



Mémoire de Master

Présenté par :

- CHEDDANI Yasmine
- HAMDI Dounia

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Synthèse, caractérisation et comportement
thermique de complexes à base de Lanthanides

Soutenu le : 27/06/2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme TOUATI Djahida	Chimie	Président
M. AZOUZ L'Hachemi	Chimie	Examineur
Mme BELAID Sabrina	Chimie	Encadreur

2018-2019

Remerciements

Nous tenons d'abord, à remercier Dieu le plus puissant, qui nous a procuré le courage, la volonté, et nous a porté aide pour la réalisation de ce modeste travail de recherche.

*Nous tenons également à exprimer notre profonde reconnaissance et vifs remerciements à notre encadreur, Mme **Belaid Sabrina**, pour son aide, ses conseils et ses innombrables suggestions.*

*Nous remercions Mme **Touati Djahida**, pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous remercions aussi M. **Azzouz L'Hachemi**, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos vifs remerciements à M. **Benmerad Belkacem** ainsi que Mlle **Maouche Rosa**, pour leur aide si précieuse dans la réalisation de ce travail.*

Nos remerciements au personnel du laboratoire de chimie pour leur aide et leur accueil.

Un grand merci à nos très chers parents et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin...

~ DÉDICACE ~

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi cher **papa**.

A la source de mes efforts, ma motivation, celle qui m'a accompagné avec ses prières, à toi chère **maman**.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, et le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse dieu tout puissant vous accorder santé et longue vie.

A mes **grands-parents** maternels.

A la mémoire de mes **grands-parents** paternels.

A mes deux frères : **Abdeldjalil** et **Akram**.

A ma petite sœur : **Maroua**.

A mes **oncles** et **tantes, cousins** et **cousines** paternels et maternels.

A mon binôme et chère amie **Dounia** et sa famille.

A mes ami(e)s et à toute la **promotion chimie des matériaux** 2018/2019.

Cheddani Yasmine.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, pour leur amour, leur soutien et encouragements, les mots ne pourraient être à la hauteur de leur dévouement, je leur témoigne ma profonde gratitude.

*A mes deux chères sœurs **Dida** et **Lydia***

*A mon cher et unique frère **Mohamed***

*A mon beau frère **fayçal***

*A mes chers petits neveux **Anis** et **Younes***

*A mon cher ami et frère **Ahmed. D***

*A la mémoire de mes **grands-parents** paternels et maternels*

A toute ma famille

*A mes deux meilleures amies **Amanda** et **Meriem***

*A mon binôme et chère amie **Yasmine** et sa famille*

Je rends un hommage particulier à mes deux chers enseignants qui m'ont forgé

***Mr Cherchar Hocine**, mon enseignant au primaire « **Les oliviers** »*

***Mr Amaouche Abdelaziz**, mon enseignant de mathématiques au CEM « **Iben Toumert** »*

Qui m'ont transmis leur passion pour le savoir et pour les mathématiques en particulier.

A toute la promotion chimie des matériaux 2018/2019

Hamdi Dounia

Liste des abréviations et symboles

ATG : analyse thermogravimétrique.

Bipy : bipyridine.

Ce : cérium.

Complexe **1** : complexe de Tb synthétisé par voie hydrothermale.

Complexe **1*** : complexe de Tb synthétisé par diffusion lente.

Complexe **2** : complexe de Sm synthétisé par voie hydrothermale.

Complexe **2*** : complexe de Sm synthétisé par diffusion lente.

Complexe **3** : complexe de La synthétisé par voie hydrothermale.

Complexe **4** : complexe de Ce synthétisé par voie hydrothermale.

d : distance interatomique.

DO : degré d'oxydation.

DRX : diffraction des rayons X.

Glut : acide glutarique.

IR : infra-rouge.

L₁ : la 2,2'-bipyridine.

L₂ : l'acide glutarique.

La : lanthane.

Ln : lanthanide.

Ln (+III), Ln³⁺ : l'ion lanthanide trivalent.

n : nombre entier.

pH : potentiel d'hydrogène.

pKa : constante d'acidité.

ppm : partie par million.

RX: rayons X.

Sm: samarium.

T: transmittance.

Tb: terbium.

TG : thermogravimétrie.

u.a : unité atomique.

Xe : xénon.

Z : numéro atomique.

θ : angle de diffraction.

λ : longueur d'onde.

ν : vibration d'élongation.

ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique.

$\bar{\nu}$: nombre d'ondes.

δ : vibration de déformation.

ν_s : vibration d'élongation symétrique.

Liste des figures

Figure 01 : complexe binucléaire.....	4
Figure 02 : ligand tridenté (Terpyridine).....	5
Figure 03 : complexe avec un ligand chélatant.....	5
Figure 04 : ion complexe avec un ligand ponté OH.....	6
Figure 05 : complexe avec un ligand ambidenté.....	6
Figure 06 : éther-couronne.....	6
Figure 07 : classification des lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev	7
Figure 08 : matériel nécessaire pour la synthèse par diffusion lente.....	11
Figure 09 : matériel de la synthèse hydrothermale (autoclave)	13
Figure 10 : schéma descriptif du processus de diffraction	14
Figure 11 : 2,2'-bipyridine.....	17
Figure 12 : l'acide glutarique.....	17
Figure 13 : spectre IR de L ₁	21

Figure 14 : spectre IR de L_2	22
Figure 15 : spectre IR du complexe 1	24
Figure 16 : diffractogramme du complexe 1	25
Figure 17 : diffractogramme du complexe 1 avec celui de la littérature.....	26
Figure 18 : spectre IR du complexe 1*	27
Figure 19 : spectres IR des complexes 1 et 1* superposés	28
Figure 20 : spectre IR du complexe 2	29
Figure 21 : diffractogramme du complexe 2	30
Figure 22 : diffractogramme du complexe 2 avec celui de la littérature.....	31
Figure 23 : spectre IR du complexe 2*	32
Figure 24 : spectre IR des complexes 2 et 2* superposés.....	33
Figure 25 : spectre IR du complexe 3	34
Figure 26 : diffractogramme du complexe 3	35
Figure 27 : diffractogramme du complexe 3 avec celui de la littérature.....	36
Figure 28 : spectre IR du complexe 4	37
Figure 29 : diffractogramme du complexe 4	38
Figure 30 : diffractogrammes superposés des complexes synthétisés par voie hydrothermale	40
Figure 31 : thermogramme du complexe 1	42
Figure 32 : thermogramme du complexe 2	43
Figure 33 : thermogramme du complexe 3	44
Figure 34 : thermogramme du complexe 4	45

Liste des tableaux

Tableau 01 : abondance des lanthanides dans la croûte terrestre.....	8
Tableau 02 : configuration électronique des lanthanides	9
Tableau 03 : les degrés d'oxydation usuels des lanthanides	10

Tableau 04 : les principales bandes de vibration de L ₁	21
Tableau 05 : les principales bandes de vibration IR de L ₂	23
Tableau 06 : principales bandes de vibration IR des complexes synthétisés.....	39

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.1 Les complexes.....3

I.1.1 Historique.....3

I.1.2 Définition.....3

I.1.3 La liaison de coordination3

I.1.3 La coordinence3

I.1.4 Types de complexes.....4

I.2 Les ligands.....4

I.2.1 Définition.....4

I.2.2 Types de ligands.....4

I.2.3 Autres ligands.....5

I.2.3.1 Ligand chélatant.....5

I.2.3.2 Ligand pontant.....5

I.2.3.3 Ligand ambidenté.....6

I.2.3.4 Ligand macrocyclique.....6

I.3 Généralités sur les lanthanides7

I.3.1 Historique.....7

I.3.2 Définition.....7

I.3.3 Abondance des lanthanides.....7

I.3.4 Propriétés fondamentales8

I.3.4.1 Configuration électronique.....8

I.3.4.2 Le degré d'oxydation.....9

I.3.4.3 Le rayon ionique.....10

I.3.4.4 Autres propriétés10

I.5 Méthodes de synthèse.....	11
I.5.1 Diffusion lente.....	11
I.5.1.1 Principe de la méthode.....	11
I.5.1.2 Avantages.....	12
I.5.1.3 Inconvénients.....	12
I.5.2 Méthode hydrothermale.....	12
I.5.2.1 Principe de la méthode.....	12
I.5.2.2 Avantages.....	13
I.6 Les méthodes de caractérisation.....	13
I.6.1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	13
I.6.2 Diffraction des rayons X.....	14
I.6.2.1 Sur poudres.....	14
I.6.2.2 Sur monocristal.....	15
I.6.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	15

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Les ligands utilisés.....	17
II.1.1 La 2,2'-bipyridine.....	17
II.1.2 L'acide glutarique	17
II.2 Les métaux utilisés	17
II.2.1 Terbium.....	17
II.2.2 Samarium.....	18
II.2.3 Lanthane.....	18
II.2.4 Cérium.....	18
II.3 synthèse des complexes.....	19
II.3.1 synthèse par méthode hydrothermale.....	19
II.3.2 synthèse par diffusion lente (tubes fins).....	19
II.4 Caractérisation et discussion des résultats.....	21
II.4.1 Spectres IR des ligands.....	21
II.4.1.1 Ligand L ₁	21
II.4.1.2 Ligand L ₂	22

II.2.2 Complexes de Tb.....	23
II.2.2.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale.....	23
II.2.2.1.1 Spectre IR du complexe 1.....	23
II.2.2.1.2 Diffractogramme sur poudre du complexe 1.....	24
II.2.2.2 Complexe obtenu par diffusion lente.....	26
II.2.2.2.1 Spectre IR du complexe 1*.....	26
II.2.2.3 Comparaison des spectres IR des deux complexes de Tb synthétisés.....	27
II.2.3 Complexes de Sm.....	28
II.2.3.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale.....	28
II.2.3.1.1 Spectre IR du complexe 2.....	28
II.2.3.1.2 Diffractogramme sur poudre du complexe 2.....	30
II.2.3.2 Complexe obtenu par diffusion lente.....	31
II.2.3.2.1 Spectre IR du complexe 2*.....	31
II.2.3.3 Comparaison des spectres IR des deux complexes de Sm synthétisés.....	32
II.2.4 Complexes de La.....	33
II.2.4.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale.....	33
II.2.4.1.1 Spectre IR du complexe 3.....	33
II.2.4.1.2 Diffractogramme sur poudre du complexe 3.....	34
II.2.5 Complexes de Ce.....	36
II.2.5.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale.....	36
II.2.5.1.1 Spectre IR du complexe 4.....	36
II.2.5.1.2 Diffractogramme sur poudre du complexe 4.....	37

Chapitre III : comportement thermique

III.1 Complexe 1.....	42
III.2 Complexe 2.....	43
III.3 Complexe 3.....	44

III.4 Complexe 4.....	44
Conclusion générale.....	47
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Depuis leur découverte au XIX^{ème} siècle, les composés de coordination représentent un défi pour les chimistes inorganiciens. L'appellation « complexes » vient du fait qu'ils semblaient défier les règles de la valence et cela depuis leur apparition. De plus, les études ne cessent de montrer leurs différentes applications dans divers domaines, c'est pourquoi ils constituent aujourd'hui une partie considérable de la recherche en chimie inorganique [1][2].

Les polymères de coordination sont parmi les composés de coordination les plus étudiés actuellement [3][4][5][6][7]. En effet, ces composés peuvent présenter des cavités moléculaires qui leur confèrent des propriétés exceptionnelles dans le domaine du stockage (gaz, principes actifs) [8]. Ils peuvent également avoir une grande surface spécifique interne [9].

Les polymères de coordination présentent aussi d'importantes applications dans le domaine optique et magnétique grâce aux importantes interactions moléculaires présentes dans leur structure cristalline [4][10][11].

Les lanthanides, sont des éléments très importants compte tenu de l'originalité de leurs propriétés qui les distinguent des autres éléments du tableau périodique [11][12]. En effet, ils ont des nombres de coordination élevés qui facilitent la formation de polymères [13], en plus de leurs propriétés luminescentes importantes grâce aux transitions électroniques f-f [2][12].

Dans ce contexte, nous présentons dans ce travail, la synthèse de complexes de coordination, nous avons sélectionné d'une part, le Terbium, le Samarium, le Lanthane et le Cérium dans la famille des lanthanides. D'autre part, l'acide glutarique comme étant un ligand flexible et la 2,2'-bipyridine comme un ligand rigide.

Le mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la mise au point bibliographique qui va porter sur les complexes, les ligands, les lanthanides et leurs propriétés, ainsi que des généralités sur les méthodes de synthèse et de caractérisation (IR, DRX, ATG).

Le second chapitre, présente la partie expérimentale (synthèse et caractérisation) ainsi que la discussion des résultats obtenus.

Le dernier chapitre, traite le comportement thermique des complexes obtenus.

Chapitre I :
Mise au point
bibliographique

Dans le présent chapitre, nous allons aborder l'étude bibliographique, qui traitera essentiellement les complexes, les ligands ainsi que les lanthanides et leurs propriétés.

Par la suite, nous aborderons les généralités sur : les méthodes de synthèse des complexes (hydrothermale et diffusion lente) ainsi que les méthodes de caractérisation utilisés à savoir IR, DRX, l'analyse thermogravimétrique.

I.1 Les complexes

I.1.1 Historique

Le chimiste suisse Alfred Werner (1866-1919) lauréat du prix Nobel de chimie en 1913, fut le premier ayant proposé une explication logique de la structure des différents isomères des complexes, bien qu'ils aient déjà été connus auparavant.

En 1893, après avoir constaté que le nombre de groupements liés au cation métallique n'est pas forcément égal à son degré d'oxydation, il a introduit la notion de « coordinence » qu'il a appelé à l'époque « valence secondaire », elle représente le nombre de ligands liés à l'ion métallique [2][14].

Par la suite, en 1916, le terme ligand fut introduit par le chimiste allemand Alfred Stock dans le cadre de son travail sur l'hybridation des orbitales du Silicium [14].

I.1.2 Définition

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

Le complexe peut être neutre, chargé positivement ou négativement, cela dépend de la nature et de la charge des composés qui le constituent [13].

I.1.3 La liaison de coordination

La liaison de coordination est une liaison covalente dative qui s'établit entre le cation métallique et le ligand où les deux électrons de la liaison sont fournis par ce dernier [15].

I.1.3 La coordinence

La coordinence c'est le nombre de ligands fixés directement au cation métallique [2].

I.1.4 Types de complexes

Les complexes de coordination sont classés selon le nombre de centres métalliques qu'ils contiennent, en effet, si le complexe contient un seul ion métallique ; on dit qu'il est mononucléaire. S'il comporte deux ou plusieurs ions centraux, le complexe est dit binucléaire, trinucléaire,..., polynucléaire [16].

La figure 01 suivante montre un exemple d'un complexe binucléaire.

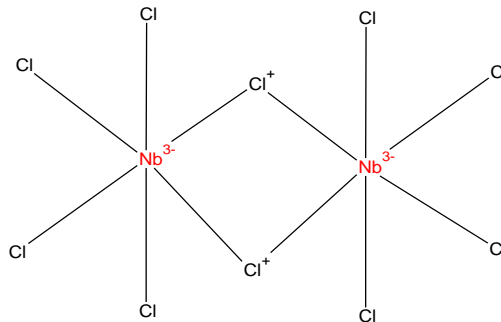


Figure 01 : complexe binucléaire.

I.2 Les ligands

I.2.1 Définition

Un ligand (ou coordinat) peut être un ion ou une molécule, encerclant l'atome central [13]. C'est une entité nucléophile neutre ou chargée négativement avec au moins un doublet d'électrons libre [17].

I.2.2 Types de ligands

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

On distingue donc :

- Les ligands mono-dentés : forment une seule liaison avec l'ion central. (exemple : l'ammoniaque NH_3)

- Les ligands poly-dentés : forment deux liaisons ou plus avec le centre métallique, on dit que le ligand est bidenté, tridenté, tétra-denté,...etc.

La figure 02 suivante montre un exemple d'un ligand tridenté.

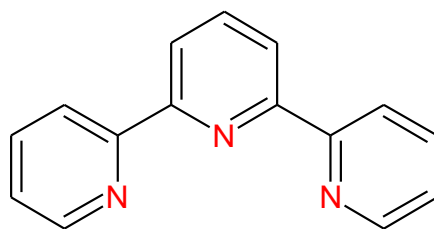


Figure 02 : ligand tridenté (Terpyridine).

I.2.3 Autres ligands

D'autres types de ligands existent, on peut citer :

I.2.3.1 Ligand chélatant

Un ligand chélatant est défini comme étant un composé possédant plusieurs atomes donneurs d'électrons, disposés de façon à ce qu'ils occupent plusieurs sites d'un seul atome métallique en formant un cycle chélate.

La figure **03** suivante montre un exemple d'un complexe avec un ligand chélatant.

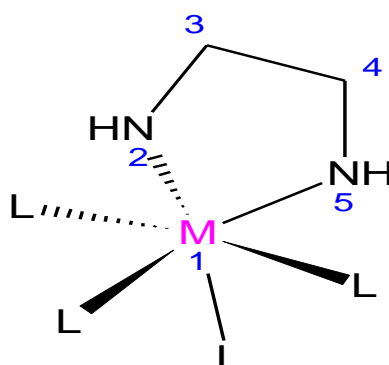


Figure 03 : complexe avec un ligand chélatant.

I.2.3.2 Ligand pontant

Un ligand pontant est un ligand qui se lie à plusieurs cations métalliques en formant des ponts.

La figure **04** suivante montre un exemple d'un ion complexe avec un ligand ponté OH.

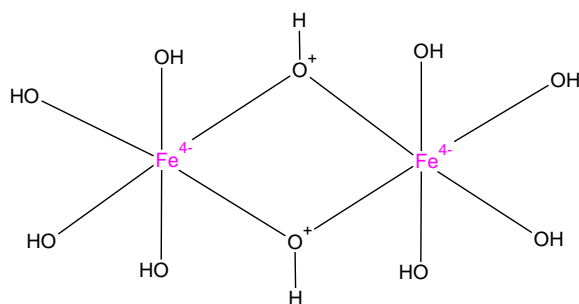


Figure 04 : ion complexe avec un ligand ponté OH.

I.2.3.3 Ligand ambidenté

Un ligand ambidenté possède deux atomes différents qui peuvent se lier à l'ion métallique, sans qu'ils puissent former un cycle chélate avec le métal à cause de leur arrangement stérique.

La figure **05** suivante montre un complexe avec un ligand ambidenté.

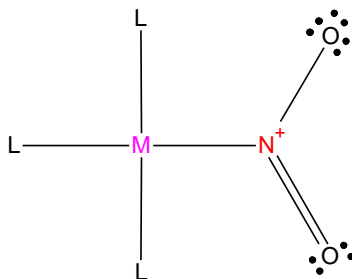


Figure 05 : complexe avec un ligand ambidenté.

I.2.3.4 Ligand macrocyclique

C'est un cas particulier de ligands chélatants, qui constitue un grand cycle de plusieurs atomes donneurs d'électrons (même sans le cation métallique), pouvant se lier à l'ion central [18].

La figure **06** suivante montre un exemple d'un ligand macrocyclique.

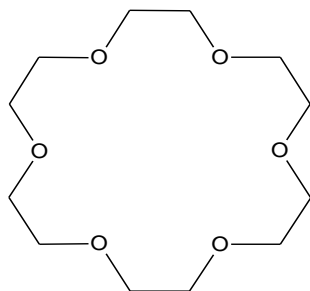


Figure 06 : éther-couronne.

I.3 Généralités sur les lanthanides

I.3.1 Historique

Les lanthanides ont vu le jour vers la fin du XVIII^{ème} siècle, cependant, la découverte et la séparation de ces éléments n'ont été faites que progressivement au cours du XIX^{ème} siècle, le dernier élément isolé fut le Lutécium, en 1907 [12].

I.3.2 Définition

C'est une famille de métaux très électropositifs, qui appartiennent à la période 6 et au bloc f (situés entre le bloc s et le bloc d) dans la classification périodique des éléments chimiques [19]. Cette famille comporte 15 éléments, allant du Lanthane (Z = 57) jusqu'au Lutécium (Z = 71).

Ils sont aussi appelés « terres rares », en incluant l'Yttrium (Z = 39) et le Scandium (Z = 21) qui ont des propriétés extrêmement voisines de celles des lanthanides [13].

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111							
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Ph	Hs	Mt	Ds	Rg							

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Lanthanides
 Terres rares

Figure 07 : classification des lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev [20].

I.3.3 Abondance des lanthanides

Bien que les lanthanides soient communément appelés « terres rares », ce terme n'est pas très approprié étant donné qu'ils sont relativement abondants dans la croûte

terrestre, en effet, le Thulium et le Lutécium les lanthanides les moins abondants sur terre existent à une concentration supérieure à celle du Bismuth et de l'Argent.

Tableau 01 : abondance des lanthanides dans la croûte terrestre [12].

Lanthanides	Abondance (ppm)
La	35
Ce	66
Pr	9,1
Nd	40
Pm	0,0
Sm	7
Eu	2,1
Gd	6,1
Tb	1,2
Dy	4,5
Ho	1,3
Er	3,5
Tm	0,5
Yb	3,1
Lu	0,8
Y	31

I.3.4 Propriétés fondamentales

Les lanthanides se distinguent par leurs propriétés chimiques relativement voisines, comparés aux éléments du bloc d qui présentent une variation importante de leurs propriétés.

I.3.4.1 Configuration électronique

Les lanthanides sont caractérisés par le remplissage progressif des orbitales 4f [12].

Ces éléments adoptent une configuration électronique de type $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^2$ sauf les quatre éléments Lanthane, Cérium, Gadolinium, Lutécium, qui présentent les

configurations $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$, $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ et $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ respectivement [13].

Tableau 02 : configuration électronique des lanthanides [12].

Lanthanide	Configuration électronique
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

I.3.4.2 Le degré d'oxydation

La perte de trois électrons de la couche de valence conduit à l'ion lanthanide trivalent (noté $\text{Ln}(+\text{III})$ ou Ln^{3+}) qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [19] et qui convient à une configuration électronique du type $[\text{Xe}] 4f^n$ [12].

Certains lanthanides prennent des états d'oxydation autres que (+III) à savoir (+II) et (+IV), ceci s'explique par la contribution des orbitales f inoccupées, demi-remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré [19].

Tableau 03 : les degrés d'oxydation usuels des lanthanides [13].

Lanthanide (Z)	DO usuel
La (57)	3
Ce (58)	3 ou 4
Pr (59)	3 ou 4
Nd (60)	3 ou 4
Pm (61)	3
Sm (62)	2 ou 3
Eu (63)	2 ou 3
Gd (64)	3
Tb (65)	3 ou 4
Dy (66)	3 ou 4
Ho (67)	3
Er (68)	3
Tm (69)	2 ou 3
Yb (70)	2 ou 3

I.3.4.3 Le rayon ionique

Le rayon ionique des lanthanides Ln^{3+} décroît régulièrement avec l'augmentation du nombre d'électrons de l'orbitale 4f, il va de 104 pm à 85 pm le long de la série. Ceci est dû à l'effet de contraction lanthanidique qui se traduit par l'augmentation de l'attraction du noyau sur les électrons externes, résultant de la faible efficacité de l'écrantage du noyau par les électrons de l'orbitale f [13].

I.3.4.4 Autres propriétés

- Dans les complexes Ln^{3+} , la liaison métal-ligand est purement ionique, cela est dû au fort effet de blindage des couches externes du nuage électronique que subissent les électrons 4f, ces derniers sont très peu sensibles à leur environnement chimique ce qui les rend incapables de former des liaisons covalentes [12][13].

- L'interaction ionique métal-ligand conduit à la formation de complexes labiles qui facilitent l'échange de ligands [12].

- Les ions lanthanides Ln^{3+} sont des acides forts et durs qui sont préférentiellement complexés par des bases dures [13].

I.4 Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de composés de coordination, dont on peut citer : la méthode sol-gel, hydrothermale, diffusion lente...etc.[2][21].

I.4.1 Diffusion lente

L'obtention de cristaux de bonne qualité est favorisée par la réaction lente entre les solutions des réactifs, cette dernière peut être réalisée de plusieurs manières : diffusion lente dans un tube à essai, dans un tube en H ou dans un tube fin [22][21], c'est à cette dernière méthode que nous nous sommes intéressés.

I.4.1.1 Principe de la méthode

La diffusion lente en tubes fins s'effectue à température ambiante. Elle consiste à introduire dans un tube en verre de 3 mm de diamètre, deux solutions de densités différentes et miscibles entre elles, l'une contenant le métal et l'autre le ligand, les deux solutions seront séparées de préférence par un solvant pur (l'un des deux solvants). Les cristaux se forment lentement à l'interface des deux phases.

La plus dense des solutions doit être placée au fond du tube [21].

La figure 08 suivante montre le matériel utilisé pour la synthèse par diffusion lente.



Figure 08 : Matériels nécessaires pour la synthèse par diffusion lente.

I.4.1.2 Avantages

- La capillarité du tube permet une très lente diffusion des deux solutions, ce qui favorise la cristallisation.
- Formation de cristaux de bonne qualité.
- Méthode peu coûteuse.

I.4.1.3 Inconvénients

- Cristallisation très lente.
- Faible rendement [21].

I.4.2 Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale a été utilisée pour la première fois par le géologue allemand Schafhäütl en 1845 dans le cadre de la synthèse de microcristaux en Quartz. Depuis, cette méthode a connu une évolution remarquable, ce qui a rendu son utilisation dans la préparation de solides cristallisés populaire [23].

I.4.2.1 Principe de la méthode

La synthèse hydrothermale consiste à introduire des précurseurs solubles ou insolubles en présence d'un solvant aqueux (l'eau) dans un autoclave, constitué d'une enceinte en téflon dont le taux de remplissage ne doit pas dépassé 32% de son volume.

L'autoclave est soumis à une augmentation de température (pour une enceinte en téflon ; la température ne doit pas aller au-delà de 200°C) en l'insérant pendant un ou plusieurs jours dans un four programmable, elle est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

La solution obtenue est filtrée et le produit récupéré sera lavé à l'eau distillée puis séché [23][24].

La figure **09** suivante montre le matériel utilisé pour la synthèse hydrothermale.



Figure 09 : Matériels de la synthèse hydrothermale (autoclave).

I.4.2.2 Avantages

- Simplicité du procédé, rentabilité, méthode non polluante.
- Fournit des particules très cristallines.
- Une basse température de fonctionnement en présence du solvant approprié [23].
- Préparation de composés comportant des éléments avec des états d'oxydation non usuels [24].
- Synthèse de matériaux hybrides préalablement prédits et thermodynamiquement contrôlés [25].
- Obtention de monocristaux parfaits [26].

I.5 Les méthodes de caractérisation

I.5.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est une classe de spectroscopie traitant la région IR dont le domaine le plus important se situe $(2.5-25) \mu\text{m}$ correspondant à des nombres d'ondes compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} [27].

L'appareil destiné à cette analyse est le spectromètre IR, dans lequel l'échantillon est traversé par un faisceau IR monochromatique [28], cette énergie absorbée va agir sur la vibration des molécules suivant les modes de vibration d'élongation (symétrique ou asymétrique) et de déformation (symétrique ou asymétrique, dans le plan ou hors du plan) [29].

Les résultats sont donnés sous forme d'un spectre IR, qui est le tracé de la transmittance (T%) en fonction du nombre d'ondes $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) [28].

L'analyse du spectre renseigne sur la nature des liaisons chimiques [28] et permet la caractérisation des groupements fonctionnels présents dans la molécule [27].

I.5.2 Diffraction des rayons X

C'est une méthode de caractérisation des solides, pouvant se faire sur poudre et sur monocristal.

I.5.2.1 Sur poudres

Elle consiste à soumettre un composé sous forme de poudre très fine à l'action d'un faisceau de RX monochromatique, ce dernier sera diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques suivant la loi de Bragg [30] ainsi schématisé dans la figure 10 et donnée par la relation :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Où :

θ : angle de diffraction ($^{\circ}$).

λ : longueur d'onde du faisceau de RX incident (\AA).

d : distance interatomique (\AA).

n : nombre entier.

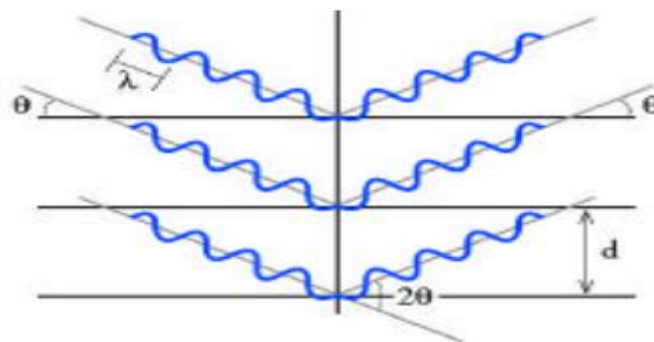


Figure 10 : schéma descriptif du processus de diffraction [31].

Les données sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre et les résultats sont recueillis sous forme d'un spectre de diffraction appelé diffractogramme qui donne

l'intensité des pics en fonction de 2θ ($^{\circ}$). L'interprétation de ce spectre permet de savoir l'état cristallin ou amorphe de notre composé, son identification par comparaison du spectre obtenu à une banque de donnée [30].

I.5.2.2 Sur monocristal

Cette technique consiste à faire fixer le cristal sur une tête goniométrique, qui permettra de le faire tourner dans toutes les directions et varier l'angle θ .

L'exposition de ce monocristal à un faisceau de RX produit des taches de diffraction qui seront enregistrées sur un film photographique plan [30].

Les résultats sont donnés sous forme d'un cliché, dont l'interprétation va permettre de déterminer la structure cristalline [32] ainsi que la symétrie interne de notre échantillon [30].

I.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette méthode consiste à mesurer les pertes de masse que subit une substance chimique, suite à sa décomposition ou bien vaporisation (si elle comporte des composants volatils) et cela en la soumettant à un chauffage dont la variation de température est programmée.

Les appareils TG fournissent des diagrammes appelés thermogrammes qui donnent la masse de l'échantillon analysé en fonction de la température.

L'interprétation de ces courbes permet de regrouper des informations sur la stabilité, ainsi que la cinétique de décomposition des composés analysés [33].

Chapitre II :
Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons entamer la partie expérimentale qui comportera les ligands ainsi que les métaux choisis, la synthèse des complexes, leur caractérisation (IR, DRX) ainsi que la discussion des résultats.

II.1 Les ligands utilisés

II.1.1 La 2,2'-bipyridine

La 2,2'-bipyridine (formule brute : $C_{10}H_8N_2$, masse molaire : $156,188 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $pK_a = 4,33$) est un solide blanc cristallisé, soluble dans les solvants organiques et peu soluble dans l'eau, jouant le rôle de ligand chélatant, il s'agit d'un composé chimique dans lequel deux fragments pyridine sont liés par une liaison entre les positions 2-C et 2'-C.

La figure 11 montre la 2,2'-bipyridine.

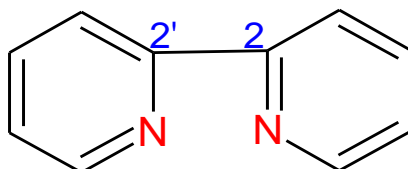


Figure 11 :2,2'-bipyridine.

II.1.2 L'acide glutarique

L'acide glutarique (formule brute : $C_5H_8O_4$, masse molaire : $132,115 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $pK_a = 4,34$ à 25°C) c'est un solide blanc cristallin, soluble dans l'eau, jouant le rôle d'un ligand chélatant, il s'agit d'un acide dicarboxylique linéaire à cinq atomes de carbone [34].

La figure 12 montre l'acide glutarique.

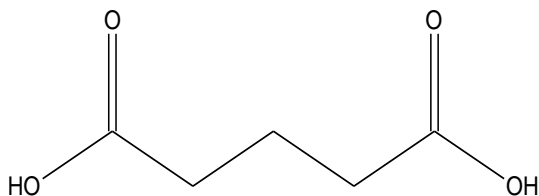


Figure 12 :l'acide glutarique.

II.2 Les métaux utilisés

II.2.1Terbium

Le mot terbium vient du dérivé d'Ytterby, ville de Suède où il fut découvert en l'an 1843 (XIX^{ème} siècle).

Le terbium de (symbole : Tb, numéro atomique : 65, masse molaire : 158,93 g.mol⁻¹, structure électronique : [Xe] 4f⁹ 6s²), possède deux principaux états d'oxydation [+3] et [+4] et un rayon atomique de 175 pm.

C'est un métal blanc argenté, qui s'oxyde lentement à l'air.

II.2.2 Samarium

Il a été découvert en 1879 par le français Paul-Emile Lecoq de Boisbandran.

Le samarium de (symbole : Sm, numéro atomique : 62, masse molaire : 150,36 g.mol⁻¹, structure électronique : [Xe] 4f⁶ 6s²), possède principalement les deux degrés d'oxydation [+2] et [+3] et un rayon atomique de 185 pm.

C'est un métal blanc argenté, relativement stable à l'air sec mais il s'oxyde en présence d'humidité.

II.2.3 Lanthane

Fut découvert au XIX^{ème} siècle, précisément en 1839. Son nom vient du grec « lanthanein » qui signifie « caché ».

Le lanthane de (symbole : La, numéro atomique : 57, masse molaire : 138,96 g.mol⁻¹, structure électronique : [Xe] 5d¹ 6s²), possède un état d'oxydation principal qui est [+3], et son rayon atomique est de 195 pm.

C'est un métal blanc argenté, mou, qui brûle facilement et se ternit rapidement à l'air.

II.2.4 Cérium

Son nom dérive de « cérés » qui veut dire « astéroïde », il a été découvert par les deux suédois Jöns Jacob Berzelius, et Wilhelm Hisinger ainsi que l'allemand Martin Heinrich Klaproth, en l'an 1803.

Le cérium de (symbole : Ce, numéro atomique : 58, masse molaire : 140,12 g.mol⁻¹, configuration électronique : [Xe] 4f² 6s²), possède deux degrés d'oxydation principaux [+3] et [+4] et un rayon atomique de 185 pm.

C'est un métal gris, le plus abondant de la série des lanthanides, il se ternit à l'air, brûle en cas de chauffage et soluble dans les acides [35].

II.3 synthèse des complexes

II.3.1 synthèse par méthode hydrothermale

Les complexes ont été synthétisés à partir d'un mélange de 0,2 mmol (0,2 g) de sel de lanthanides $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb(1)}, \text{Sm(2)}, \text{La(3)}, \text{Ce(4)}$), 0,3 mmol (0,0792 g) d'acide glutarique et de 0,2 mmol (0,0624 g) de 2,2'-bipyridine, dissout dans 20 ml d'eau bidistillée.

La solution est maintenue sous agitation pendant 15min jusqu'à dissolution de tous les réactifs. Le pH du mélange est ensuite ajusté par une solution aqueuse de NaOH (1 M) à pH 6,00 ; 5,60 ; 4,77 ; 4,34 pour le Tb, le Sm, le La et le Ce respectivement, on obtient une solution trouble avec formation d'un précipité blanc au fond du bécher.

La solution homogénéisée est transférée dans deux contenants en téflon. La synthèse s'est effectuée dans un autoclave soumis à une température de 150 °C pendant deux jours.

Les produits obtenus (cristaux transparents pour le Tb et le Sm, poudre blanche pour le La et marron pour le Ce) ont été récupérés par filtration, lavés à l'eau distillée et laissés sécher à température ambiante. Le filtrat de couleur jaune pâle est soumis à une température de 40 °C pendant 2 jours, puis à une évaporation lente à température ambiante.

Après 6 jours il y a eu formation de quelques grains de couleur (orange pour le Tb et le Sm, blanche pour le Ce) et une petite quantité de poudre blanche pour le La, qui ont été récupérés par filtration et laissés sécher à température ambiante.

II.3.2 synthèse par diffusion lente (tubes fins)

Pour des raisons techniques cette méthode de synthèse a été utilisée uniquement pour le Tb et le Sm. Pour chaque ion métallique 10 tubes fins ont été réalisés, pour cela on a préparé au préalable deux solutions :

La solution (1) : on dissout 130mg de nitrates de lanthanides $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb (1*)}, \text{Sm (2*)}$), (Tb : 0,0221 mmol ; Sm : 0,0225 mmol) avec 1,5 équivalents d'acide glutarique (Tb : 56,9348 mg, 0,0331 mmol; Sm : 57,9644 mg, 0,0337 mmol) dans 13 ml de solution de THF ($d_{\text{THF}} = 0,89 \text{ g.cm}^{-3}$).

La solution (2) : on dissout 1 équivalent de 2,2'-bipyridine (Tb : 44,8708mg, 0,0221 mmol ; Sm : 45,6833mg, 0,0225 mmol) dans 13 ml de méthanol ($d_{\text{méthanol}} = 0,791 \text{ g.cm}^{-3}$).

On verse dans chaque tube 1ml de la solution (1), puis une goutte de méthanol, par la suite on rajoute soigneusement sur les parois de chaque tube 1ml de la solution (2) et enfin, on les couvre avec du parafilm; et on les laisse à température ambiante.

Après dix jours, il y a eu formation d'une petite quantité de poudre fine de couleur blanche à l'interface des deux solutions, qui finit par descendre au fond des tubes, avec une diminution du volume des solutions.

Après trente jours, il s'est formé une quantité plus importante de poudre avec une plus grande diminution du volume des solutions.

II.4 Caractérisation et discussion des résultats

II.4.1 Spectres IR des ligands

Dans la suite du chapitre, on notera la 2,2'-bipyridine L_1 et l'acide glutarique L_2 .

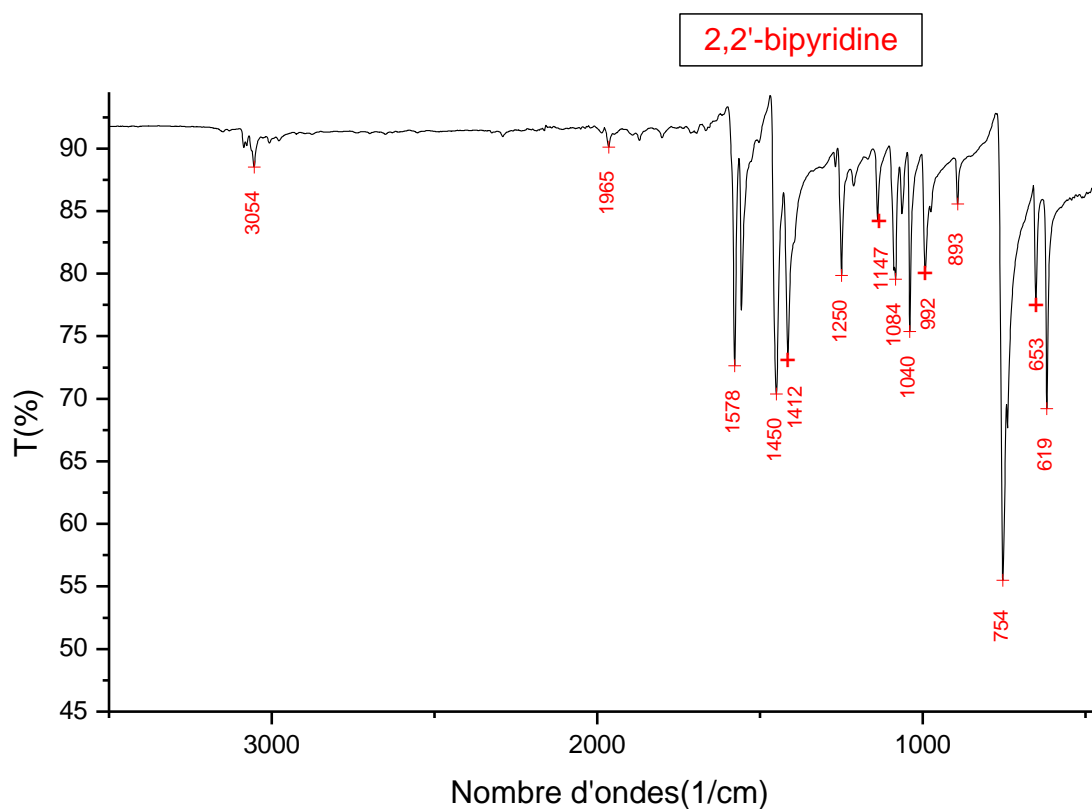
Les spectres IR des ligands L_1 et L_2 sont représentés sur les figures **13** et **14** respectivement.

II.4.1.1 Ligand L_1

Le spectre IR du ligand L_1 est caractérisé par la présence d'une bande fine et très faible de la vibration $\nu(\text{C-H})$ vers 3054 cm^{-1} .

De neuf fines bandes d'intensité moyenne vers 1578 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} , 992 cm^{-1} , 653 cm^{-1} et 619 cm^{-1} dues aux vibrations $\nu(\text{C=N})$ du groupement azomethine, $\nu(\text{C=C})$, vibration d'extension du cycle, $\nu(\text{C-N})$, vibration du cycle aromatique mononucléaire, $\delta(\text{C-C})$, $\delta(\text{C=C})$ du cycle hors du plan et $\delta(\text{C=C-C})_{\text{benzène}}$ respectivement.

Ainsi que par la présence d'un pic intense vers 754 cm^{-1} attribué à la vibration $\delta(\text{C-H})$ hors du plan [36].

Figure 13 : spectre IR de L_1 .Tableau 04 : les principales bandes de vibration de L_1 .

Bande de vibration	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité
$\nu(\text{C-H})$	3054	Faible-fine
$\nu(\text{C=N})$	1578	Moyenne-fine
$\nu(\text{C=C})$	1450	Moyenne-fine
extension du cycle	1412	Moyenne-fine
$\nu(\text{C-N})$	1250	Moyenne-fine
cycle aromatique mononucléaire	1084 et 1040	Moyenne-fine
$\delta(\text{C-C})$	992	Moyenne-fine
$\delta(\text{C-H})$	754	Intense-fine
$\delta(\text{C=C})$ du cycle hors du plan	653	Moyenne-fine
$\delta(\text{C=C-C})$ benzène	619	Moyenne-fine

II.4.1.2 Ligand L₂

Le spectre IR du ligand L₂ est caractérisé par la présence d'une bande à 2954 cm⁻¹ due aux vibrations $\nu(\text{O}-\text{H})$ celle-ci est assez fine et s'est déplacée vers les faibles nombres d'ondes à cause de la présence des liaisons hydrogène et une autre bande à 2901 cm⁻¹ associée aux vibrations attribués $\nu(\text{C}-\text{H})$ [37].

De plus, on retrouve un pic intense caractéristique à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers 1683 cm⁻¹ ainsi qu'une bande fine d'intensité moyenne typique de la vibration $\delta(\text{O}-\text{H})$ à 1406 cm⁻¹.

Trois pics d'intensités moyennes se présentent vers 1301 cm⁻¹, 1261 cm⁻¹, 1203 cm⁻¹ propres aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ et une bande vers 911 cm⁻¹ due à la vibration $\delta(\text{O}-\text{H})_{\text{lié}}$ hors du plan, et un pic moyen vers 761 cm⁻¹ dû aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{H})$ [36].

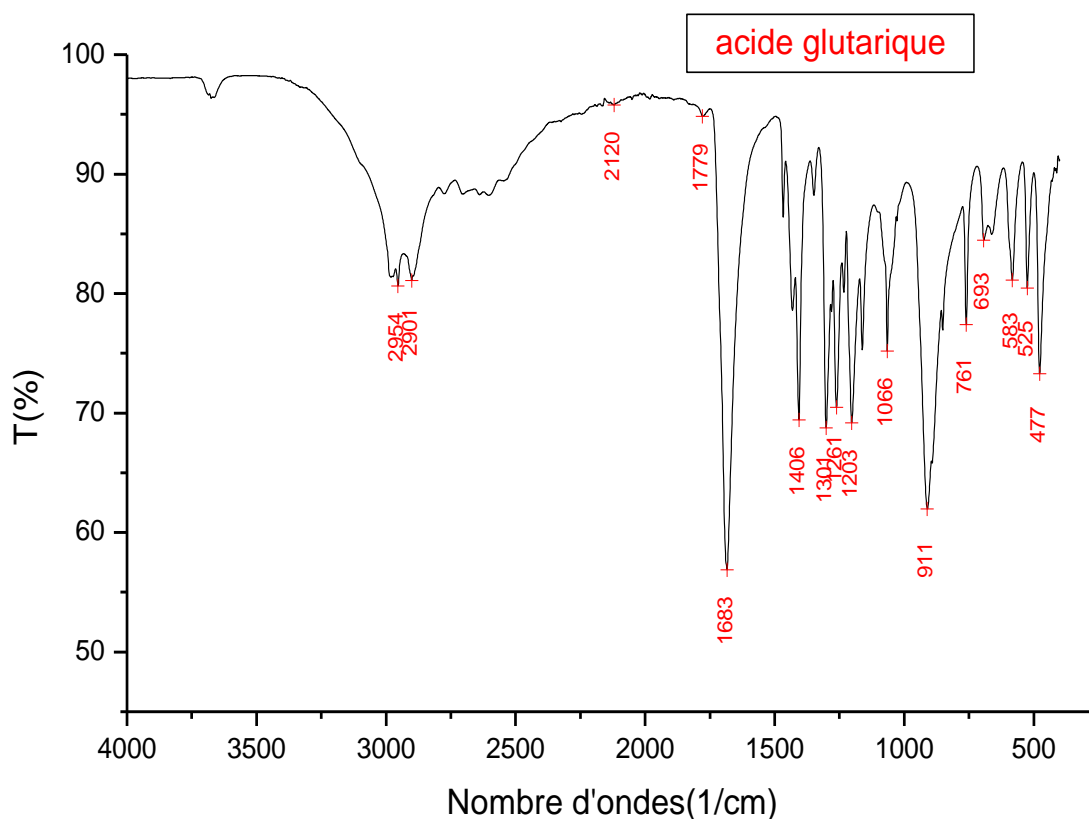


Figure 14 : spectre IR de L₂.

Tableau 05 : les principales bandes de vibration IR de L₂.

Bande de vibration	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité
$\nu(\text{O-H})$	2954	Faible-large
$\nu(\text{C-H})$	2901	Faible-large
$\nu(\text{C=O})$	1683	Intense-fine
$\delta(\text{O-H})$	1406	Moyenne-fine
$\nu(\text{C-O})$	1301, 1261, 1203	Moyenne-fine
$\delta(\text{O-H})_{\text{lié}}$	911	Intense-fine
$\nu(\text{C-H})$	761	Moyenne-fine

Dans ce qui suit, on notera les composés obtenus par méthode hydrothermale par complexe **1**, complexe **2**, complexe **3** et complexe **4** pour le Tb, le Sm, le La et le Ce respectivement et ceux obtenus par diffusion lente en tubes fins par complexe **1*** et complexe **2*** pour le Tb et le Sm respectivement.

II.4.2 Complexes de Tb

II.4.2.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale

II.4.2.1.1 Spectre IR du complexe 1

Les spectres IR des complexes sont interprétés par comparaison à ceux des deux ligands.

Le spectre IR du complexe **1** est représenté sur la figure **15**.

D'après l'analyse du spectre IR du complexe **1**, on remarque l'apparition d'une bande intense vers 1538 cm⁻¹ caractéristique des vibrations $\nu(\text{C=N})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ des ligands L₁ et L₂ respectivement [8] qui est la superposition de ces deux pics de vibration.

Deux pics fins et intenses se présentent vers 1459 cm⁻¹ et 1413 cm⁻¹, ils sont typiques des vibrations $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ du ligand L₂.

Une fine bande d'intensité moyenne vers 1273 cm⁻¹ due aux vibrations $\nu(\text{C-N})$ du ligand L₁.

Une faible bande apparaît vers 1011 cm⁻¹, due à la vibration $\delta(\text{C-C})$ du ligand L₁.

Une fine bande moyenne se présente vers 754 cm⁻¹, attribuée à la vibration $\delta(\text{C-H})$ du ligand L₁ [8].

On remarque aussi apparition de deux nouvelles bandes vers 545 cm^{-1} et 481 cm^{-1} attribuées aux liaisons métal-N et métal-O respectivement.

L'analyse de ce spectre montre que les deux ligands L_1 et L_2 se sont liés au métal.

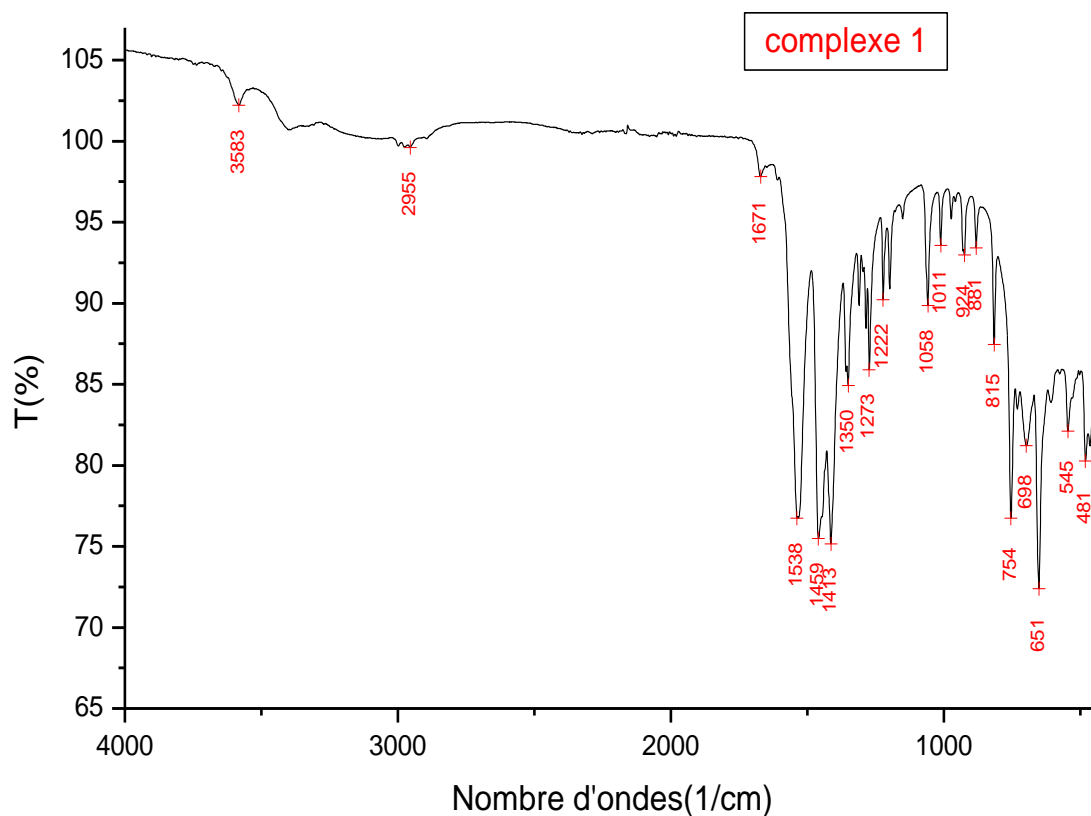


Figure 15 : spectre IR du complexe 1.

II.4.2.1.2 Diffractogramme du complexe 1

Le diffractogramme du complexe 1 est représenté sur la figure 16.

L'analyse du diffractogramme du complexe 1 montre l'apparition de pics fins et intenses qui correspondent à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

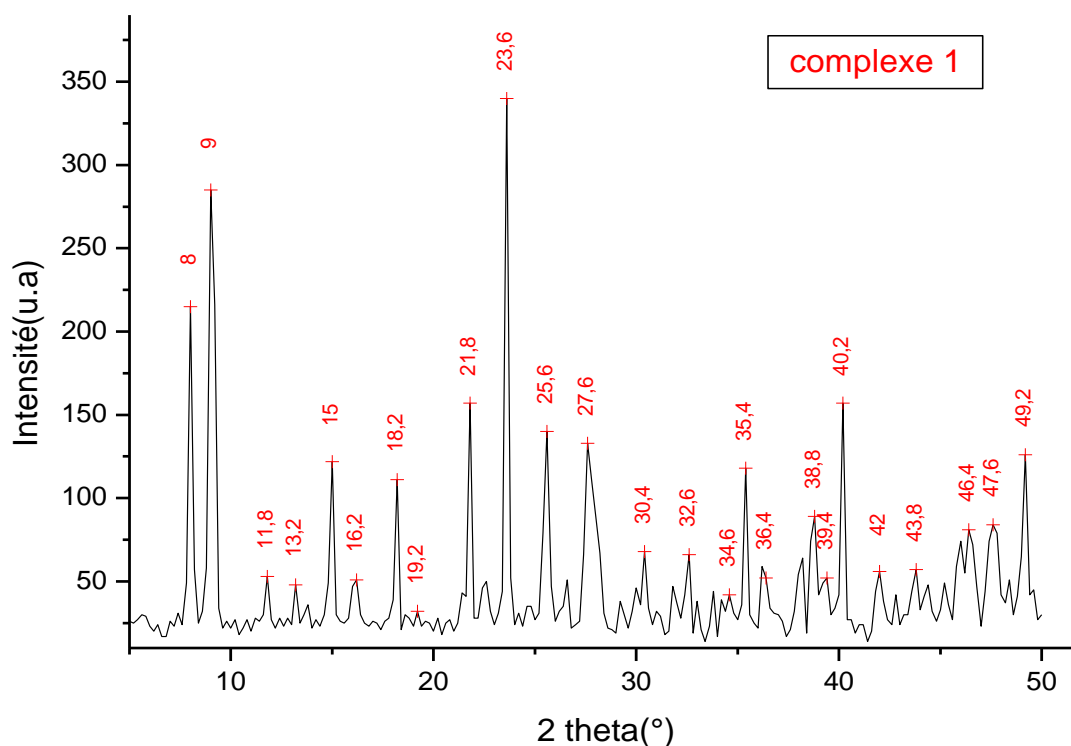


Figure 16 : diffractogramme du complexe 1.

A notre connaissance, une seule structure cristalline a été résolue pour les complexes de terres rares formés avec l'acide glutarique et la 2,2'-bipyridine, ces complexes iso-structuraux ont pour formule $[Ln(bipy)(glut)(NO_3)]$ [8].

La comparaison de leur diffractogramme à celui de notre complexe **1** montre qu'ils sont différents et prouve que notre complexe est original.

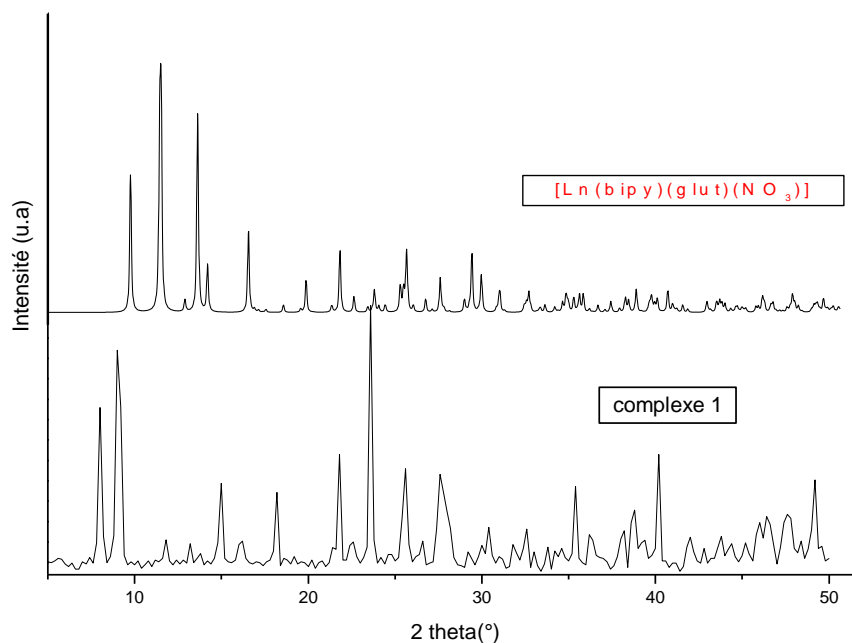


Figure 17 : diffractogramme du complexe **1** avec celui de la littérature.

II.4.2.2 Complexe obtenu par diffusion lente

II.4.2.2.1 Spectre IR du complexe **1***

Le spectre IR de complexe **1*** est représenté sur la figure **18**.

D'après le spectre IR du complexe **1***, les bandes de vibration d'élongation des liaisons $\nu(\text{C}=\text{N})$ du ligand L_1 et celle $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ du ligand L_2 se superposent et donnent un pic intense à 1587 cm^{-1} .

Les deux bandes de vibration $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ du ligand L_2 apparaissent vers 1445 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} .

Une fine bande d'intensité moyenne vers 1303 cm^{-1} due aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{N})$ du ligand L_1 .

Une fine bande d'intensité moyenne apparaît vers 1014 cm^{-1} , due à la vibration $\delta(\text{C}-\text{C})$ du ligand L_1 .

La bande de vibration de déformation caractéristique des liaisons ($\text{C}-\text{H}$) du ligand L_1 apparaît à 763 cm^{-1} [8].

On remarque aussi apparition de deux nouvelles bandes vers 512 cm^{-1} et 410 cm^{-1} attribuées aux liaisons métal-N et métal-O respectivement.

L'analyse de ce spectre montre clairement que les deux ligands L_1 et L_2 se sont liés au métal.

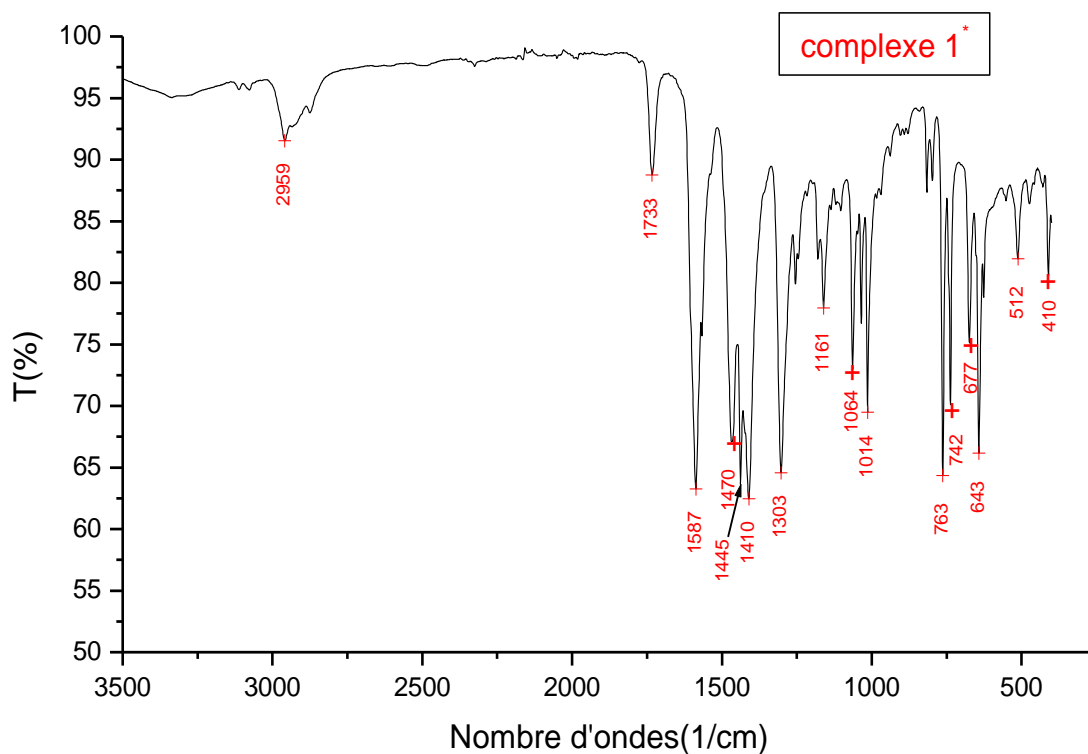


Figure 18 : spectre IR du complexe 1*.

Vu que la quantité du produit récupérée n'était pas suffisante, on n'a pas pu faire l'analyse DRX sur poudre.

II.4.2.3 Comparaison des spectres IR des deux complexes de Tb synthétisés

Les deux spectres IR superposés sont représentés sur la figure 19.

Les deux spectres IR ont la même allure et présentent les mêmes pics mais avec des intensités différentes.

On déduit par cela que les deux complexes ont la même composition.

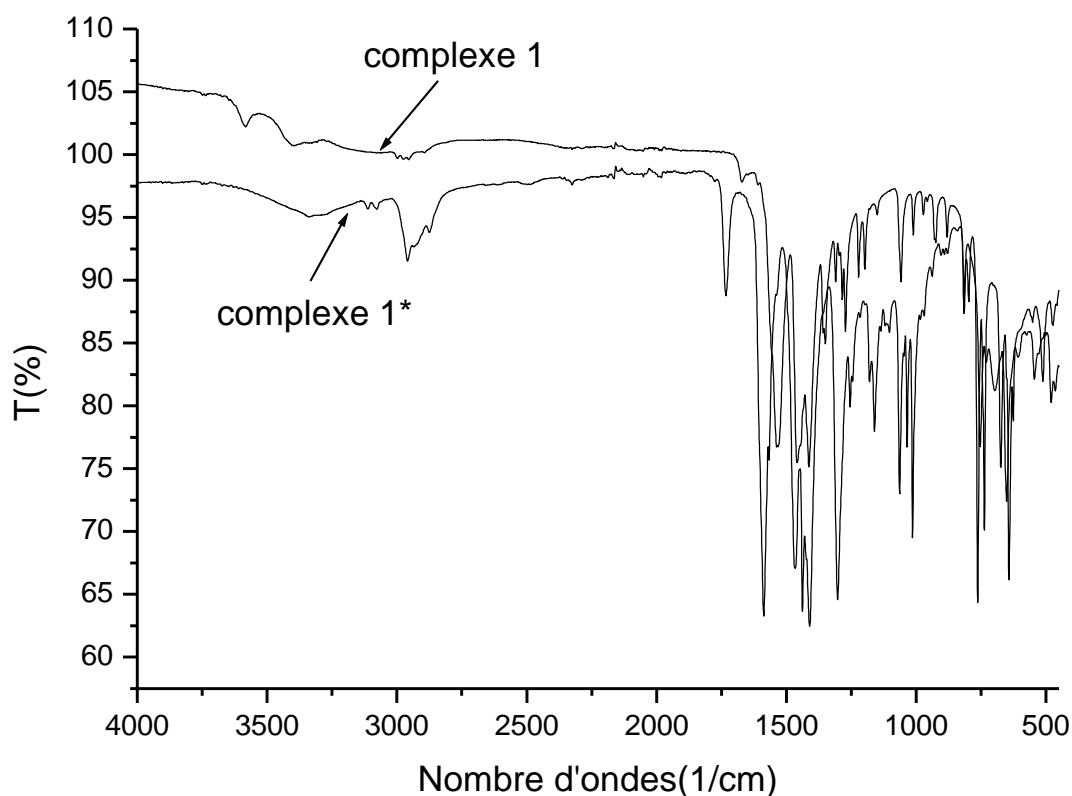


Figure 19 : spectres IR des complexes **1** et **1*** superposés.

II.4.3 Complexes de Sm

II.4.3.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale

II.4.3.1.1 Spectre IR du complexe 2

Le spectre IR du complexe **2** est représenté sur la figure **20**.

L'analyse du spectre IR du complexe **2** montre, la présence d'une bande intense vers 1526 cm^{-1} due aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ des ligands L_1 et L_2 respectivement [8].

Deux pics fins et intenses apparaissent vers 1443 cm^{-1} et 1411 cm^{-1} , spécifiques des vibrations $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ du ligand L_2 .

Une fine bande d'intensité moyenne vers 1271 cm^{-1} due aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{N})$ du ligand L_1 .

Une faible bande se manifeste vers 1010 cm^{-1} , typique de la vibration $\delta(\text{C}-\text{C})$ du ligand L_1 .

Une fine bande moyenne se présente vers 752 cm^{-1} , due à la vibration $\delta(\text{C}-\text{H})$ du ligand L_1 [8].

On remarque aussi apparition de deux nouvelles bandes vers 542 cm^{-1} et 479 cm^{-1} attribuées aux liaisons métal-N et métal-O respectivement.

On déduit de cette analyse que les deux ligands L_1 et L_2 se sont liés au métal.

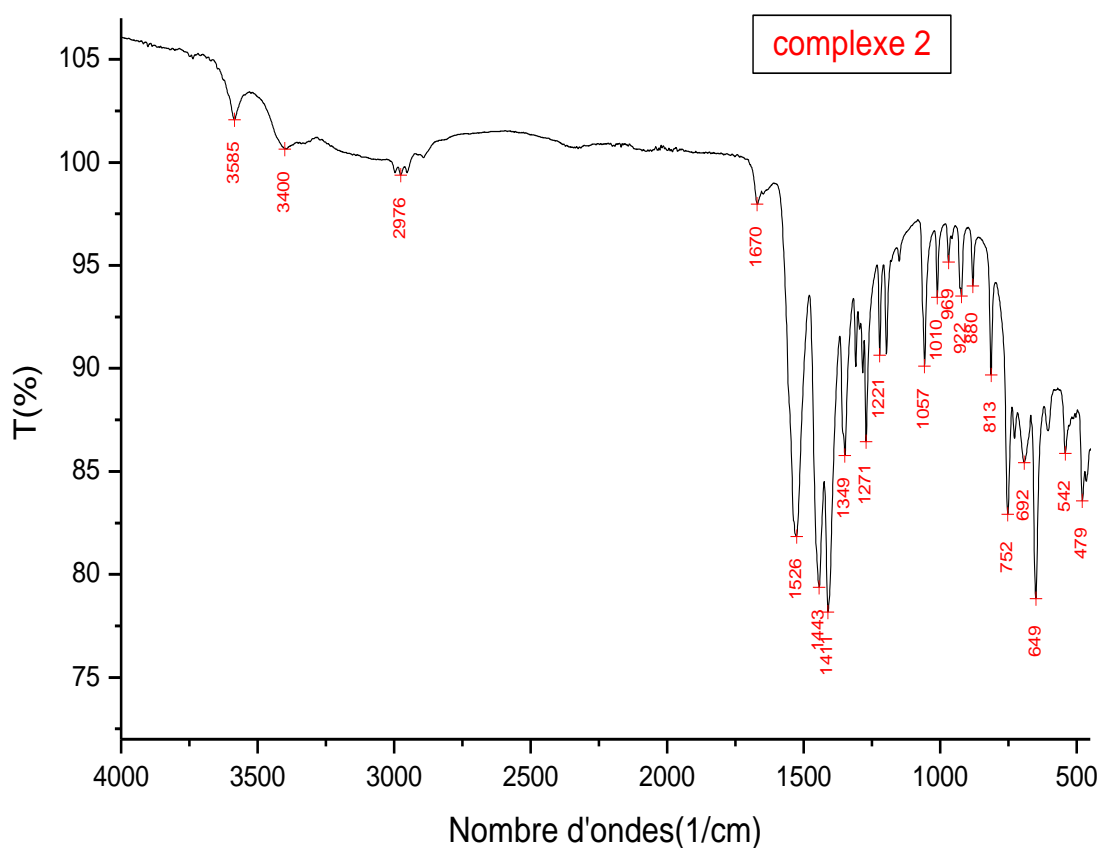


Figure 20 : spectre IR du complexe 2.

II.4.3.1.2 Diffractogramme du complexe 2

Le diffractogramme du complexe **2** est représenté sur la figure **21**.

L'analyse du diffractogramme du complexe **2** montre l'apparition de pics fins et intenses qui peuvent être assimilés à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

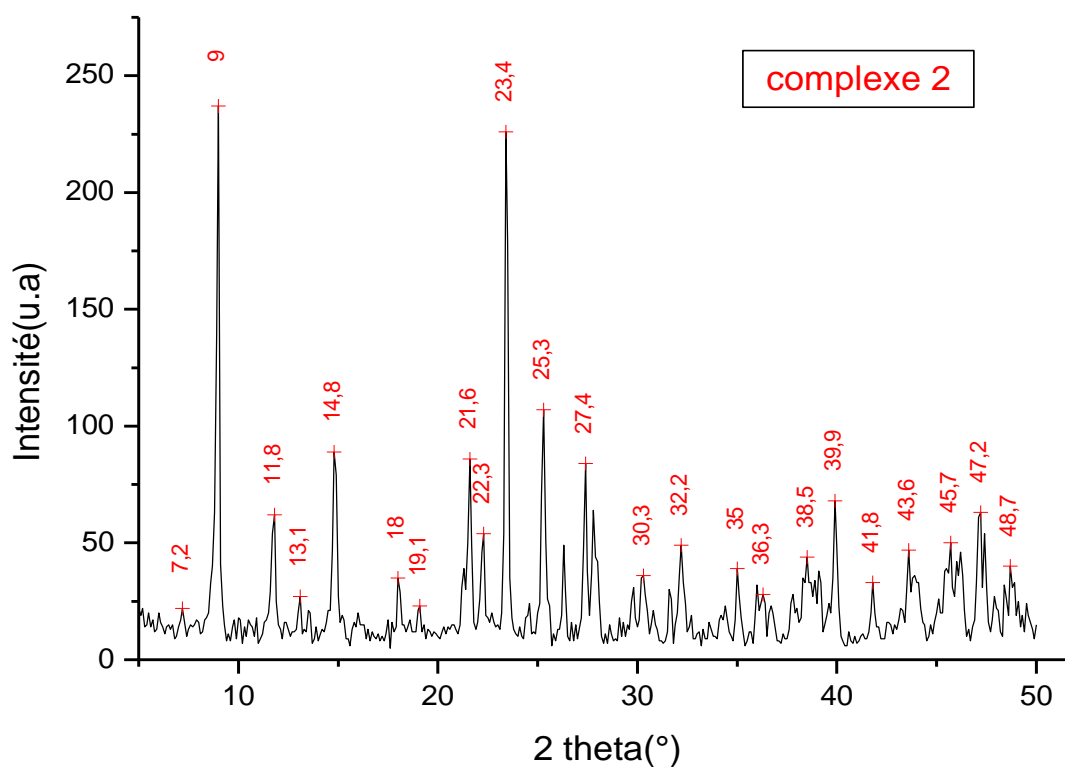


Figure 21 : diffractogramme du complexe **2**.

La comparaison de ce spectre avec celui rapporté dans la littérature du complexe $[\text{Ln}(\text{bipy})(\text{glut})(\text{NO}_3)]$ montre que notre complexe est original.

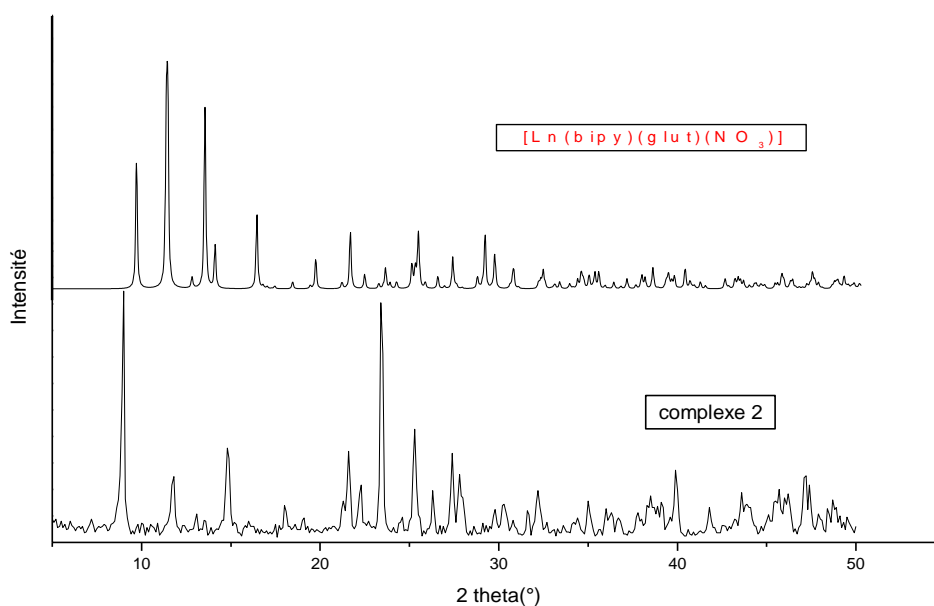


Figure 22 : diffractogramme du complexe **2** avec celui de la littérature.

II.4.3.2 Complexe obtenu par diffusion lente

II.4.3.2.1 Spectre IR du complexe 2*

Le spectre IR du complexe **2*** est représenté sur la figure **23**.

La bande de vibration des liaisons $\nu(\text{C}=\text{N})$ du ligand L_1 et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ du ligand L_2 sont observées à 1583 cm^{-1} .

Deux fines bandes intenses se présentent vers 1438 cm^{-1} et 1407 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ du ligand L_2 .

Une fine bande d'intensité moyenne vers 1299 cm^{-1} due aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{N})$ du ligand L_1 .

Une fine bande d'intensité moyenne apparaît vers 1013 cm^{-1} , spécifique de la vibration $\delta(\text{C}-\text{C})$ du ligand L_1 .

Une fine bande intense se présente vers 763 cm^{-1} , due à la vibration $\delta(\text{C}-\text{H})$ du ligand L_1 [8].

On remarque aussi apparition de deux nouvelles bandes vers 509 cm^{-1} et 412 cm^{-1} attribuées aux liaisons métal-N et métal-O respectivement.

On déduit que les deux ligands L_1 et L_2 se sont liés au métal.

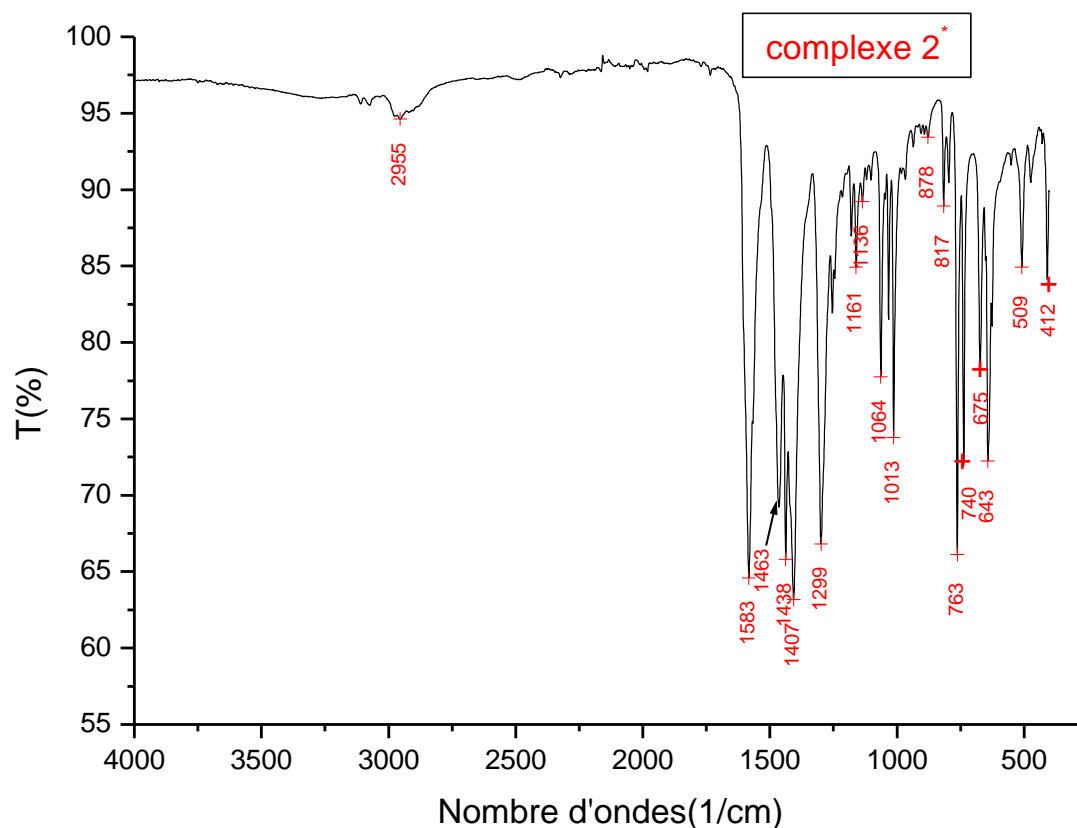


Figure 23 : spectre IR du complexe 2*.

On n'a pas pu faire l'analyse DRX sur poudre de ce composé car la quantité de produit récupérée n'était pas suffisante.

II.4.3.3 Comparaison des spectres IR des deux complexes de Sm synthétisés

Les deux spectres IR superposés sont représentés sur la figure 24.

Les deux spectres IR ont la même allure et présentent les mêmes pics un peu décalés et avec des intensités différentes.

On déduit par cela que les deux complexes ont la même composition.

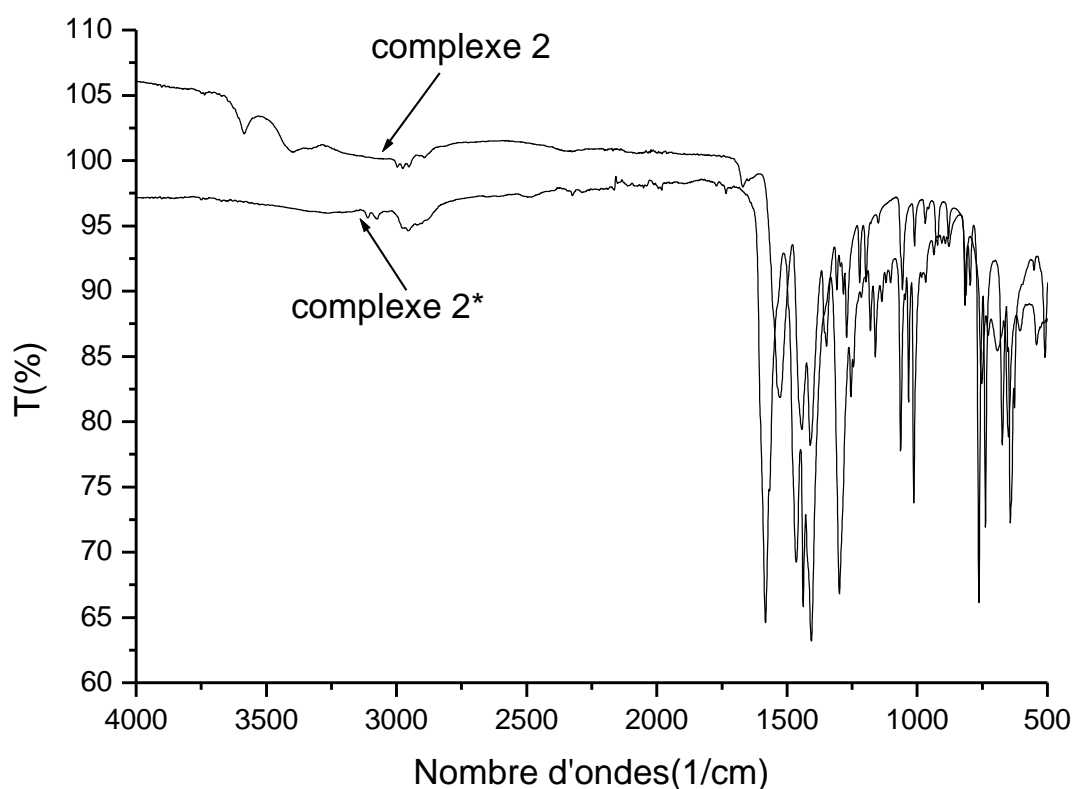


Figure 24 : spectre IR des complexes **2** et **2*** superposés.

II.4.4 Complexes de La

II.4.4.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale

II.4.4.1.1 Spectre IR du complexe **3**

Le spectre IR du complexe **3** est représenté sur la figure **25**.

L'analyse du spectre IR du complexe **3** montre l'apparition des pics caractéristiques du ligand L_2 notamment vers 1552 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ et deux autres pics vers 1442 cm^{-1} et 1408 cm^{-1} dus aux vibrations $\nu_s(\text{COO}^-)$ [8].

Par contre les deux pics caractéristiques du ligand L_1 à 763 cm^{-1} et 1011 cm^{-1} ne sont pas observés, ce qui montre que ce ligand ne s'est pas lié au La^{3+} .

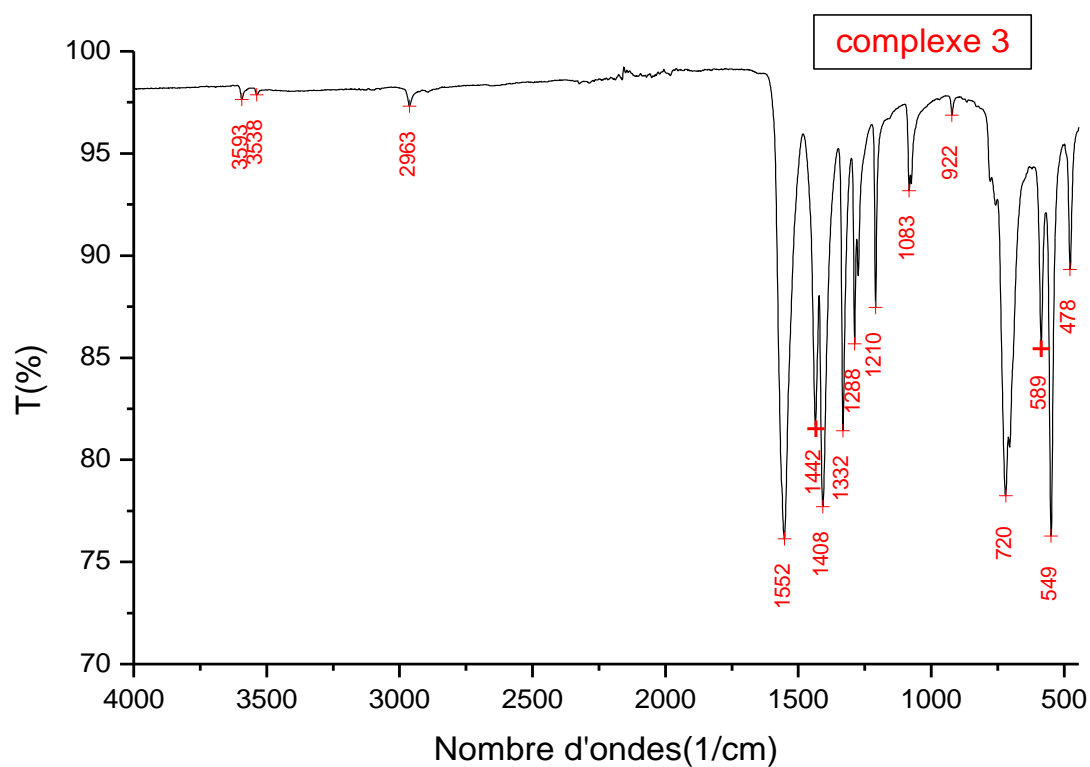


Figure 25 : spectre IR du complexe 3.

II.4.4.1.2 Diffractogramme du complexe 3

Le diffractogramme du complexe 3 est représenté sur la figure 26.

L'analyse du diffractogramme du complexe 3 montre l'apparition de pics fins et intenses qui peuvent être assimilés à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

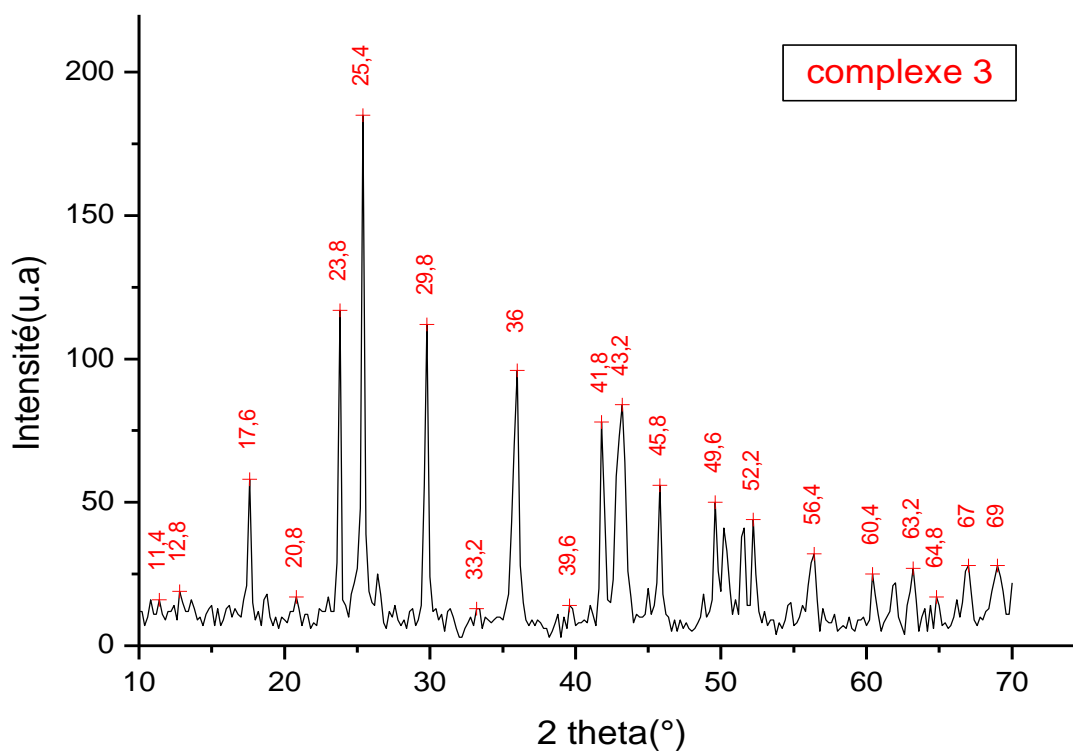


Figure 26 : diffractogramme du complexe 3.

Dans la littérature, il existe 2 composés de La avec l'acide glutarique, nous avons réussi à avoir le diffractogramme du $[\text{La}_2(\text{glut})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [38], sa comparaison avec celui de notre composé montre qu'ils sont différents, ce qui suggère que notre composé peut être original.

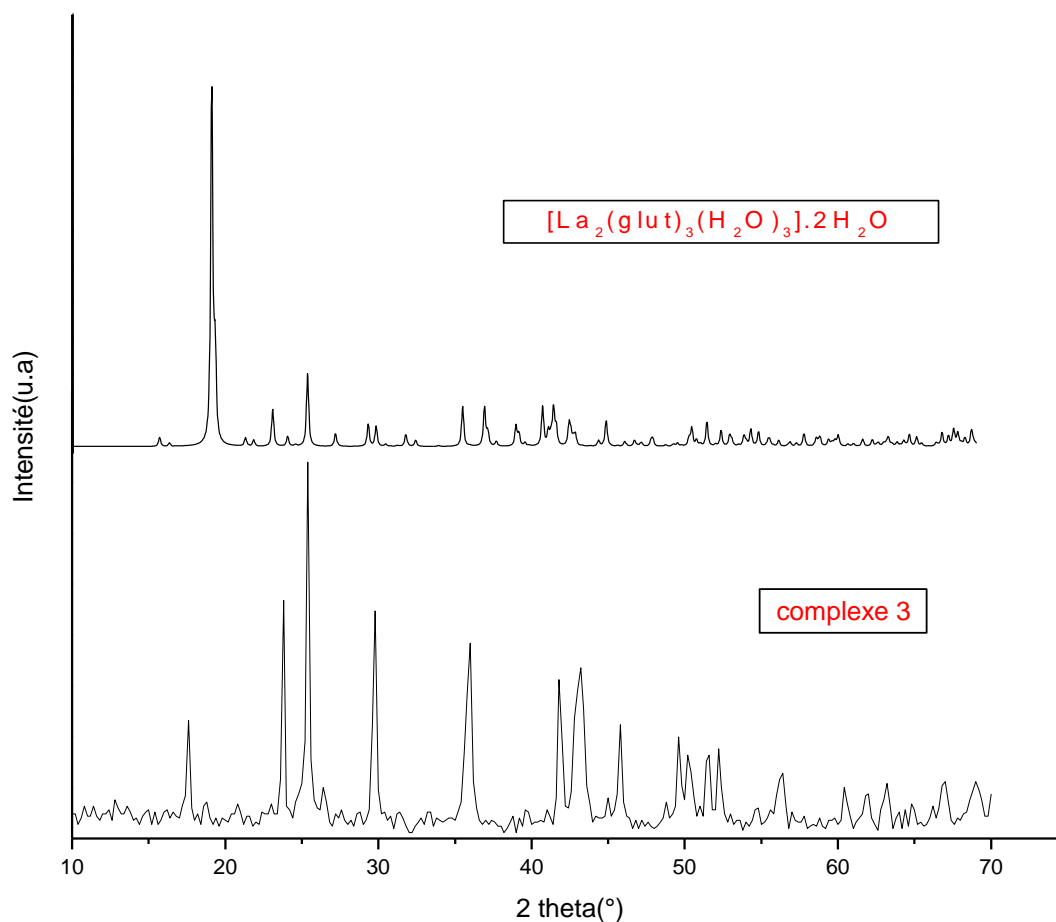


Figure 27 : diffractogramme du complexe **3** avec celui de la littérature.

II.4.5 Complexes de Ce

II.4.5.1 Complexe obtenu par voie hydrothermale

II.2.5.1.1 Spectre IR du complexe **4**

Le spectre IR du complexe **4** est représenté sur la figure **28**.

Le spectre IR du complexe **4** présente très peu de bandes, il n'est de ce fait pas exploitable.

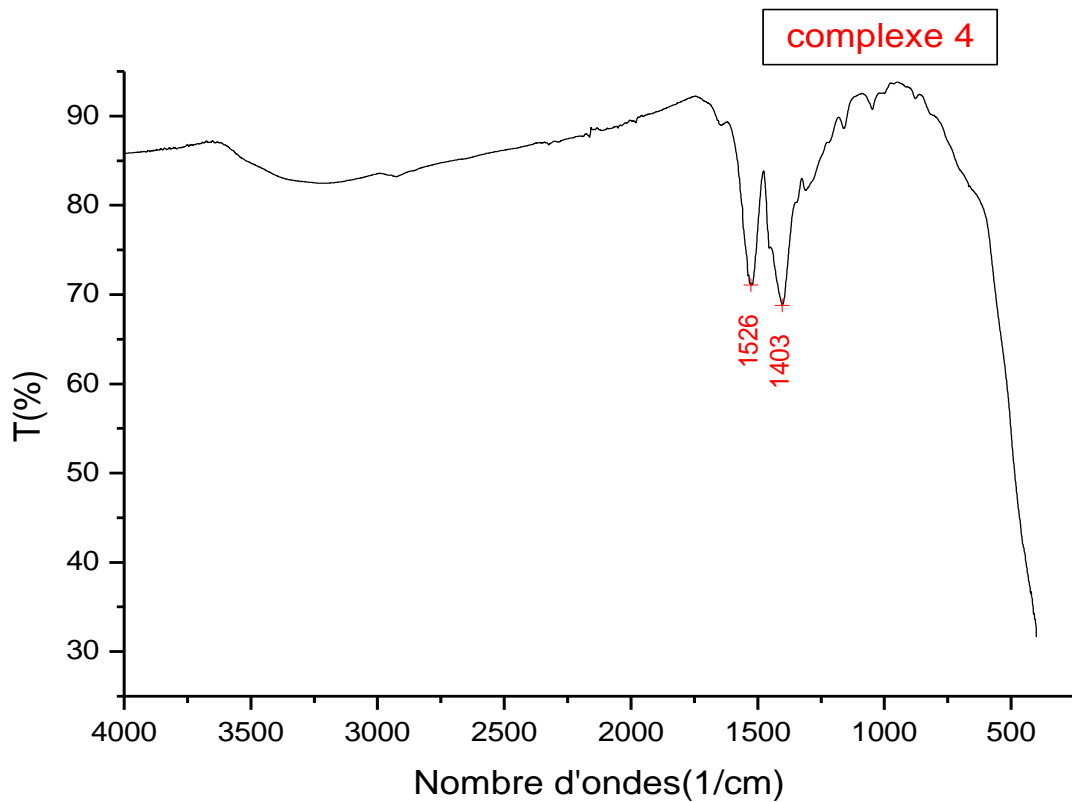


Figure 28 : spectre IR du complexe **4**.

II.4.5.1.2 Diffractogramme du complexe 4

Le diffractogramme du complexe **4** est représenté sur la figure **29**.

Le diffractogramme du complexe **4** présente quelques pics larges et intenses avec présence de bruit de fond qui correspondent à une structure cristalline.

L'élargissement des bandes est dû à la taille nanométrique des particules.

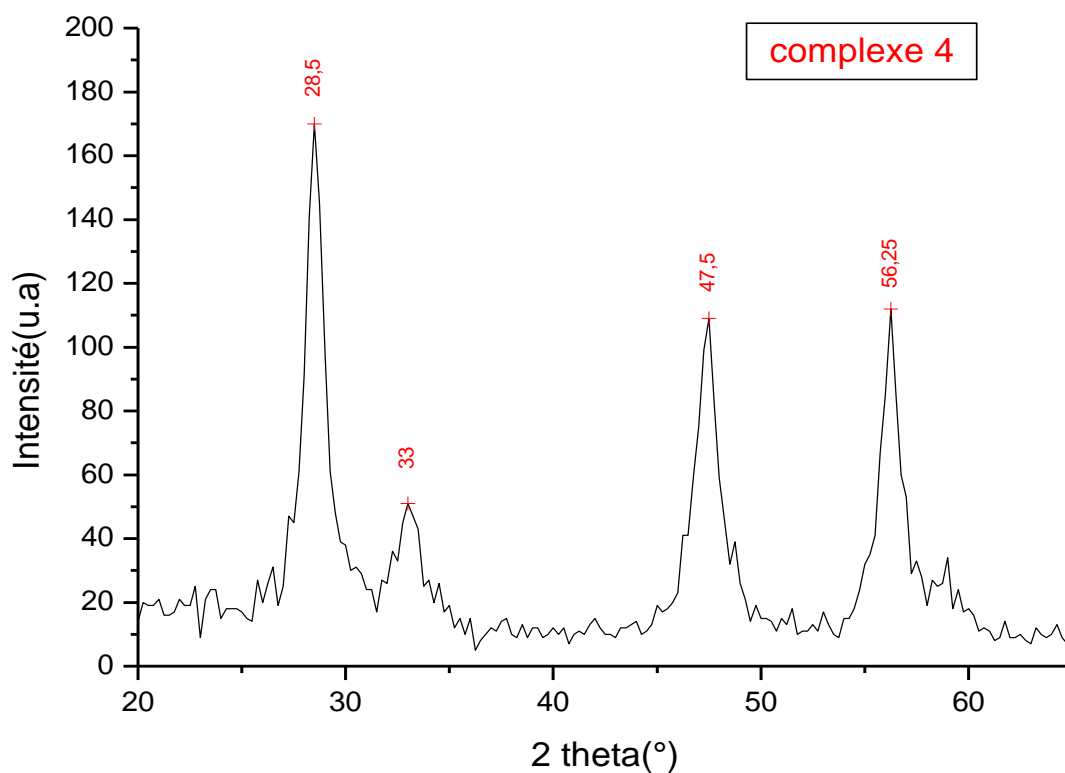


Figure 29 : diffractogramme du complexe 4.

Pour le complexe de Ce la littérature ne présente pas d'étude analogue pour qu'on puisse s'y référer.

Les principales bandes de vibration des ligands et complexes synthésés sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 06 : principales bandes de vibration IR des complexes synthétisés.

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ composé	ν_{as} (COO ⁻)	ν (C=N)	ν_{s} (COO ⁻)	ν (C-N)	δ (C-C)	δ (C-H)	ν (Ln-N)	ν (Ln-O)
L₁	-	1578	-	1250	992	754	-	-
L₂	1683	-	1406	-	-	-	-	-
Complexe 1	1538	1538	1413, 1459	1273	1011	754	554	481
Complexe 1*	1587	1587	1445 1410	1303	1014	763	512	410
Complexe 2	1526	1526	1411, 1443	1271	1010	752	542	479
Complexe 2*	1583	1583	1438 1407	1299	1013	763	509	412
Complexe 3	1552	-	1408, 1442	-	-	-	589, 549	478
Complexe 4	-	-	-	-	-	-	-	-

La comparaison des spectres IR des complexes à ceux des ligands montre :

- Le déplacement de la bande $\nu(\text{C-N})$ de la bipyridine, une fois complexée vers les grands nombres d'ondes, ce qui montre que ce ligand s'est lié par l'atome d'azote.
- Le déplacement de la bande $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ vers les grands nombres d'ondes montrant l'implication de ce groupement dans la coordination.
- L'apparition de nouvelles bandes vers les faibles nombres d'ondes, attribuées aux liaisons (métal-N) et (métal-O) formés après complexation.

Les diffractogrammes de nos quatre complexes synthétisés par la méthode hydrothermale sont superposés et présentés sur la figure **30**, qui montre clairement que ces trois composés ont des structures différentes.

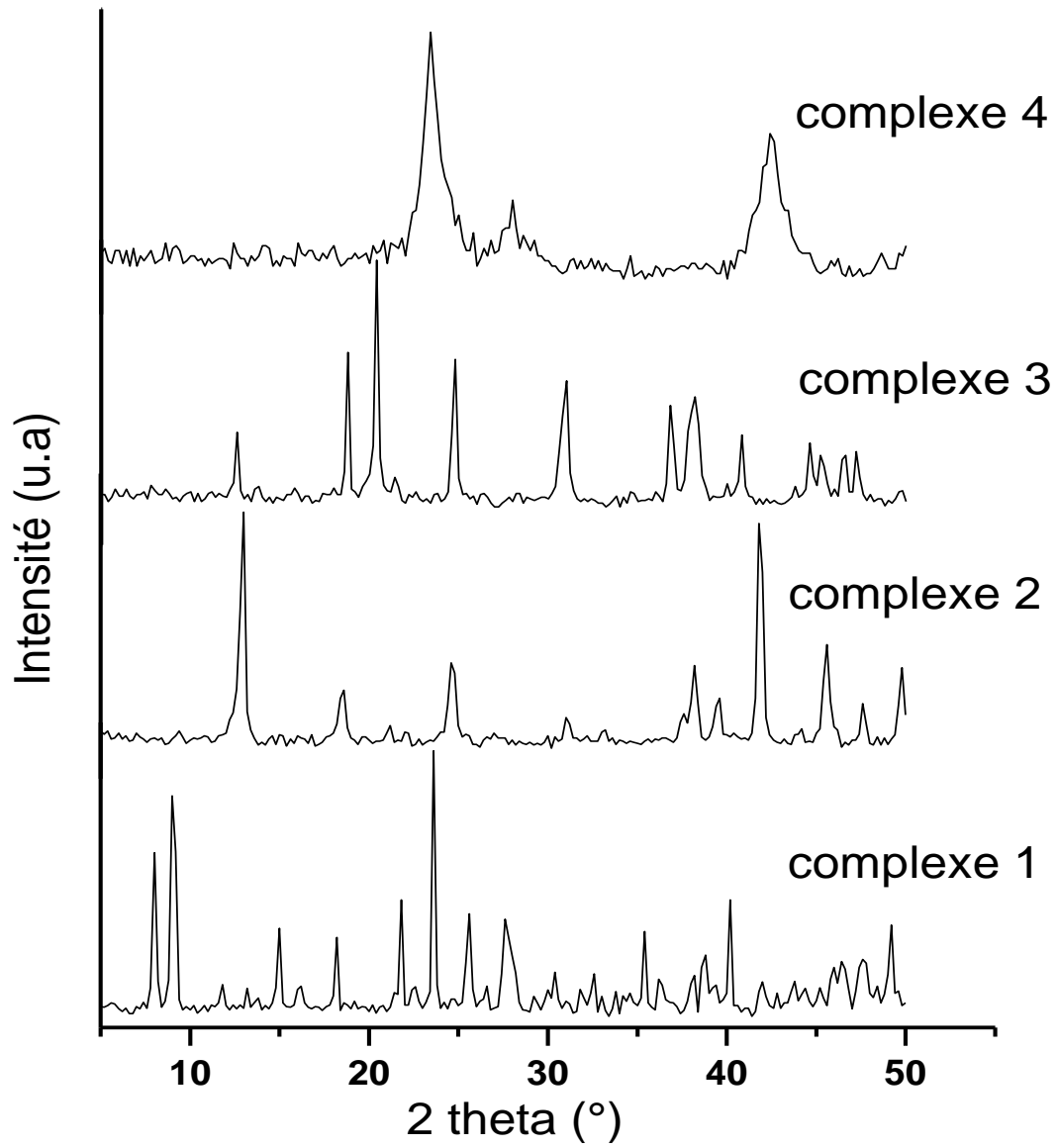


Figure 30 : diffractogrammes des complexes synthétisés par voie hydrothermale.

Chapitre III :
Comportement thermique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous une atmosphère inerte (N_2) avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, allant de la température ambiante jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Les thermogrammes des complexes **1**, **2**, **3** et **4** sont représentés sur les figures **31**, **32**, **33** et **34** respectivement.

III.1 Complexe 1

D'après le thermogramme du complexe **1**, on remarque que notre composé se décompose en deux étapes.

Dans l'intervalle de température ($27\text{-}151$) $^\circ\text{C}$, on a la première perte de masse de 12% qui peut correspondre à une perte de molécules d' H_2O .

Par la suite, on a stabilité du composé jusqu'à une température de $384\text{ }^\circ\text{C}$.

Une deuxième perte de masse de 33% est observée dans l'intervalle de température ($384\text{-}800$) $^\circ\text{C}$ qu'on peut attribuer à la décomposition de la partie organique.

Dans le domaine de température ($800\text{-}1000$) $^\circ\text{C}$ on retrouve le composé final qu'on suppose être l'oxyde métallique Tb_2O_3 .

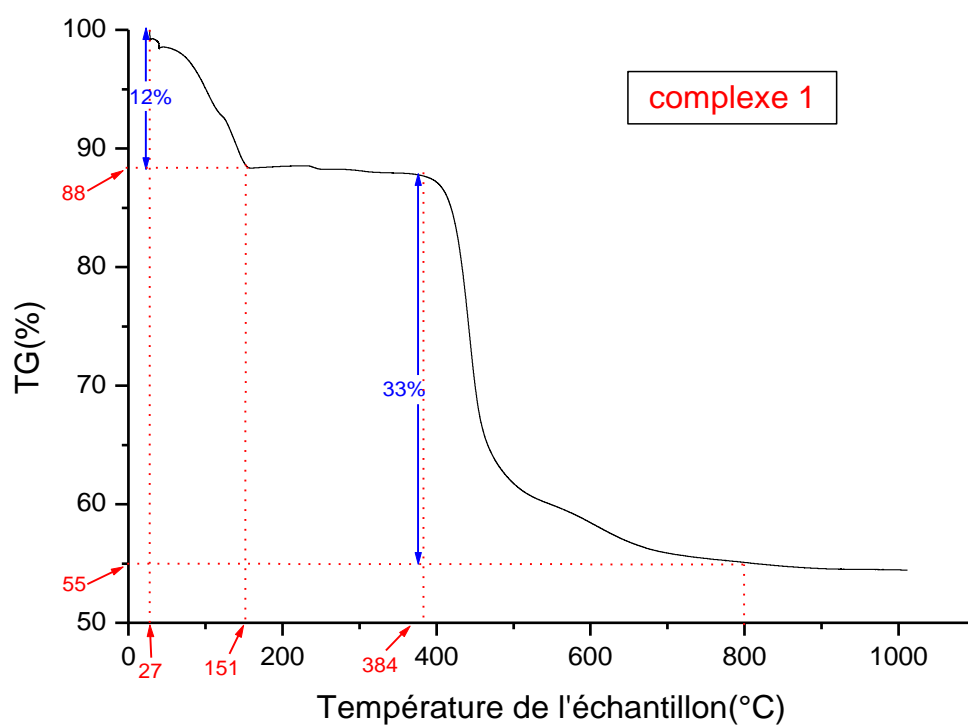


Figure 31 : thermogramme du complexe 1.

III.2 Complexe 2

L'analyse du thermogramme du complexe **2** montre que ce complexe se décompose en deux étapes.

On remarque une première perte de masse de 14% dans l'intervalle de température (27-151) °C supposée être une perte de molécules de H₂O.

Puis, on remarque un très faible gain de masse sur l'intervalle (151-382) °C supposé être une oxydation, mais dans notre cas on a fait l'analyse sous atmosphère inerte donc on n'a pas une explication pour ça.

On observe une deuxième perte de masse de 32% dans l'intervalle de température (382-800) °C qu'on peut attribuer à la perte des molécules organiques.

A partir de 800 °C, le composé devient stable et on suppose qu'il correspond à l'oxyde métallique Sm₂O₃.

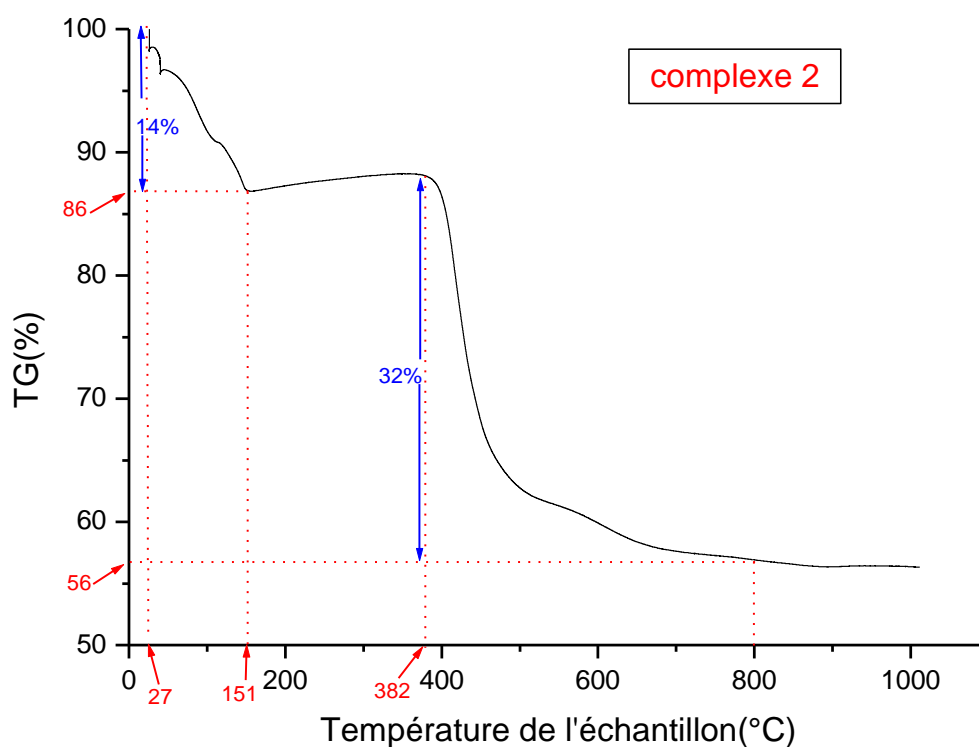


Figure 32 : thermogramme du complexe 2.

III.3 Complexe 3

Le thermogramme du complexe **3** montre que ce complexe se décompose en une seule étape.

Le composé est stable jusqu'à une température de 367°C.

Dans l'intervalle de température (367-800) °C, on a une perte de masse de 22,2% qu'on suppose être la décomposition de la partie organique du complexe.

Finalement, on remarque stabilité du composé à partir de 800 °C qui peut correspondre à l'oxyde métallique La_2O_3 .

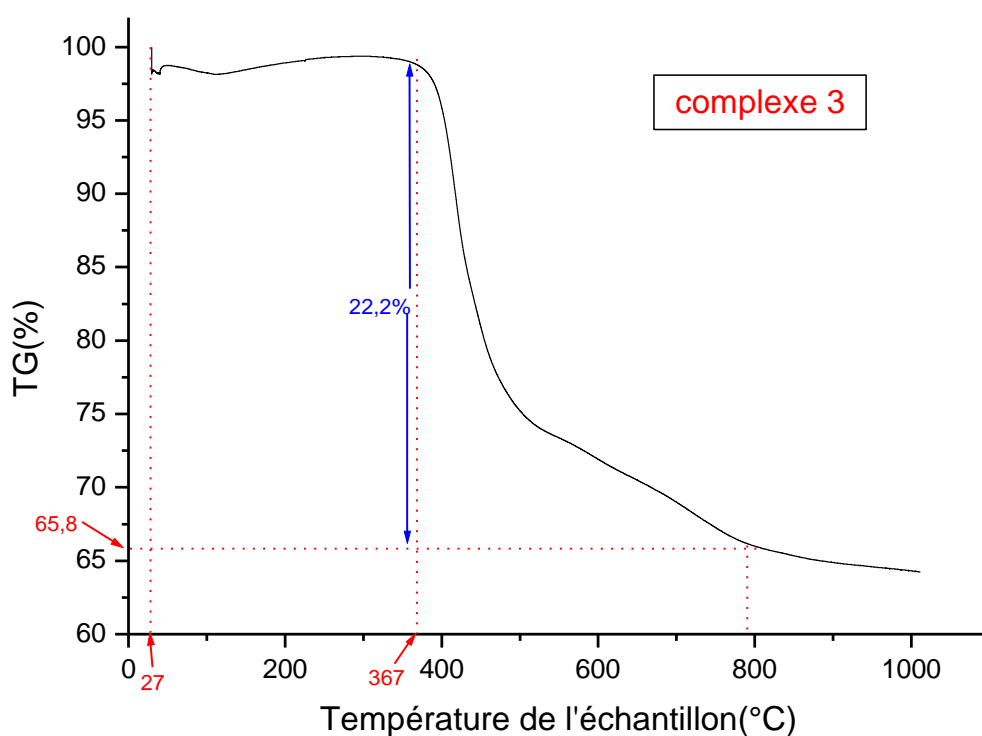


Figure 33 : thermogramme du complexe 3.

III.4 Composé 4

Le thermogramme du complexe 4 est représenté sur la figure 33. On remarque qu'il y a une première perte de masse (4%) qui correspond à une déshydratation. Suivi d'une deuxième perte de masse (9,2 %), qu'il est difficile d'attribuer, car ce pourcentage est trop faible pour correspondre à la perte de ligand.

Ceci confirme que ce composé n'est pas pur, les conditions de sa synthèse doivent être optimisées.

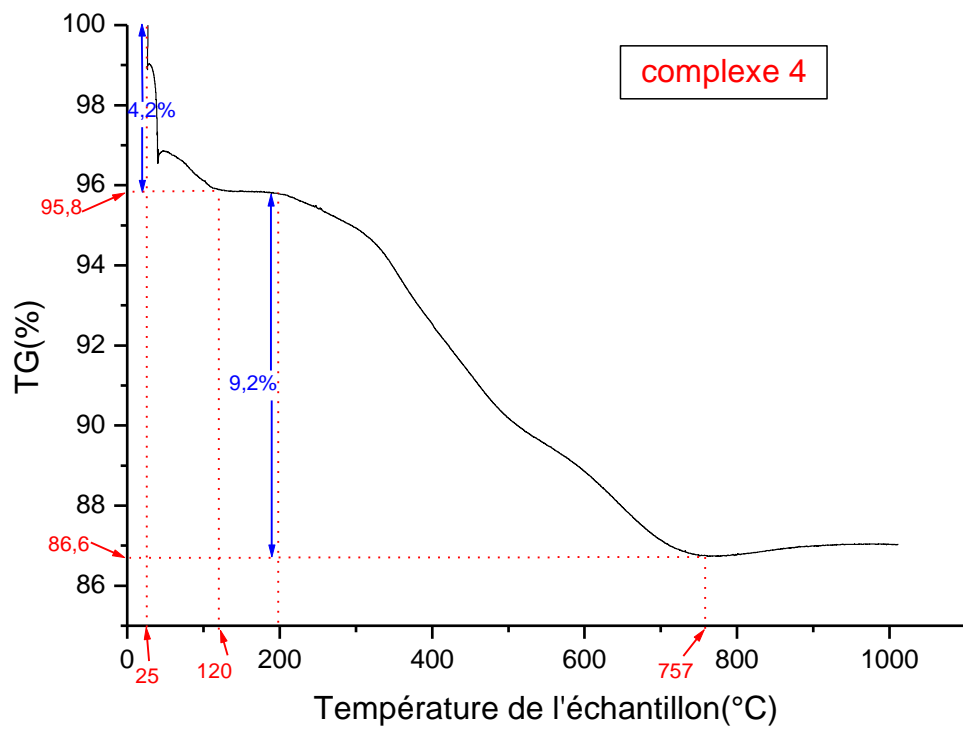


Figure 34 : thermogramme du complexe 4.

Conclusion

Conclusion générale

Notre recherche a porté sur la synthèse, la caractérisation (IR, DRX) et l'étude du comportement thermique (ATG) de complexes de coordination à base de lanthanides notamment le Tb (III), Sm (III), La (III) et Ce (III), avec comme ligands, l'acide glutarique et la 2,2-bipyridine.

Au cours de notre travail, nous avons synthétisé quatre complexes en adoptant la méthode hydrothermale et deux autres complexes suivant la méthode de diffusion lente en tubes fins.

La caractérisation des composés obtenus a été réalisée au moyen des méthodes d'analyses usuelles, à savoir la spectroscopie infrarouge ainsi que la diffraction des rayons X sur poudre.

Les complexes obtenus par diffusion lente, n'ont pas été caractérisés par DRX du fait de la faible quantité de composé récupérée.

L'analyse par DRX a montré que les quatre complexes obtenus par voie hydrothermale avec le Tb (III), Sm (III), La (III) et Ce (III) sont cristallins, la comparaison de leur diffractogramme avec ceux rapportés dans la littérature montre qu'ils sont originaux sauf pour le cas du Ce (III) car la littérature ne présente pas d'étude analogue pour qu'on puisse s'y référer et son spectre IR n'est pas exploitable.

La spectroscopie IR nous a montré que les deux ligands se sont liés au cation métallique dans le cas du Tb (III) et du Sm (III). Par contre dans le cas du La (III), seul l'acide glutarique s'est lié.

La dernière partie du travail a été consacrée à l'étude du traitement thermique des complexes obtenus, qui a montré que les complexes subissent une première étape de déshydratation, ensuite ils restent stables jusqu'à 360 °C.

En perspectives, nous proposons d'optimiser les conditions de synthèse du complexe de Ce (III), ainsi que la cristallisation de tous les complexes obtenus afin de pouvoir déterminer leur structure par DRX sur monocristal.

Il serait aussi intéressant d'étudier les propriétés optiques notamment la luminescence de ces composés.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Huheey, Keiter, and Keiter, *chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, 1996.
- [2] S. F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boeck. Paris, Bruxelles, 1999.
- [3] R. P. Zheng, H. Y. Chen, J. J. He, and H. P. Zeng, "Synthesis, Structures and Properties of Two New Three-Dimensional Ce(III) Coordination Polymers with 2,2'-Bipyridine-4,4'-Dicarboxylic Acid," *Adv. Mater. Res.*, vol. 750–752, pp. 1708–1711, 2013.
- [4] G. liang Gu, R. ren Tang, Y. hu Zheng, and X. ming Shi, "Synthesis, characterization and fluorescence properties of novel pyridine dicarboxylic acid derivatives and corresponding Tb(III) complexes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 71, no. 1, pp. 209–214, 2008.
- [5] Z. Wang and F. B. Y. Xing, "Rigid and Flexible Lanthanide Complexes with an Infinite Ln – O – Ln Framework : Synthesis , Structure and Properties," *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 20, pp. 242–249, 2010.
- [6] Q. Zhang, W. Xiong, W. Xiong, and Q. Zhang, "Angewandte Surfactants as Promising Media for the Preparation of Crystalline Inorganic Materials," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 54, pp. 11616–11623, 2015.
- [7] D. Chen, Y. Zhong, C. Zhang, D. Xu, and Z. Lin, "Dual-ligand approach for the solvent-free synthesis of indium-based coordination polymers," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 92, pp. 74–77, Jun. 2018.
- [8] S. Niu *et al.*, "A new series of lanthanide coordination polymers with 2,2'-bipyridine and glutaric acid: Synthesis, crystal structures and properties of [Ln(bipy)(glut)(NO₃)]," *J. Mol. Struct.*, vol. 931, pp. 76–81, 2009.
- [9] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal – organic frameworks : a new class of porous materials," vol. 73, pp. 3–14, 2004.
- [10] E. Tynan, P. Jensen, A. C. Lees, B. Moubaraki, K. S. Murray, and P. E. Kruger, "The role of acid in the formation of hydrogen-bonded networks featuring 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (H₂dcbp): Synthesis, structural and magnetic characterisation of {[Cu(H₂dcbp)Cl₂·H₂O}₂ and [Cu (H₂dcbp) (NO₃)₂(H₂O)]," *CrystEngComm*, vol. 7, no. 3, pp. 90–95, 2005.
- [11] R. Du, Y. Wang, Y. Xie, H. Li, and T. Liu, "Synthesis and crystal structure of new lanthanide coordination polymers with Pyridine-2 , 6-dicarboxylic acid," *J. Mol. Struct.*, vol. 1108, pp. 96–102, 2016.
- [12] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, Wiley. Uppingham, Rutland, UK, 2006.

- [13] M. Comet and M. Vidal, *Radiopharmaceutiques : Chimie des radiotraceurs et applications biologiques*, Presses Un. Grenoble, 1998.
- [14] L. Vidal *et al.*, *chimie PC/PC* : nouveau programme*, Ellipses. paris, 2014.
- [15] P. Grécias and S. Rédoglia, *Compétences prepas : le cours de référence, 1 ère année chimie PCSI .*, Lavoisier. Paris, 2013.
- [16] D. Bernache-Assollant and M. Cournil, *Equilibre en solution : Thermodynamique et méthodes de calcul.*, Masson. Paris, 1997.
- [17] L.Almeras, J.Appenzeller, C.Giroud, and C.Vilain, *Chimie PCSI*, Vuibert. Paris, 2013.
- [18] G. Wulfsberg, *Chimie inorganique: Théories et applications*, Dunod. paris, 2002.
- [19] D.F.Shriver and P.W.Atkins, *Chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, 2001.
- [20] “ResearchGat.” [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/1-Tableau-periodique-des-elements_fig13_30515202.
- [21] E. Milin, “Transition de spin thermo - et photo - induite dans de nouveaux systèmes discrets , polynucléaires et polymériques.,” Université de Brest, 2015.
- [22] J. Clarisse, “Croissance cristalline de polymères de coordination : synthèse , suivi calorimétrique et caractérisation structurale.,” Université de Lyon, 2013.
- [23] M. Yoshimura and K. Byrappa, “Hydrothermal processing of materials: Past, present and future,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 7, pp. 2085–2103, 2008.
- [24] R. Albrecht, “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 24, no. 12, pp. 1026–1040, 1985.
- [25] C. Robert and A. Nguyễn trong, *chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, Ellipses. france, 2011.
- [26] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*, Wiley. China, 2010.
- [27] Mendham, Denney, Barnes, and Thomas, *Analyse chimique quantitative de vogel*, De Boeck e. Bruxelles, 2006.
- [28] X. Bataille *et al.*, *Chimie Terms*, Belin. Paris, 2012.
- [29] S. Perrio, B. Roy, and J.-Y. Winum, *Fluorescence : les manuels visuels pour la licence*, Dunod. Saint-Etienne, 2017.
- [30] J. Rousseau and A. Gibaud, *cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod. paris, 2007.

- [31] M. Fransen, "Faster X-ray powder diffraction measurements," *Am. Lab.*, vol. 34, no. 3, 2002.
- [32] A. Gavezzotti, K. D. . Harris, P. Macchi, M. . McMahon, and P. Naumov, *advanced X-Ray Crystallography*, Springer. Berlin, 2012.
- [33] G. Burgot and J. Burgot, *méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*, Lavoisier. paris, 2011.
- [34] "PubChem." [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [35] "les éléments chimiques." [Online]. Available: <https://www.elementschimiques.fr/?fr>.
- [36] Silverstein, Basler, and Morill, *identification spectrométrique de composés organiques.*, De Boeck. Paris, Bruxelles, 1998.
- [37] N. Rabasso, *Chimie organique: Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques.*, De Boeck. Bruxelles, 2011.
- [38] S. D. and C. L. B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, "A Polynuclear coordination glutarate of lanthanum (III) with uncommon cage feature," *Acta Crystallogr. Sect. C Found. Crystallogr.*, vol. C60, pp. m119–m122, 2004.