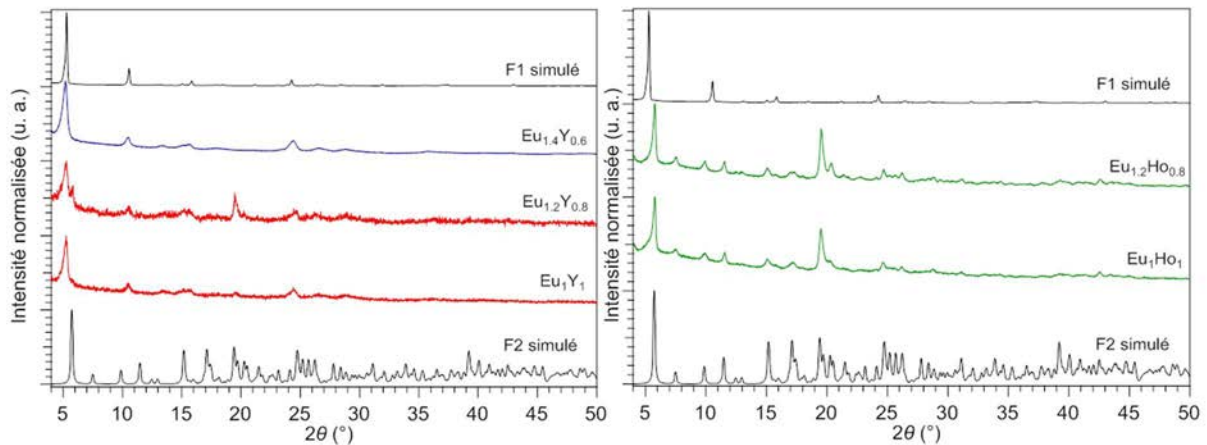


Figure A.59 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Eu/Y (à gauche) et Eu/Ho (à droite).

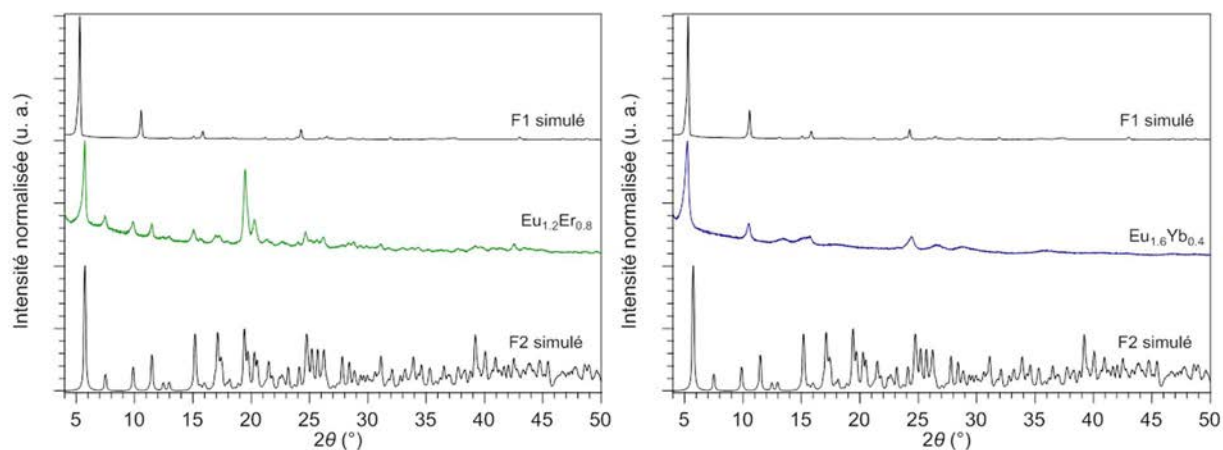


Figure A.60 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Eu/Er (à gauche) et Eu/Yb (à droite).

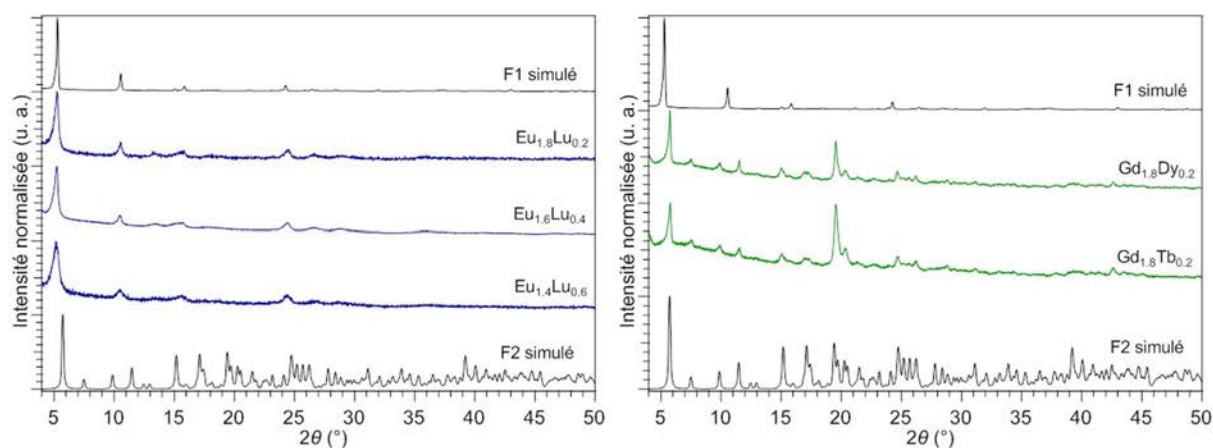


Figure A.61 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés des séries Eu/Lu (à gauche) et Gd/Tb et Gd/Dy (à droite).

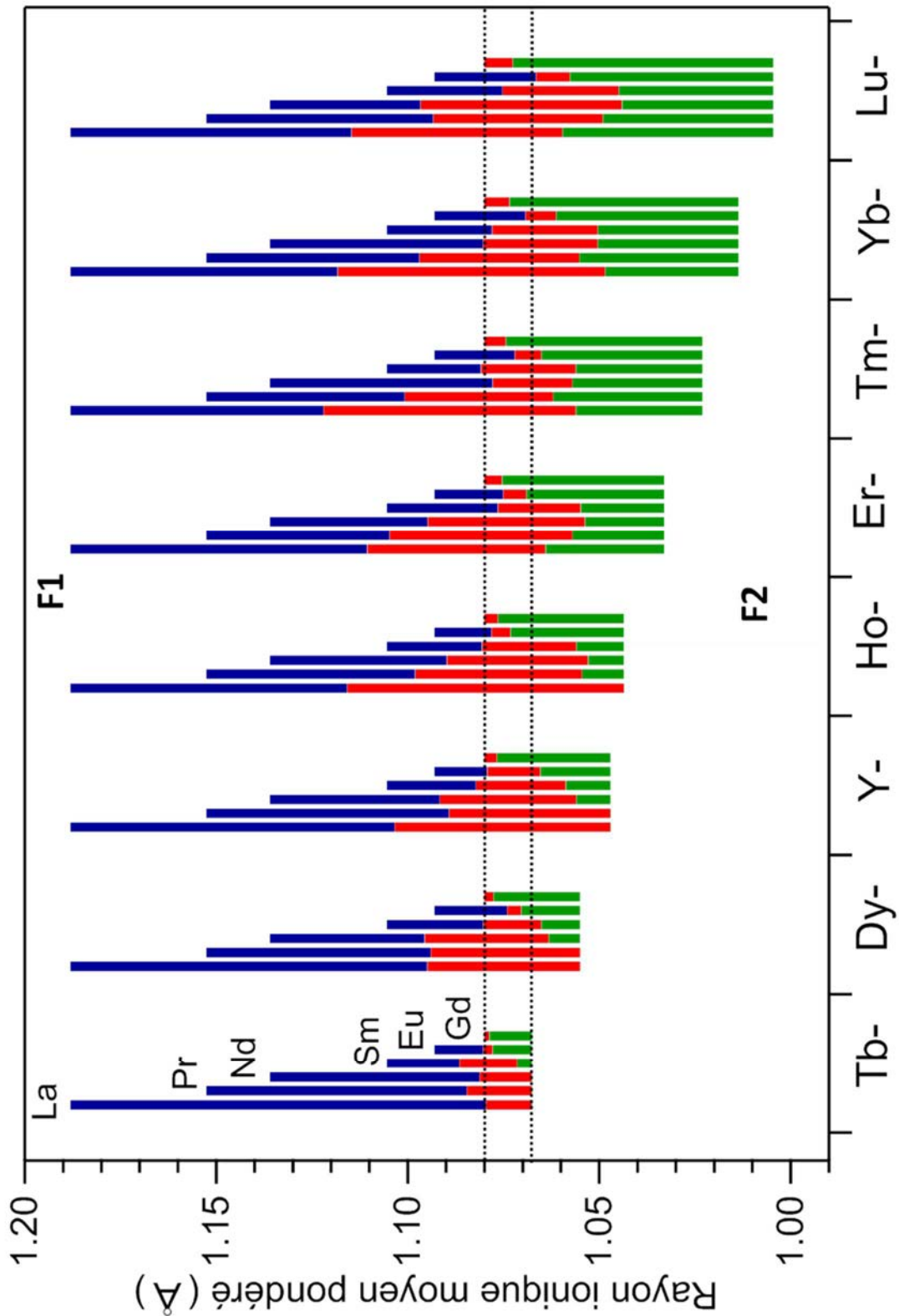


Figure A.62 : Histogramme représentant les domaines de cristallisation des séries de composés TR(2)/TR(1). La cristallisation des composés dans **F1** (en bleu), **F1+F2** ("zone de non-droit" en rouge) et **F2** (en vert) par le rayon ionique moyen pondéré en fonction de la série considérée. Les traits en pointillés correspondent au rayon ionique moyen des ions Gd³⁺ et Tb³⁺.

Nous avons vu dans le chapitre 6 que l'écart entre les rayons ioniques moyens des ions mis en jeu a une forte influence sur la cristallisation des composés, ce qui est visible par l'élargissement de la "zone de non-droit". Afin de prendre en compte l'écart entre les rayons ioniques moyens, nous avons utilisé la variance qui permet une représentation cohérente de l'ensemble des résultats. A titre d'exemple, un composé La_1Lu_1 possède une variance plus élevée que le composé Gd_1Tb_1 . Ainsi la valeur de variance a été calculée pour tous les composés par l'équation :

$$V = x_{\text{TR}(1)}(r_{\text{TR}(1)} - \bar{r}_i)^2 + x_{\text{TR}(2)}(r_{\text{TR}(2)} - \bar{r}_i)^2$$

Avec :

- \bar{r}_i : rayon ionique moyen pondéré ;
- $x_{\text{TR}(1)}, x_{\text{TR}(2)}$: fractions molaires des ions TR(1) et TR(2) ;
- $r_{\text{TR}(1)}, r_{\text{TR}(2)}$: rayons ioniques moyens respectifs de l'ion TR(1) et TR(2).

Chaque composé est représenté par son rayon ionique moyen pondéré, sa variance et sa cristallisation. Un diagramme représentant la variance en fonction du rayon ionique moyen a donc été réalisé avec les ronds bleus qui représentent la cristallisation des composés dans **F1**, les carrés rouges qui représentent la cristallisation des composés dans **F1+F2** et les triangles verts qui représentent la cristallisation des composés dans **F2** (Figure A.63).

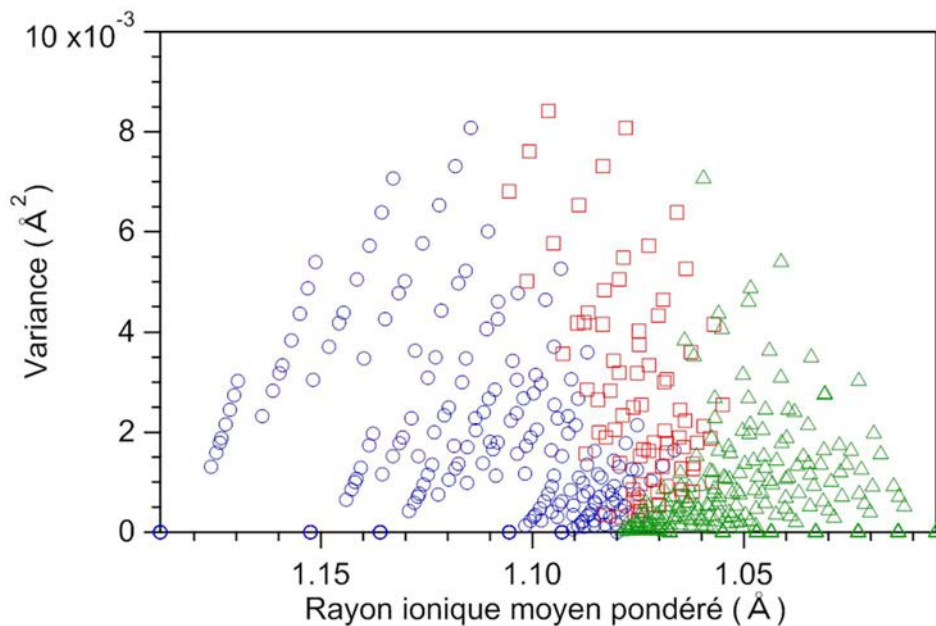


Figure A.63 : Diagramme de la variance en fonction du rayon ionique moyen pondéré de chaque composé. Les ronds bleus représentent la cristallisation des composés dans **F1**, les carrés rouges représentent la cristallisation des composés dans **F1+F2** et les triangles verts représentent la cristallisation des composés dans **F2**.

La limite du diagramme est la série de composés La/Lu qui présente le plus grand écart entre les rayons ioniques. Trois domaines de cristallisation sont distincts sur le

diagramme : la cristallisation des composés dans **F1**, dans **F1+F2** et dans **F2**. Nous avons représenté et défini empiriquement ces trois domaines (Figure A.64).

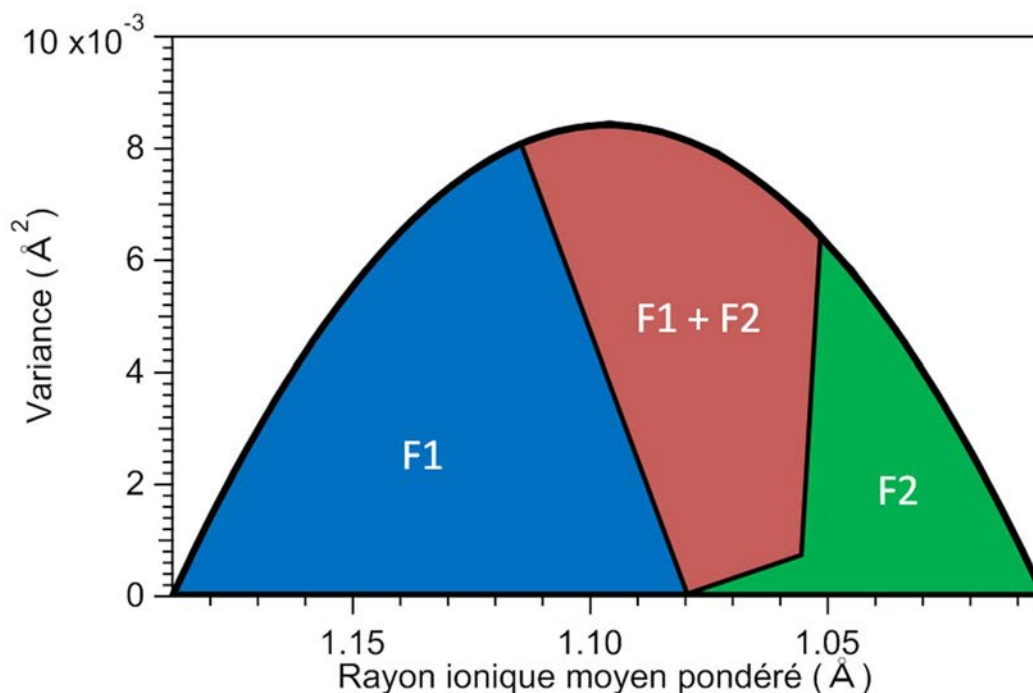


Figure A.64 : Domaines de cristallisation des composés représentant la variance en fonction du rayon ionique moyen pondéré.

L'avantage de cette représentation est de montrer de manière simplifiée la cristallisation des composés avec un mélange de deux terres rares. Par la connaissance des fractions molaires du composé, il est aisé de calculer la variance et le rayon ionique moyen pondéré et ainsi prédire sa cristallisation.

Par ailleurs, nous avons conduit une extension de cette étude à des composés avec trois terres rares. Le rayon ionique moyen ainsi que la variance ont été calculés par les formules générales :

$$\bar{r}_l = \sum_{i=1}^n x_{TR(i)} \cdot r_{TR(i)}$$

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n x_{TR(i)} (r_{TR(i)} - \bar{r}_l)^2}{\sum_{i=1}^n x_{TR(i)}}$$

Avec TR(i) : ion de terre rare i quelle que soit la famille structurale

Les composés avec un mélange de trois terres rares ont été synthétisés selon le protocole établi par Badiane *et al.*¹⁷(Figure A.65).

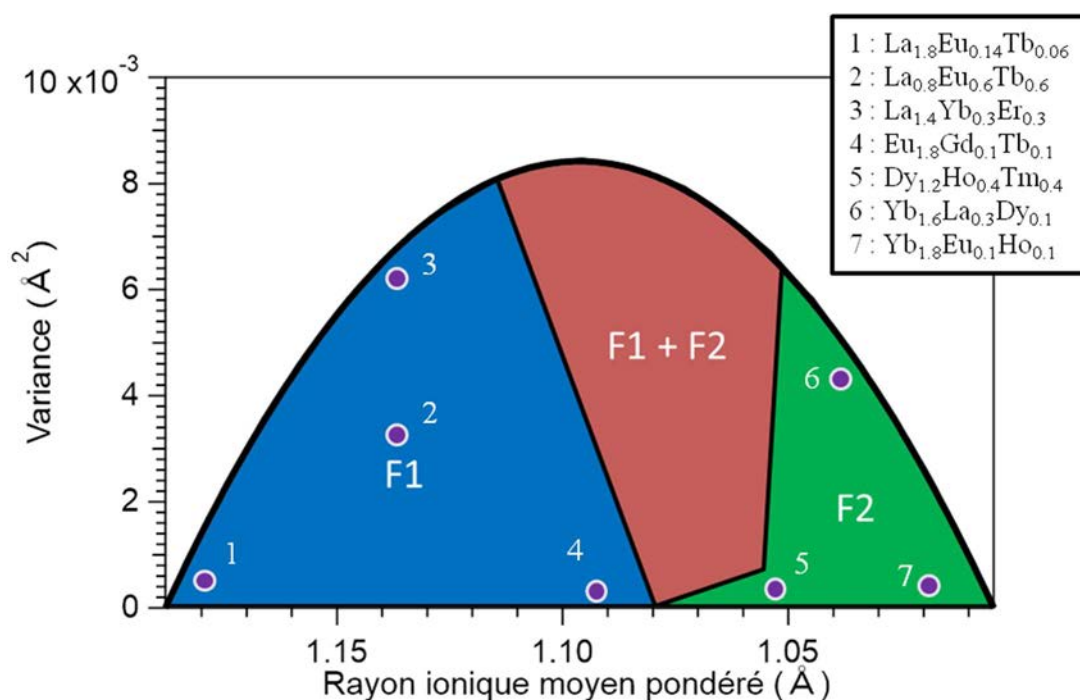


Figure A.65 : Domaines de cristallisation des composés représentant la variance en fonction du rayon ionique moyen pondéré et composés synthétisés (rond violet) avec un mélange de trois terres rares.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre a été réalisé (Figure A.66).

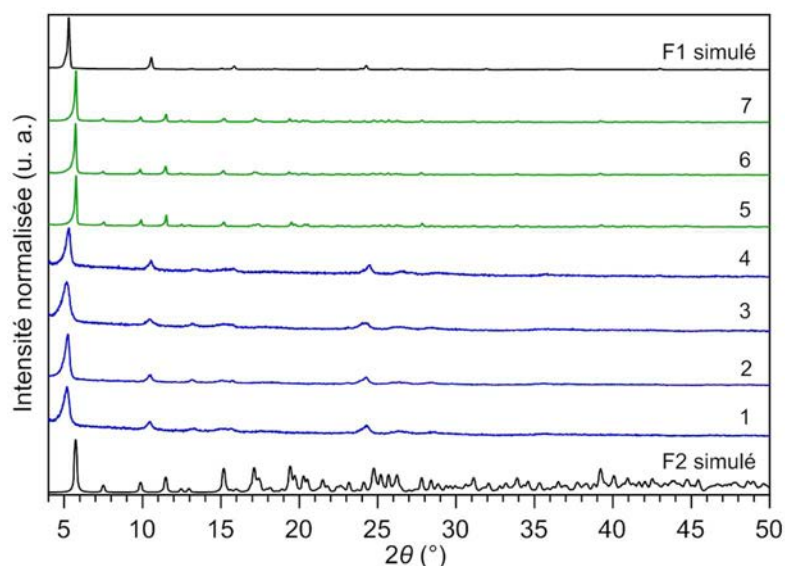


Figure A.66 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre des composés avec un mélange de trois terres rares et diagrammes simulés de F1 et F2.

Les résultats prouvent que les domaines de cristallisation de la représentation graphique est valide pour des composés avec un mélange de trois terres rares. Cette étude pose la base de la production de composés avec un mélange de terres rares plus nombreuses.

Annexe 11 : Suspensions colloïdales luminescentes de polymères de coordination à base de dichlorophthalate

Tableau A.UU : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
La (III)	Nd (III)	La (III)	Nd (III)
90	10	90(2)	10(2)

Tableau A.VV : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Sm}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
La (III)	Sm (III)	La (III)	Sm (III)
90	10	91(2)	9(2)

Tableau A.WW : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
La (III)	Tb (III)	La (III)	Tb (III)
90	10	89(2)	11(2)

Tableau A.XX : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Dy}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$.

Teneurs relatives attendues (%)		Teneurs relatives expérimentales (%)	
La (III)	Dy (III)	La (III)	Dy (III)
90	10	90(2)	10(2)

Tableau A.YY : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS des composés $[\text{EuLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (1), $[\text{TbLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (2) et $[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{La}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (3).

Composé	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Tb (III)	La (III)	Eu (III)	Tb (III)
1	50	50	-	48(3)	52(3)	-
2	50	-	50	47(3)	-	53(3)
3	50	25	25	47(3)	27(3)	26(3)

Tableau A.ZZ : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS de la série de composés $[\text{Tb}_{0.2-0.2x}\text{Eu}_{0.2x}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1) avec $0 \leq x \leq 1$.

x	Teneurs relatives attendues (%)			Teneurs relatives expérimentales (%)		
	La (III)	Eu (III)	Tb (III)	La (III)	Eu (III)	Tb (III)
0	90	0	10	90(2)	-	10(2)
0.1	90	1	9	90(2)	1(3)	9(2)
0.2	90	2	8	89(3)	2(2)	8(3)
0.3	90	3	7	89(2)	3(1)	7(1)
0.4	90	4	6	90(2)	4(2)	6(1)
0.5	90	5	5	89(3)	5(3)	6(2)
0.6	90	6	4	90(2)	6(1)	4(2)
0.7	90	7	3	90(2)	7(2)	3(2)
0.8	90	8	2	90(3)	8(3)	2(2)
0.9	90	9	1	89(2)	10(2)	1(3)
1	90	10	0	90(2)	10(2)	-

Tableau A.AAA : Teneurs relatives attendues et expérimentales par mesure EDS du composé $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ (F1).

Teneurs relatives attendues (%)					Teneurs relatives expérimentales (%)				
La (III)	Sm (III)	Eu (III)	Tb (III)	Dy (III)	La(III)	Sm (III)	Eu (III)	Tb (III)	Dy (III)
90	3.5	1	2	3.5	90(2)	5(2)	1(1)	1(2)	3(2)

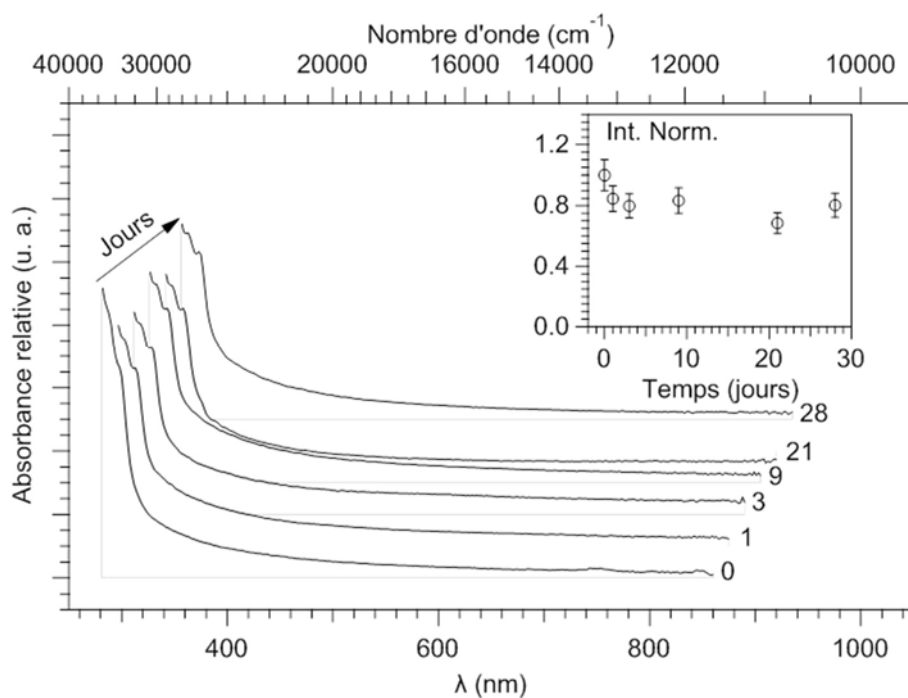


Figure A.67 : Spectres d'absorption UV-Visible à température ambiante de la suspension $[\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH (0.3 g.L⁻¹) au cours du temps (0 à 28 jours).

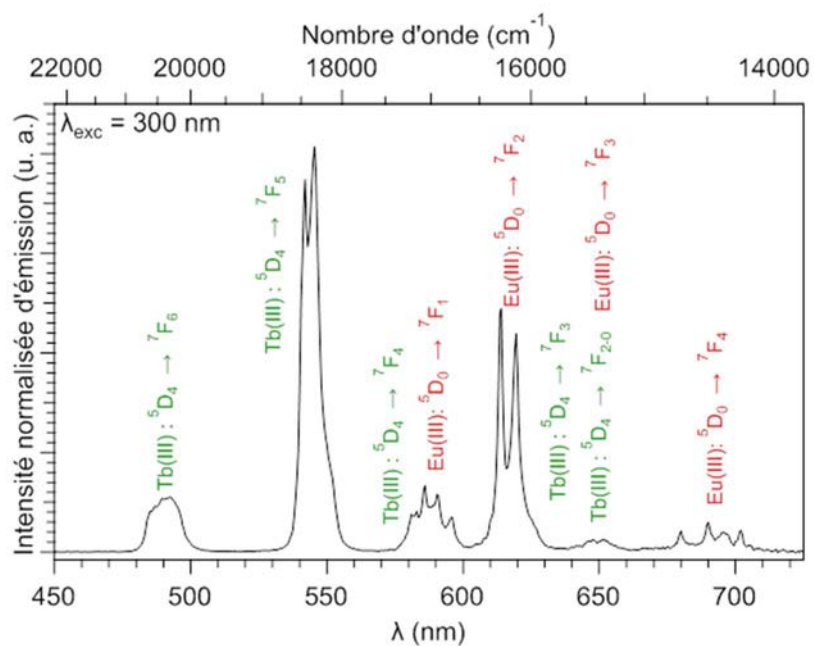


Figure A.68 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$) de la suspension $(0.5[\text{EuLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty + 0.5[\text{TbLa}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty) @ \text{EtOH}$.

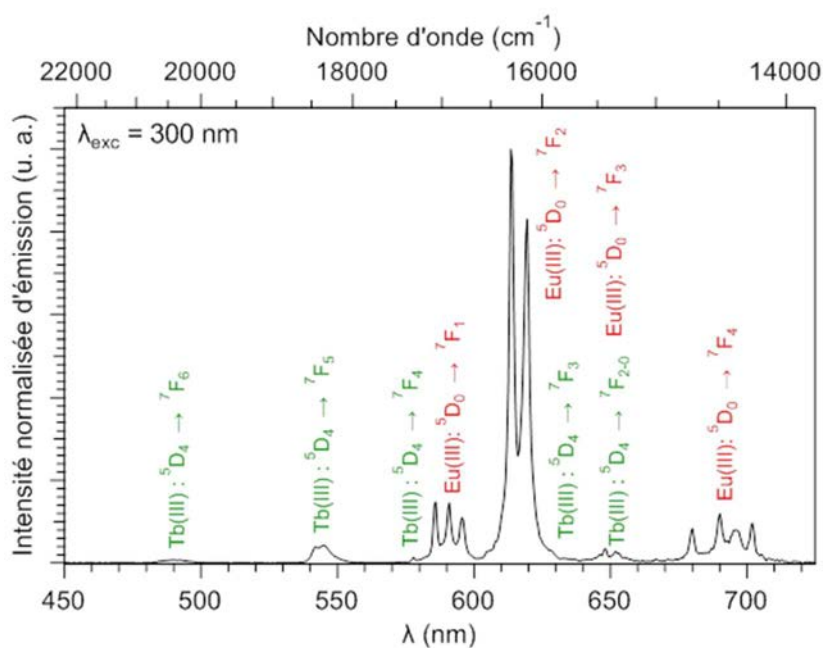


Figure A.69 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$) de la suspension $[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{La}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty @ \text{EtOH}$.

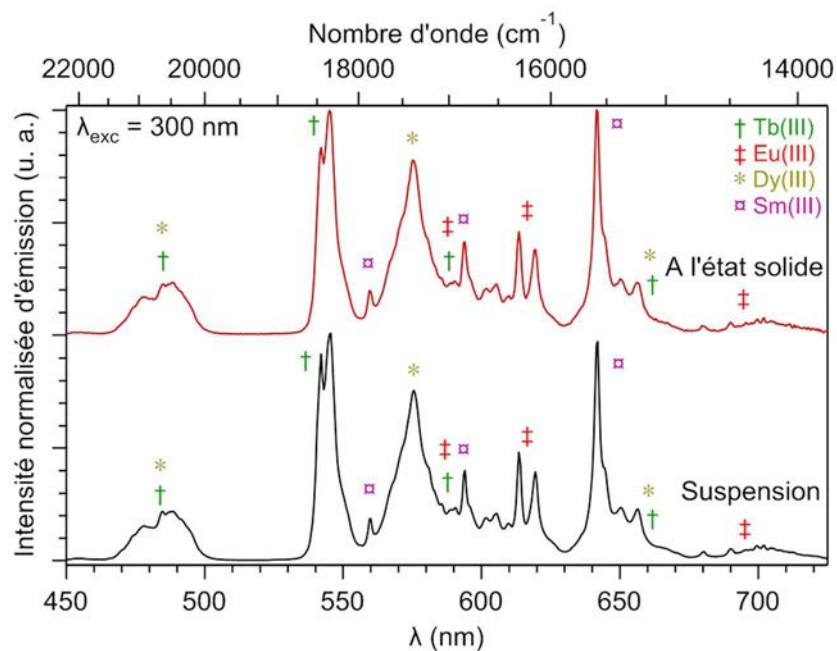


Figure A.70 : Comparaison des spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$) à température ambiante du composé à l'état solide $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ et de la suspension $[\text{Sm}_{0.07}\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.04}\text{Dy}_{0.07}\text{La}_{1.8}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_{\infty}$ @ EtOH (0.3 g.L^{-1}).

Références

- (1) Valeur, B. *Lumière et luminescence : Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*; Belin ed., 2005.
- (2) Dupont, D.; Steen, D. *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale 2004*, base documentaire : TIB449DUO.
- (3) Valeur, B. *La couleur dans tous ses éclats*; Belin, 2011.
- (4) Perraudau, M. *Techniques de l'ingénieur Lumière et circulation intérieure 2004*, base documentaire : TIB228DUO.
- (5) Desvignes, F. *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale 1992*, base documentaire : TIB449DUO.
- (6) N. Pousset, *Caractérisation du rendu des couleurs des nouvelles sources : les diodes électroluminescentes (LED)*. Physique, Conservatoire national des arts et métiers, **2009**, fftel-00452845f
- (7) Wong, K.-L.; Bünzli, J.-C. G.; Tanner, P. A. *Journal of Luminescence* **2020**, 224, 117256.
- (8) Zhang, S.; Yang, Y.; Xia, Z.-Q.; Liu, X.-Y.; Yang, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.-P.; Gao, S.-L. *Inorganic chemistry* **2014**, 53, 10952.
- (9) de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Advanced Materials* **1997**, 9, 230.
- (10) Pålsson, L.-O.; Monkman, A. P. *Advanced Materials* **2002**, 14, 757.
- (11) Leyre, S.; Coutino-Gonzalez, E.; Joos, J. J.; Ryckaert, J.; Meuret, Y.; Poelman, D.; Smet, P. F.; Durinck, G.; Hofkens, J.; Deconinck, G.; Hanselaer, P. *The Review of scientific instruments* **2014**, 85, 123115.
- (12) Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2009**, 109, 4283.
- (13) Chen, S.-C.; Dai, A.-Q.; Huang, K.-L.; Zhang, Z.-H.; Cui, A.-J.; He, M.-Y.; Chen, Q. *Dalton transactions* **2016**, 45, 3577.
- (14) Bril, A.; de Jager-Veenis, A. W. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry* **1976**, 80, 401.
- (15) Yang, Y.; Jiang, F.; Liu, C.; Chen, L.; Gai, Y.; Pang, J.; Su, K.; Wan, X.; Hong, M. *Crystal Growth & Design* **2016**, 16, 2266.
- (16) Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B: Condensed Matter* **1993**, 192, 55.
- (17) Badiane, A. M.; Freslon, S.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Costuas, K.; Camara, M.; Guillou, O. *Inorganic chemistry* **2018**, 57, 3399.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Polymères de coordination à base de dichlorophthalate : vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents

Nom Prénom de l'auteur : POINTEL YOUENN

Membres du jury :

- Monsieur LEMERCIER Gilles
- Monsieur MALLAH Talal
- Madame MARVAUD Valérie
- Monsieur GUILLOU Olivier
- Madame DAIGUEBONNE Carole
- Madame AUDEBRAND Nathalie

Président du jury : *Nathalie Audebrand*

Date de la soutenance : 09 Novembre 2020

Reproduction de la these soutenue

- Thèse pouvant être reproduite en l'état
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 09 Novembre 2020

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI
M'hamed DRISSI



Nathalie Audebrand

Titre : Polymères de coordination à base de dichlorophthalate : vers une nouvelle famille de marqueurs luminescents

Mots clés : Chimie de coordination, lanthanide, luminescence, nanoparticule

Résumé : La contrefaçon continue son expansion mondiale amplifiée par la croissance d'internet. Cette fraude touche tous les secteurs et porte atteinte aux entreprises, aux états et aux consommateurs.

Pour protéger leur propriété intellectuelle, les entreprises ont la possibilité d'ajouter un marqueur luminescent à leurs produits. Pour obtenir des marqueurs plus performants, de nouveaux axes de développement ont été identifiés : élaborer des signatures optiques complexes et intégrer des marqueurs dans différentes matrices.

Pour répondre à ces besoins industriels, cette thèse porte sur l'étude d'un système à fort potentiel : les polymères de coordination luminescents à base de dichlorophthalate et de terres rares.

La synthèse des composés par une voie verte conduit à deux familles structurales : $[\text{TR}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) avec $\text{TR} = \text{La-Gd}$ et $[\text{TR}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) avec $\text{TR} = \text{Tb-Lu+Y}$. Les bonnes propriétés de luminescence des composés appartenant à **F1** sont mises en valeur.

Deux stratégies sont proposées pour moduler la couleur et augmenter l'intensité des propriétés de luminescence : l'effet de dilution et l'induction de phase. Ces deux stratégies permettent d'obtenir des composés avec des rendements quantiques et des luminances élevés. De plus, certains composés présentent des signatures optiques complexes et intenses dans le domaine du visible et du proche infrarouge, ce qui illustre leur potentiel pour devenir une prochaine génération de marqueurs.

L'influence des conditions de synthèse sur les composés est détaillée. Ces études ont débouché sur l'élaboration de protocoles de synthèse. Les bonnes stabilités thermiques et chimiques des composés sont mises en évidence.

La dispersion des composés dans différents solvants est étudiée dans le cadre du marquage de liquides techniques. La dispersion des composés dans l'éthanol présente de bonnes propriétés de luminescence ainsi qu'une excellente stabilité.

Title : Coordination polymers based on dichlorophthalate: toward a new series of luminescent taggants

Keywords : coordination chemistry, lanthanide, luminescence, nanoparticle

Abstract : Counterfeiting continues its global expansion boosted by Internet growth. This fraud affects all sectors and harms companies, governments and consumers.

To protect their intellectual property, companies have the opportunity to add a luminescent taggant on their products. To obtain more efficient taggants, new axes have been identified: elaborate complex optical signatures and integrate the markers in different matrixes.

To answer the industrial requirements, this thesis relates the study of a high potential system: coordination polymers based on dichlorophthalate and rare earths.

The synthesis by a green process leads to two structural families: $[\text{TR}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ (**F1**) with $\text{TR} = \text{La-Gd}$ and $[\text{TR}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**F2**) with $\text{TR} = \text{Tb-Lu+Y}$. The luminescent properties of compounds that belong to **F1** are emphasized.

Two strategies are proposed for color and brightness tuning of the compounds: dilution effect and phase induction. Both strategies offer compounds with high quantum yield and luminance. In addition, some compounds have complex and intense optical signatures in the visible and infrared domains, illustrating their potential to become the next generation of markers.

The influence of synthesis conditions on compounds is detailed. These studies led to the creation of synthesis protocols. The good chemical and thermal stabilities are highlighted.

The dispersion of the compounds in different solvents is studied in order to target marking of technical liquids. The dispersion of the compounds in ethanol shows great luminescence properties along with great stability.