

**Sujet de recherche M1-PPC 2005-06** : Synthèses de nouveaux dicarboxylates de zirconium et de terres rares : structures et réactivité.

*Techniques utilisées : Synthèses hydrothermales ou par voie de chimie douce, diffraction des rayons X par les poudres et monocristal, cristallographie (bases de données PDF, ICSD, indexation, méthodes de résolution structural poudre-cristal, thermodiffraction, couplage ATG-ATD-Spectrométrie de masse.*

Il s'agit ici d'initier le stagiaire aux méthodes de synthèses pratiquées au laboratoire permettant l'obtention de composés inorganiques à base de dicarboxylates exploitables sur le plan de la diffraction des rayons X. Nous avons montré tout récemment que des ions trivalents de la famille des lanthanides en coordination dix présentaient de fortes affinités structurales avec le polyèdre plus 'standard'  $ZrO_8$  pour former des charpentes 3D neutres ou anioniques et très ouvertes. Les dimensions nanométriques des canaux permettent, en effet, l'accueil de cations monovalents (échange cationique possible) et de molécules d'eau dont le caractère zéolithique peut être démontré aisément par thermodiffraction et thermogravimétrie. Par ailleurs, il se trouve que ces composés 'hybrides' sont parfois des précurseurs d'oxydes doubles purs intéressants sur le plan industriel, [ex.  $Ln_2Zr_2O_7$  cubique *via*  $LnZrM(C_2O_4)(H_2O)_2 \cdot 8H_2O$  ( $Ln = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}, Eu^{3+}$ ,  $M = H_3O^+, NH_4^+$ )] et candidats à l'étude microstructurale à partir de la diffraction des rayons X par la poudre. Sur le plan synthétique, il semblerait opportun d'étendre ces systèmes à des complexes originaux présentant non seulement une mixité métallique (type  $Ln/Zr$ ) mais également une mixité de ligands de dimensionnalités variés (ex. de ligands additionnels – à géométrie plane : nitrate, oxalate, dithiooxalate, squarate – tétraédrique : sulfate, phosphate – linéaire : succinate, fumarate, glutarate...) en vue de créer de nouvelles charpentes susceptibles de présenter des propriétés proche de celles énoncées ci-dessus et d'étudier si possible les propriétés optiques liées à la luminescence des lanthanoïdes dans ces hybrides.

A noter que la diffraction des RX associée à la cristallographie des poudres sera l'un des outils d'investigation que nous utiliserons tout au long de ce stage. La nouveauté sur le plan des techniques d'analyses utilisées, ici, réside dans le couplage ATG-ATD-MS.

P.S. Notions en diffraction - cristallographie et analyses thermiques souhaitées (Cf. UE2 techniques d'analyses et UE7 chimie inorganique du M1-PPC).

Encadrement : Patricia Bénard-Rocherullé (UMR CNRS 6511)