



Mémoire de Master

Présenté par :

- KITOUN Imane
- ABBACI Sonia

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Synthèse, caractérisation et propriétés optiques
de complexes de coordination à base de Tb, Nd
et Pr.

Soutenu le : 22/09/2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme. DJERADA Farida	Chimie	Président
M. ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
Mme. BELAID Sabrina	Chimie	Encadrant

2020-2021

Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail de recherche.

*On tient également à remercier tout particulièrement notre encadreur, Mme **Belaid Sabrina**, pour son aide et ses conseils tout au long de ce travail.*

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

*Nous remercions aussi M. **Zidane Youcef**, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos vifs remerciements à Mlle **Cheddani Yasmine**, pour son aide si précieuse dans la réalisation de ce travail.*

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

~ DÉDICACE ~

A mes très chers **parents**, pour leur soutien, sacrifices, encouragements et prières qui m'ont accompagné toujours.

A mon seul et unique frère **Abdeslam**, pour sa motivation, son aide et son soutien moral.

Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Puisse dieu tout puissant vous accorder santé et longue vie.

A mes **grands-parents** maternels.

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

A la mémoire de ma chère tante **Saliha**.

A la mémoire de mon cher cousin et frère **Omar**.

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

A mes deux meilleures amies **Meriem** et **Tina**, qui étaient toujours là à mes côtés.

Kitoun Imane.

~ DÉDICACE ~

A ma chère **mère**

A mon cher **père**

Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes deux frères, **Riad** et **Malek** qui ont été toujours là à me pousser vers le haut.

A ma meilleure amie **Celina** qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

A mon cher ami **Adel**, pour son soutien moral et ses conseils précieux tout au long de ces derniers mois.

Et enfin à mon binôme pour son entente et sa sympathie.

Abbaci Sonia.

Liste des abréviations et symboles

ppm : partie par million.

DO : degré d'oxydation.

L : ligand.

M : métal.

Ln : lanthanide.

Phen : phenanthroline.

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

Tb : terbium.

Nd : néodyme.

Pr : praséodyme.

Xe : xénon.

La : lanthane.

Lu : lutécium.

IR : infra-rouge.

UV : ultraviolet.

VIS : visible.

n : nombre entier.

T : transmittance.

S⁰ : état fondamental.

S¹ : état excité singulet.

T¹ : état excité triplet.

CIS : croisement inter-système.

TE : transfert d'énergie.

λ : longueur d'onde.

v : vibration d'élongation.

δ : vibration de déformation.

Liste des figures

Figure 1 : La 1,10-phenanthroline.....	1
Figure 2 : Représentation schématique d'un complexe en solution	5
Figure 3 : Complexe bi et tri métallique	5
Figure 4 : Ligand bidenté (Ethylène diamine)	6
Figure 5 : Ligand tridenté (Terpyridine).....	6
Figure 6 : Ligand tétradenté (salen).....	7
Figure 7 : Ligand poly-denté (EDTA)	7
Figure 8 : Complexe avec un ligand chélatant.....	7
Figure 9 : Ligand pontant.....	8
Figure 10 : Ligand macrocyclique (Ether couronne).....	8
Figure 11 : Ligands ambidentés	9
Figure 12 : Aspect de quelques terres rares	12
Figure 13 : Classification des lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev	13
Figure 14 : Représentation schématique de la fluorescence et la phosphorescence	17
Figure 15 : Spectre d'émission de quelques lanthanides	18
Figure 16 : Principe de l'effet d'antenne	19
Figure 17 : Représentation du déplacement de Stokes	20
Figure 18 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux.....	21
Figure 19 : Désactivation de la luminescence via les oscillateurs O-H et O-D coordonnés à l'Eu(III).....	22
Figure 20 : Spectromètre IR utilisé dans la caractérisation	23
Figure 21 : Spectromètre de luminescence utilisé dans la caractérisation	24
Figure 22 : La 1,10-phenanthroline	25
Figure 23 : Représentation du spectre IR de la phenanthroline.....	27
Figure 24 : Superposition des spectres IR du complexe 1 et la phenanthroline	28
Figure 25 : Superposition des spectres IR du complexe 2 et la phenanthroline	29

Figure 26 : Superposition des spectres IR du complexe 1 et la phenanthroline	29
Figure 27 : Polyèdre de coordination autour de l'ion Sm(III)	30
Figure 28 : Projection de l'unité asymétrique suivant l'axe c. Les atomes d'hydrogènes sont effacés pour des raisons de clarté	30
Figure 29 : Spectre de luminescence du Terbium(III)	32
Figure 30 : Spectre de luminescence du Praséodym(III)	33
Figure 31 : Spectre de luminescence du Praséodyme(III)	34
Liste des tableaux	
Tableau 1 : Symbole, numéro atomique et abondance des lanthanides	14
Tableau 2 : Configuration électronique et degré d'oxydation des lanthanides	16
Tableau 3 : Spectres IR de la phen et ses complexes Ln(III)	28
Tableau 4 : Les transitions du Tb(III)	32
Tableau 5 : Les transitions du Pr(III)	33
Tableau 6 : Les transitions du Nd(III)	34

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.1 Les complexes de coordination 3

I.1.1 Historique 3

I.1.2 Définition d'un complexe de coordination..... 4

I.1.3 La coordinence 4

I.1.4 Formation d'un complexe de coordination..... 4

I.1.5 Les sphères de coordination 4

I.1.5.1 La première sphère de coordination 4

I.1.5.2 La deuxième sphère de coordination 4

I.1.6 Les types des complexes de coordination 5

I.2 Les ligands 6

I.2.1 Définition..... 6

I.2.2 Types de ligands 6

I.2.3 Autres types de ligands..... 7

I.2.4 Réactions des complexes de coordination 9

I.2.4.1 Les complexes labiles 9

I.2.4.2 Les complexes inertes..... 9

I.2.5 Les différentes applications des complexes de coordination 9

I.3 Les lanthanides 12

I.3.1 Généralités 12

I.3.2 Les métaux utilisés 12

I.3.2.1 Le terbium 12

I.3.2.2 Le praséodyme 13

I.3.2.3 Le néodyme 13

I.3.3 Abondance des lanthanides	14
I.3.4 Les propriétés fondamentales des lanthanides	14
I.3.4.1 Configuration électronique	15
I.3.4.2 Degré d'oxydation	15
I.3.4.3 Rayon ionique	15
I.3.4.4 Autres propriétés des lanthanides	16
I.4 Propriétés optiques des lanthanides	17
I.4.1 Définition de la luminescence	17
I.4.2 Luminescence des lanthanides	18
I.4.3 Principe de l'effet d'antenne.....	18
I.4.4 Quenching de la luminescence	21
I.5 Méthodes de caractérisation	22
I.5.1 La spectroscopie infra-rouge	22
I.6 La mesure de la photoluminescence	24
Chapitre II : Partie expérimentale	
II.1 Le ligand utilisé.....	25
II.2 Synthèse des complexes	25
II.3 Caractérisation et discussion des résultats	26
II.3.1 La spectroscopie IR	26
II.3.1.1 Spectre IR de la 1,10 phénanthroline	26
II.3.1.2 Spectre IR des complexes	27
II.4 La luminescence des complexes	31
II.4.1 Spectre de luminescence du Tb(III)	31
II.4.2 Spectre de luminescence du Pr(III)	33
II.4.3 Spectre de luminescence du Nd(III).....	34
Conclusion	35
Références bibliographiques	

Introduction

Introduction :

La chimie de coordination est la science qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et les ions métalliques comme élément central. Elle a connu un développement important et un grand intérêt dans le domaine des nouveaux matériaux hybrides car ils présentent des propriétés de plus en plus intéressantes, telles que les propriétés électrique, magnétique, et optique [1-4].

Les complexes basés sur les lanthanides sont devenus très attractifs ces dernières années, en effet la luminescence des lanthanides a suscité l'intérêt de nombreux travaux [5-8] car à l'exception des ions La(III) et Lu(III) ($4f^0$ et $4f^{14}$ respectivement), tous les ions lanthanide sont luminescents.

Cette luminescence est due aux transitions f-f, mais celles-ci étant interdites par la règle de Laporte, le coefficient d'absorption de ces ions lanthanides est faible et leur excitation directe reste inefficace [9-10].

Une excitation indirecte par transfert d'énergie appelée effet d'antenne entre un ligand agissant comme antenne est une stratégie efficace pour la sensibilisation de la luminescence des lanthanides, le choix du ligand est donc primordial pour l'élaboration de nouveaux complexes de lanthanides luminescents [11-12].

D'une part, l'utilisation d'un ligand aromatique présentant un système π -conjugué et donc un fort coefficient d'absorption permettra d'obtenir des complexes de lanthanides avec une luminescence intense [11].

D'une autre part, un ligand volumineux permettra la protection des centres lanthanides d'oscillateurs O-H et N-H qui conduisent au quenching de la luminescence [11].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux complexes de terbium (Tb), néodyme (Nd) et praséodyme (Pr), avec comme ligand, la 1,10-phénanthroline qui est un ligand bidenté comportant deux atomes d'azote (donneurs d'électrons), et trois cycles aromatiques.

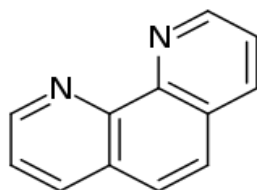


Figure 1 : La 1,10-phénanthroline.

Introduction

Le présent manuscrit est composé d'une introduction et une conclusion générales et de deux chapitres :

Dans le premier chapitre, on présente une mise au point bibliographique sur les complexes, les ligands, les lanthanides et leurs propriétés, ainsi que des généralités sur l'infrarouge et la photoluminescence.

Le second chapitre est consacré à la partie expérimentale (synthèse et caractérisation) ainsi qu'à la discussion des résultats obtenus.

Dans ce premier chapitre nous présentons l'étude bibliographique, dans lequel on traitera principalement les complexes de coordination, les ligands, les lanthanides et leurs propriétés, ainsi que les lanthanides utilisés.

Ensuite, on abordera les généralités sur les méthodes de caractérisations des complexes utilisés (spectroscopie IR, spectroscopie de luminescence).

I.1 Les complexes de coordination :

I.1.1 Historique :

La chimie de coordination est la science qui étudie les composés de coordination.

Elle doit son nom à la nature de la liaison dans les composés formés qui est dite liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur accepteur.

Elle a été fondée par le chimiste suisse Alfred Werner (1866-1919) lauréat du prix Nobel de chimie en 1913, le premier ayant proposé une explication logique pour la structure des différents isomères des complexes. En 1893 il a découvert que le nombre de groupements fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation, il proposa que les métaux possèdent deux types de valences :

- La valence primaire qui est la formule de l'ion et qui correspond à son nombre d'oxydation.
- La valence secondaire qui correspond aux nombres de groupements liés sur l'ion métallique[13].

I.1.2 Définition d'un complexe de coordination :

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 [14].

I.1.3 La coordinence :

La coordinence c'est le nombre de ligands fixés directement au cation métallique [15].

I.1.4 Formation d'un complexe de coordination :

Un complexe est obtenu en effectuant une réaction acide-base de Lewis entre :
Un métal (acide de Lewis) et un ligand (base de Lewis) [16].

I.1.5 Les sphères de coordination :

Une sphère de coordination est l'ensemble formé par le cation métallique, entouré par l'ensemble de ses ligands. On distingue deux sphères de coordination (**figure 2**) :

I.1.5.1 La première sphère de coordination (sphère de coordination interne) :

Les molécules de solvant et parfois des anions, sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée [14].

I.1.5.2 La deuxième sphère de coordination (sphère de coordination externe) :

Les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène. Cette zone est difficile à analyser [14].

- Lorsque le cation se déplace dans une solution, il emporte avec lui ses deux sphères de coordination.

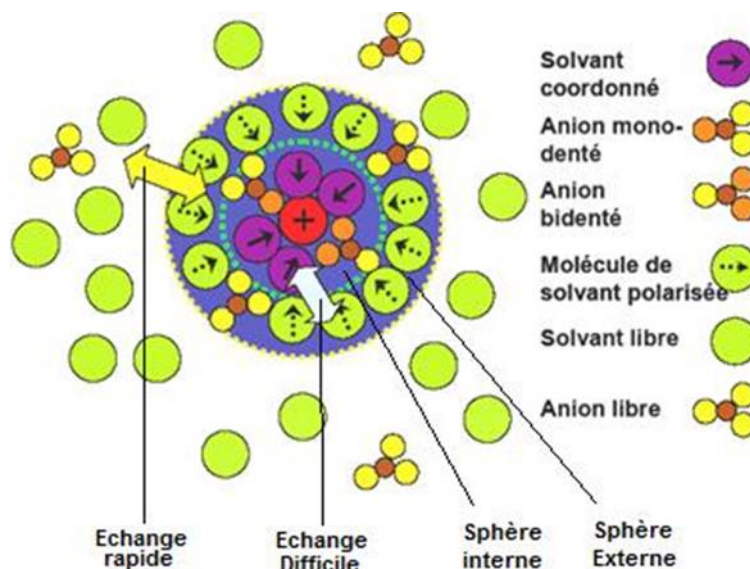


Figure 2 : Représentation schématique d'un complexe en solution [17].

I.1.6 Les types des complexes de coordination :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent : des complexes monométalliques (organisés autour d'un seul ion central), complexes bimétalliques (l'entité complexe comporte deux ions métalliques), complexes tri-métalliques (l'entité complexe comporte trois ions métalliques), complexes polymétalliques (l'entité complexe comporte plusieurs ions métalliques) [16].

La (**figure 3**) montre un exemple d'un complexe bimétallique et d'un complexe tri-métallique

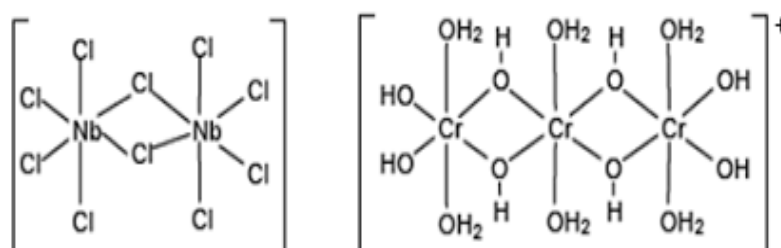


Figure 3 : Complexe bi et tri métallique.

I.2 Les ligands :

I.2.1 Définition :

Les ligands sont des atomes, des molécules ou des ions qui peuvent être considérés comme des donneurs d'électrons envers un atome accepteur d'électrons. Ils sont soit :

Chargé négativement comme : les halogénures (Cl^- , F^-), l'ion sulfate (SO_4^{2-}).

Neutres comportant des doublets non-liants comme : l'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3) [18].

I.2.2 Types des ligands :

Les ligands sont classés selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leurs nombres d'atomes formant des liaisons avec le métal).

- **Les ligands mono-dentés** : forment une seule liaison avec l'ion central.
Exemples : H_2O , OH^- , NH_3 , CH_3OH , Cl^- , NCS^- , CN^- , CO , ...etc.
- **Les ligands poly-dentés** : forment deux liaisons ou plus avec le centre métallique, on dit que le ligand est bidenté (**figure 4**), tridenté (**figure 5**), tétra-denté (**figure 6**),...etc.

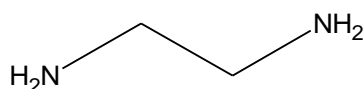


Figure 4 : Ligand bidenté (Éthylène diamine).

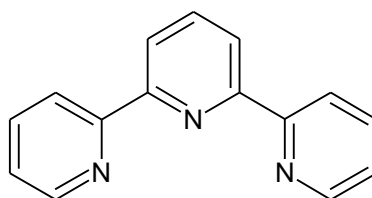


Figure 5 : Ligand tridenté (Terpyridine).

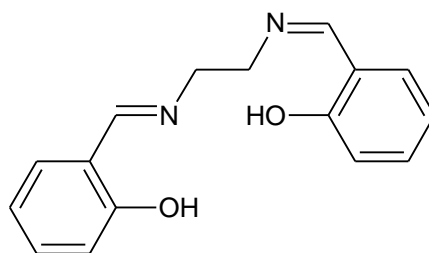


Figure 6 : Ligand tétradenté (salen).

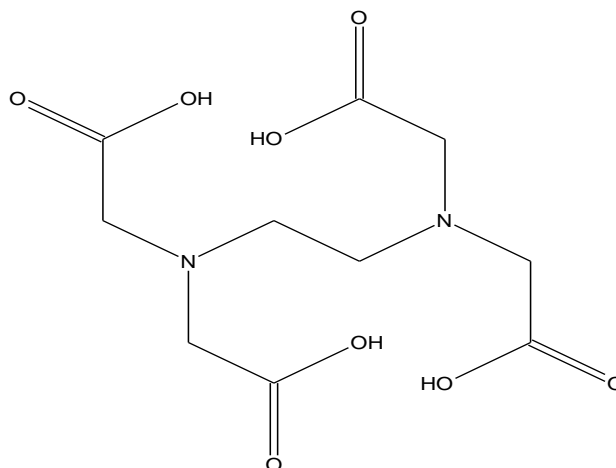


Figure 7 : Ligand poly-denté (EDTA).

La (**figure 7**) montre un exemple d'un ligand poly-denté qui est l'EDTA.

I.2.3 Autres types de ligands :

- **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 (**figure 8**).

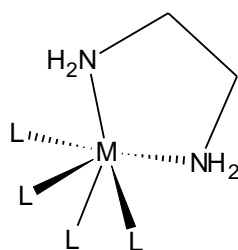


Figure 8 : Complexe avec un ligand chélatant.

- **Ligand pontant :**

Un ligand pontant est un ligand qui se lie à plusieurs cations métalliques en formant des ponts (**figure 9**).

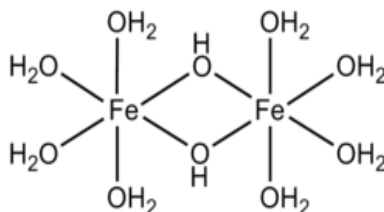


Figure 9 : Ligand pontant.

- **Ligand macrocyclique :**

C'est un cas particulier de ligands chélatants, qui constitue un grand cycle de plusieurs atomes donneurs d'électrons pouvant se lier à l'ion central (**figure 10**).

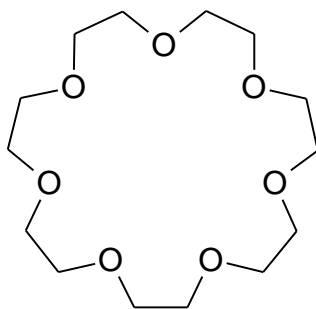


Figure 10 : Ligand macrocyclique (Ether couronne).

- **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.

On cite l'exemple du ligand thiocyanate (NCS^-) qui peut se lier à l'atome métallique par l'atome N en donnant le complexe isothiocyanato, ou alors par l'atome S en donnant le complexe thiocyanate, le DMSO (diméthyl sulfoxyde) de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, DMF(diméthylformamide) de formule $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, NO_2^- (nommé « nitrito » quand il est lié au métal par l'atome d'oxygène, et « nitro » quand il est lié au métal par l'atome d'azote [18] (**figure 11**).

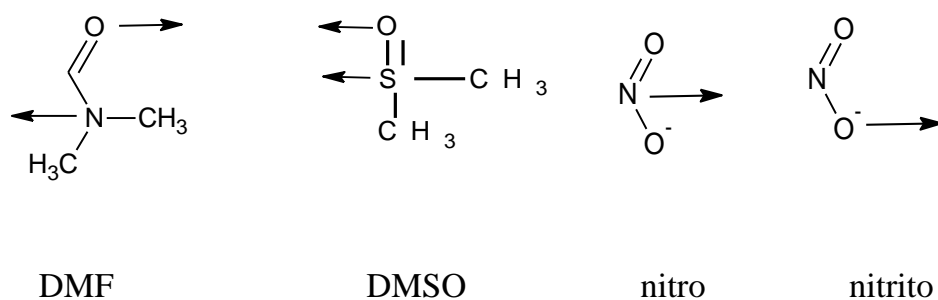
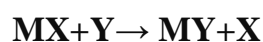


Figure 11 : Ligands ambidentés.

I.2.4 Réactions des complexes de coordination :

Les réactions des complexes sont généralement étudiées en solution aqueuse. Des molécules de solvant se trouvent ainsi coordonnées au métal, jouant le rôle de ligand. Si un second ligand est introduit en solution, ce dernier va entrer en compétition avec le solvant et va complexer le métal. La réaction qui a lieu est une réaction de substitution :



X, molécule de solvant est appelé le groupe sortant,

Y, le nouveau ligand est appelé groupe entrant [14].

Suivant leur réactivité en solution, les complexes sont divisés en deux types :

I.2.4.1 Les complexes labiles :

Ce sont les complexes dont la réaction de substitution de ligands est effectuée facilement et rapidement (échange facile de ligands) [14].

I.2.4.2 Les complexes inertes :

Ce sont les complexes dont la réaction de substitution de ligands est difficile ou lente à étudier [14].

I.2.5 Les différentes applications des complexes de coordination :

- Applications dans divers domaines technologiques :
- La lutte contre la contrefaçon :

Les encres de sécurité qui sont exclusivement réservées aux documents financiers

Chapitre I : Mise au point bibliographique

tels que billets de banque, chèques, documents d'identités tels que passeports, actes de naissance, visas, permis de conduire, Elles sont uniquement fournies aux imprimeurs de sécurité[19].

Les marqueurs anti-contre façon qui ont une capacité à étiqueter une matière première à chaque étape de sa formation contrairement aux techniques traditionnelles qui n'étiquettent que le produit final.

- **Dispositifs électroluminescents :**

Dans la photovoltaïque : augmenter le rendement des cellules solaires en évitant la perte de photons et assurant une meilleure absorption de la lumière [20].

- **Sondes luminescentes :**

Afin de réaliser le diagnostic ou le suivi spécifique de certaines substances lors d'analyses biomédicales, l'usage de sondes associées à des marqueurs biologiques est très répandu [6].

- **L'imagerie médicale :**

La visualisation des organes et des tissu dans le corp humain, ainsi le suivi des maladies ou la mesure de l'efficacité d'un traitement : étudier la réponse des molécules à une excitation lumineuse dans la zone à analyser, grace à leurs capacité d'absorption et leurs durée de vie de luminescence[21].

- **L'imagerie par Résonance Magnétique :**

L'IRM est une technique d'imagerie médicale qui permet d'obtenir des images et des coupes anatomiques, à partir de la répartition des protons des molécules d'eau dans la région étudiée. La faible sensibilité de l'IRM peut être compensée par l'introduction d'agents de contraste qui sont le plus souvent des complexes de lanthanides, à fin d'augmenter les vitesses de relaxation des protons d'eau environnantes et réduire le temps d'acquisition [11].

Chapitre I : Mise au point bibliographique

- **Chimie anti-tumorale (cancer) :**

Utilisation du complexe Cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (le Trans est inactif) : son activité est liée à un échange possible des ligand Cl⁻ (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire [22].

- **Traitement de l'empoisonnement par l'ingestion de plomb :** saturnisme (peintures, eau) : peut-être traité par utilisation du complexe Ca-EDTA [24].

- **En métallurgie :** précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution [20].

- **Pigments de coloration :** Le ferrocyanure ferrique de potassium (KFe [Fe(CN)₆]), bleu de prusse) est utilisé comme pigment [25].

- **En photographie :**

La couche sensible contient des halogénures d'argent (AgBr, AgCl), La molécule AgBr est responsable du noircissement à la lumière des pellicules photographiques et l'excès d'AgBr non exposé et non révélés est éliminé par complexation [23].

I.3 Les lanthanides :

I.3.1 généralités :

La chimie des lanthanides a commencé en Scandinavie. En 1794, Johann Gadolin réussit à obtenir une « terre » (oxyde) à partir d'un minéral noir connu par la suite sous le nom de gadolinite ; il a appelé la terre d'yttrie.

Les chimistes du XX siècle les ont appelés « lanthanides », du nom du premier élément de la série, le lanthane [8].

La (**figure 12**) suivante montre l'aspect de quelques terres rares.

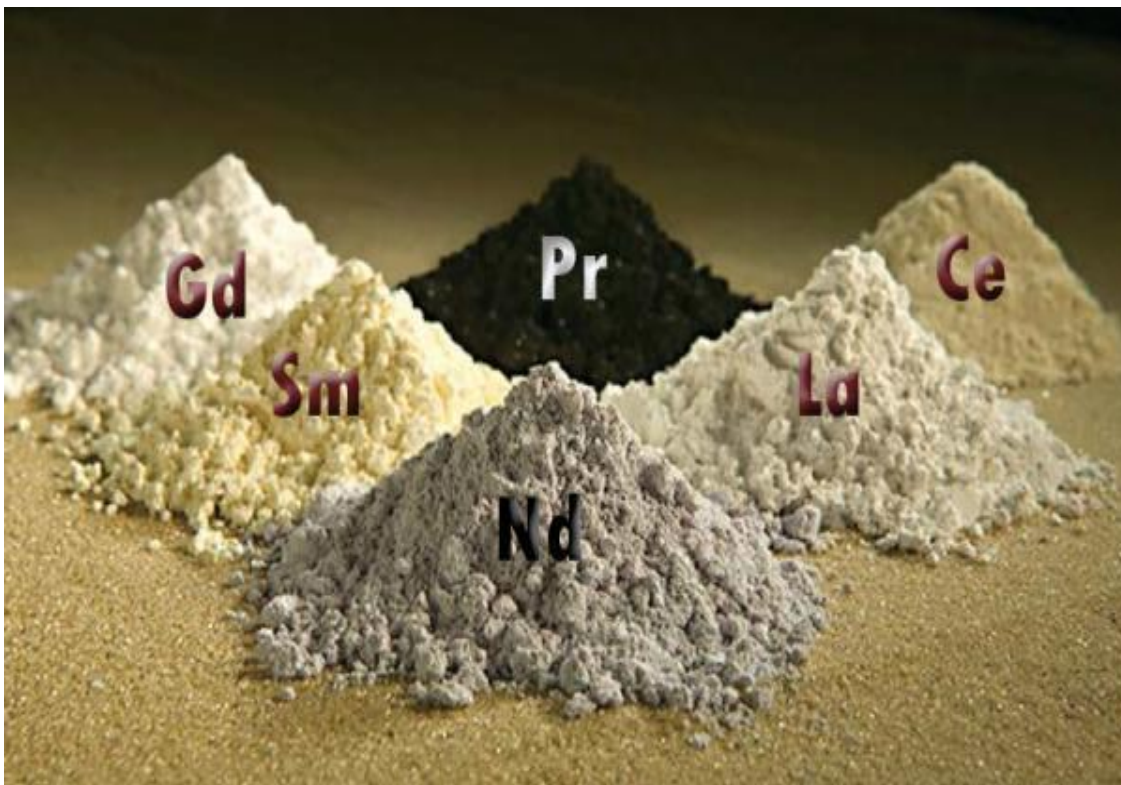


Figure 12 : Aspect de quelques terres rares.

I.3.2 Les métaux utilisés :

Dans ce travail, on s'intéresse aux métaux suivants :

I.3.2.1 Le terbium :

Le mot terbium vient d'Ytterby, ville de Suède où il a été découvert en 1843, c'est un métal blanc argenté (de symbole : Tb, masse molaire : 158,93 g/mol, numéro atomique : 65, structure électronique $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$) il possède deux états d'oxydation (+3) et (+4) [17].

I.3.2.2 Le praséodyme :

En 1885, Carl Auer von Welsbach a séparé une "terre" appelée didymie obtenue à partir du minéral samarskite en deux terres, la praséodymie et la néodymie, qui ont donné des sels de couleurs différentes. C'est un métal de couleur gris argenté (de symbole Pr, masse molaire : 140,91 g/mol, numéro atomique : 59, structure électronique : $[Xe] 4f^3 6s^2$) possède deux états d'oxydation (+3) et (+4) [17].

I.3.2.3 Le néodyme :

Appelé aussi le jumeau du praséodyme, étant découverts et séparés en même temps et de la même façon. C'est un métal gris argenté (de symbole Nd, masse molaire : 140,24 g/mol, numéro atomique : 60, structure électronique : $[Xe] 4f^4 6s^2$) possède deux états d'oxydation (+3) et (+4) [26].

																		VIII A							
1																	2								
H																	He								
		III A	IV A	V A	VI A	VII A											VIII A								
3	4	5	6	7	8	9	10											11	12						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
11	12																	13	14	15	16	17	18		
Na	Mg																	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IX B	X B	XI B	XII B														
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															

■	Lanthanides
▨	Terres rares

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

Figure 13: classification des lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev.

Les lanthanides sont constitués par les quinze éléments allant du lanthane au lutécium, situés tous dans une même case du tableau périodique (**figure 13**). Les terres rares comprennent l'ensemble des lanthanides ainsi que l'yttrium et le scandium ; en effet, la quasi identité de ces deux éléments et de certains lanthanides conduit à étudier ces éléments, bien qu'ils soient situés dans des cases différentes du tableau périodique [9].

I.3.3 Abondance des lanthanides :

Bien que le terme «terres rares» soit associé aux lanthanides, mais le qualificatif «rare» ne leur convient pas vraiment, puisque le plus rare d'entre ces éléments, le thulium, est plus abondant que le cadmium ou l'argent [27].

Le (**tableau1**) regroupe le symbole, le numéro atomique et l'abondance des lanthanides.

Tableau 1 : symbole, numéro atomique et abondance des lanthanides.

Lanthanides	Symbole	Numéro Atomique	Abondance (ppm)
Lanthane	La	57	35
Cérium	Ce	58	66
Praséodyme	Pr	59	9,1
Néodyme	Nd	60	40
Prométhium	Pm	61	0,0
Samarium	Sm	62	7
Europium	Eu	63	2,1
Gadolinium	Gd	64	6,1
Terbium	Tb	65	1,2
Dysprosium	Dy	66	4,5
Holmium	Ho	67	1,3
Erbium	Er	68	3,5
Thulium	Tm	69	0,5
Ytterbium	Yb	70	3,1
Lutécium	Lu	71	0,8

I.3.4 Propriétés fondamentales des lanthanides :

Les lanthanides ont des propriétés chimiques relativement voisines, comparés aux éléments du bloc d qui présentent une variation importante de leurs propriétés [28].

I.3.4.1 Configuration électronique :

Les lanthanides sont ceux dans lesquels les orbitales 4f se remplissent progressivement. Ces éléments adoptent une configuration électronique de type

$[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ 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 [26].

I.3.4.2 Degré d'oxydation :

La perte de trois électrons de la couche de valence conduit à l'ion lanthanide trivalent (noté Ln (+III) ou Ln^{3+}) qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série mais quelques éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré d'oxydation inférieur ((II) pour l'euprimum, l'ytterbium et le samarium), ou supérieur ((IV) pour le cérium, le praséodyme et le terbium) [26].

I.3.4.3 Le rayon ionique :

Dans la série des lanthanides les rayons ioniques décroissent de La à Lu. Ceci est dû à l'effet de contraction. Les orbitales f compensent moins efficacement la charge du noyau que les orbitales s, p, et d.

A chaque fois qu'un électron est rajouté à la sous couche 4f, cette dernière écrantera imparfaitement la charge du noyau (contribution de la 6s et la 5d pour la compensation de la charge du noyau) ce qui conduit à la diminution du rayon ionique [10].

Le (**tableau 2**) représente la configuration électronique et le degré d'oxydation usuel des lanthanides.

Tableau 2 : configuration électronique et degré d'oxydation des lanthanides.

Lanthanides	Configuration électronique	DO usuel
Lanthane	[Xe] 5d ¹ 6s ²	3
Cérium	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3 ou 4
Praséodyme	[Xe] 4f ³ 6s ²	3 ou 4
Néodyme	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	3 ou 4
Prométhium	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	3
Samarium	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	2 ou 3
Europium	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2 ou 3
Gadolinium	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3
Terbium	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	3 ou 4
Dysprosium	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	3 ou 4
Holmium	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	3
Erbium	[Xe] 4f ¹² 6s ²	3
Thulium	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	2 ou 3
Ytterbium	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	2 ou 3
Lutécium	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3

I.3.4.4 Autres propriétés des lanthanides :

Ils forment des complexes «ioniques» labiles qui subissent un échange facile de ligand.

Les orbitales 4f de l'ion Ln³⁺ ne participent pas directement à la liaison, étant bien blindées par les orbitales 5s² et 5p⁶.

Ils forment facilement des complexes hydratés en raison de la forte énergie d'hydratation de l'ion Ln³⁺ [28].

Ils préfèrent les ligands anioniques avec des atomes donneurs d'électronégativité plutôt élevée [28].

I.4 Propriétés optiques des lanthanides :

I.4.1 Définition de la luminescence :

La luminescence est un terme général pour l'émission de lumière d'une substance lorsqu'elle revient d'un état excité électroniquement à l'état fondamental [26].

En effet, la luminescence peut être caractérisée par deux mécanismes (**figure 14**) :

- La fluorescence : lorsqu'il n'y a pas de changement dans le spin des transitions ($\Delta S=0$), sa durée de vie est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-6} secondes
- La phosphorescence : lorsqu'il y a un changement dans le spin des transitions de l'état excité à l'état fondamental ($\Delta S \neq 0$), sa durée de vie est de 10^{-6} à 1s [29-30].

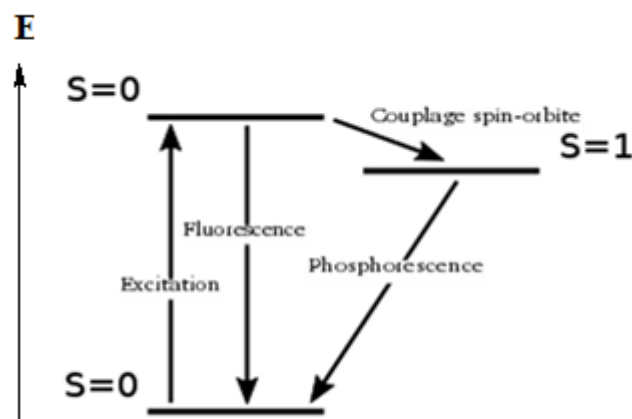


Figure 14 : Représentation schématique de la fluorescence et la phosphorescence.

La luminescence peut également être classée selon le processus d'excitation : photoluminescence (excitation par photons), cathodoluminescence (excitation par rayons cathodiques ou électrons énergétiques), électroluminescence (excitation par un champ électrique), triboluminescence (soumise à des forces mécaniques, c'est-à-dire broyage) et la chimiluminescence (résultant d'une réaction chimique) [11].

I.4.2 Luminescence des lanthanides :

Les propriétés optiques des ions lanthanides ont été étudiées du point de vue expérimental et du point de vue théorique dès 1940 [31].

Sous l'effet d'une excitation lumineuse de longueur d'onde adaptée, les ions Ln^{3+} émettent des photons. Cette émission, caractéristique de chaque ion, couvre une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge (300-1600 nm) (**figure 15**). Par exemple, les ions Gd^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} et Eu^{3+} émettent respectivement une luminescence ultraviolette, verte, orange et rouge. Les ions Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} émettent quant à eux dans le proche infrarouge [11].

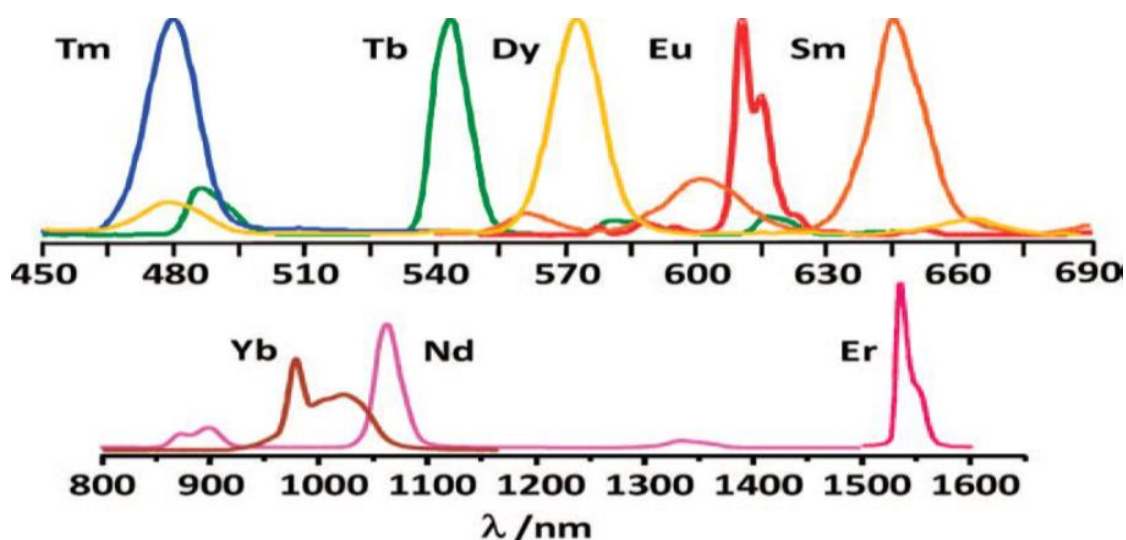


Figure15 : Spectre d'émission de quelques lanthanides.

Ces propriétés si particulières ont été largement étudiées et sont dues aux transitions électroniques f-f. Mais, celles-ci étant interdites par les règles de sélection de Laporte, elles conduisent à des coefficients d'absorption très faibles [11]. Il est possible d'améliorer les propriétés luminescentes des lanthanides par effet d'antenne, en les associant à des ligands ayant un fort coefficient d'absorption [6-14].

I.4.3 Principe de l'effet d'antenne :

La première étape de ce processus est l'absorption d'un photon par le ligand. Selon l'étendue du système conjugué et la nature des substituants des dérivés aromatiques.

Elle se traduit par le passage de la molécule de son état fondamental S^0 à un état excité plus haut en énergie S^1 . La molécule peut alors soit revenir à son état fondamental par émission d'un photon (correspondant à la fluorescence du ligand) ou par désexcitation non-radiative.

Un croisement inter système permet le peuplement de l'état de triplet T^1 via S^1 .

A partir de T^1 , il y a soit un retour à l'état fondamental S^0 par phosphorescence ou croisement inter système non radiatif vers l'état excité de l'ion Ln(III) qui retrouve son état fondamental par luminescence impliquant les transitions f-f ou par un processus non radiatif [32] (**figure 16**).

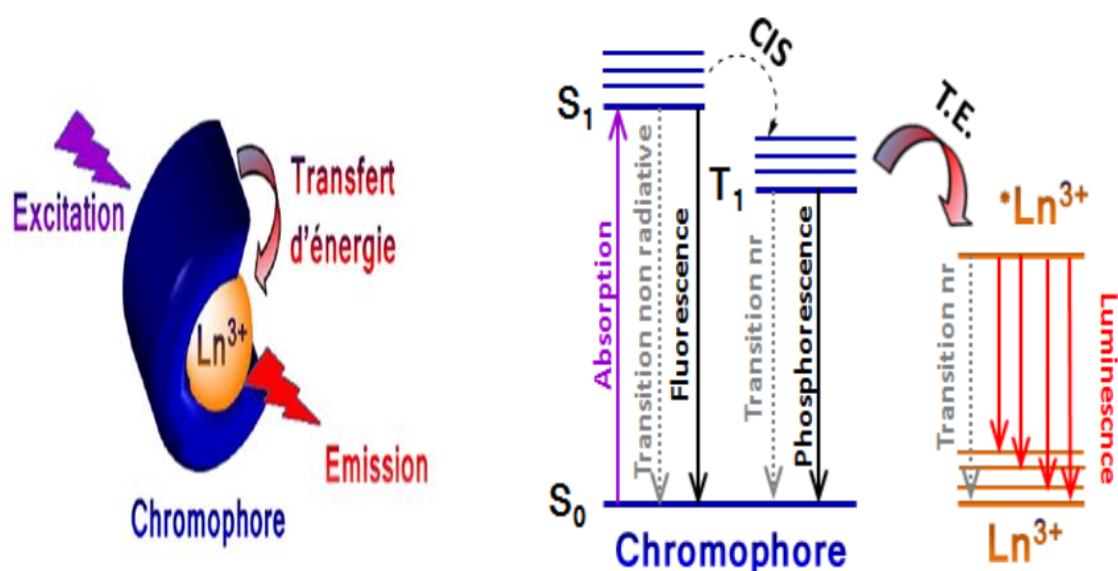


Figure 16 : Principe de l'effet d'antenne.

Les passages successifs par des niveaux ayant des énergies de plus en plus faibles impliquent également une forte différence d'énergie entre le rayonnement émis par le lanthanide et celui absorbé par le ligand. Ceci se traduit par des déplacements de Stokes (écart de longueur d'onde entre le rayonnement émis et le rayonnement absorbé) de l'ordre de la centaine de nanomètres [30] (**figure 17**).

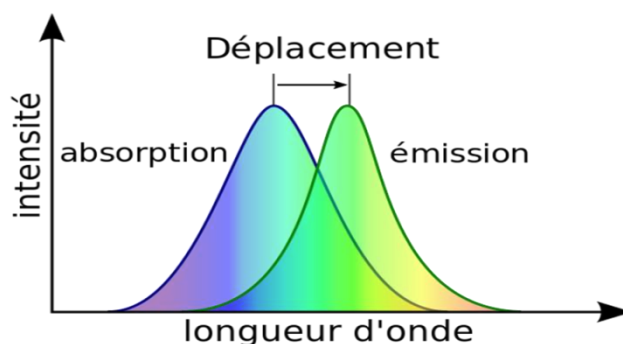


Figure 17 : Représentation du déplacement de Stokes.

La différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental de l'ion Ln(III) conditionne l'efficacité du phénomène de luminescence.

Si la différence d'énergie entre les niveaux impliqués est trop grande (idéalement elle doit être inférieure à 5000 cm^{-1}), le processus de transfert d'énergie est défavorisé par rapport à la luminescence du ligand à partir de son état triplet. Cependant si cette différence d'énergie est trop faible (inférieure à 1850 cm^{-1}), on observe également une mauvaise sensibilisation du lanthanide, à cause d'un transfert d'énergie en retour vers l'état T^1 .

Les complexes de Tb^{3+} et d' Eu^{3+} , qui émettent respectivement dans le vert et dans le rouge, sont par conséquent ceux qui ont été les plus étudiés en luminescence au cours de ces dernières années [33].

Les meilleurs niveaux accepteurs de l' Eu^{3+} et du Tb^{3+} sont respectivement le niveau 5D_0 situé à $17\,200\text{ cm}^{-1}$ et le niveau 5D_4 situé à $20\,400\text{ cm}^{-1}$ [21] (**figure 18**).

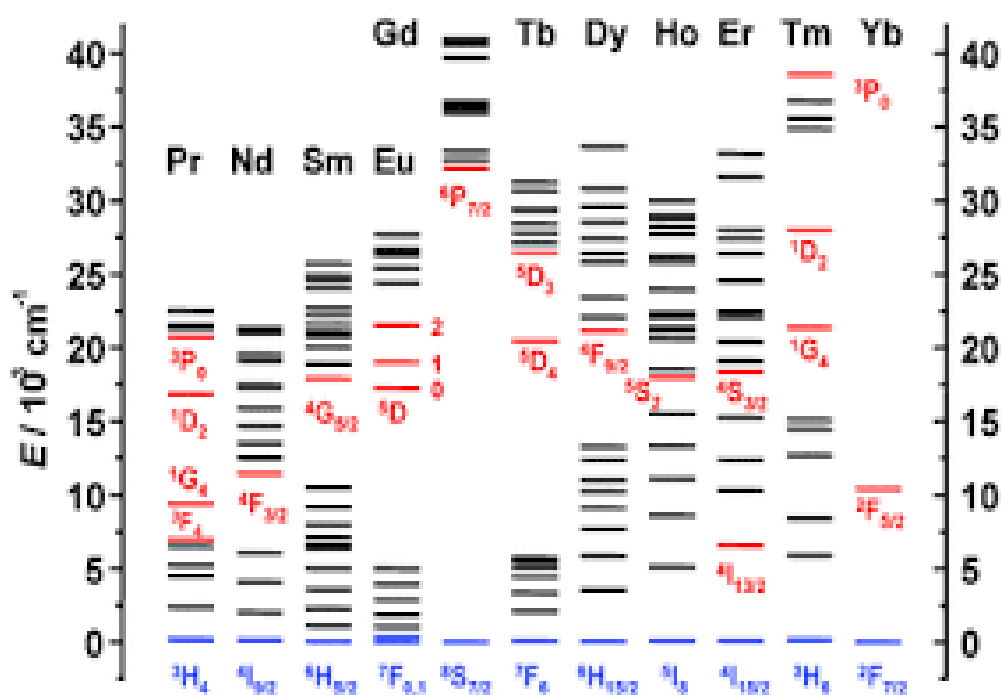


Figure 18 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux.

I.4.4 Quenching de la luminescence :

La présence d'oscillateurs moléculaires de type O-H ou N-H dans la première sphère de coordination du lanthanide affecte la durée de vie de luminescence et le rendement quantique du complexe. Ainsi, lorsque des molécules de solvants protiques (H_2O) sont coordonnées au centre métallique, leurs modes vibrationnels peuvent interagir avec les niveaux électroniques excités de l'ion (5D_0 pour Eu^{3+} et 5D_4 pour Tb^{3+}), conduisant à un « quenching » de la luminescence (**figure 19**).

L'efficacité de ce « quenching » est due à des couplages vibroniques en fonction :

- De la fréquence d'élongation vibrationnelle de l'oscillateur. L'effet de « quenching » suivra l'ordre $OH > NH > CH$.
- De la distance entre l'oscillateur et le métal. Il a été estimé qu'une molécule d'eau présente dans la première sphère de coordination du métal apporte une contribution sept fois plus importante au « quenching » de fluorescence qu'une molécule d'eau située dans la seconde sphère de coordination.

- De la différence d'énergie E entre le niveau le plus bas de l'état excité et le niveau le plus élevé de l'état fondamental. Pour un vibrateur donné, la désactivation est d'autant plus faible que E est grand [34].

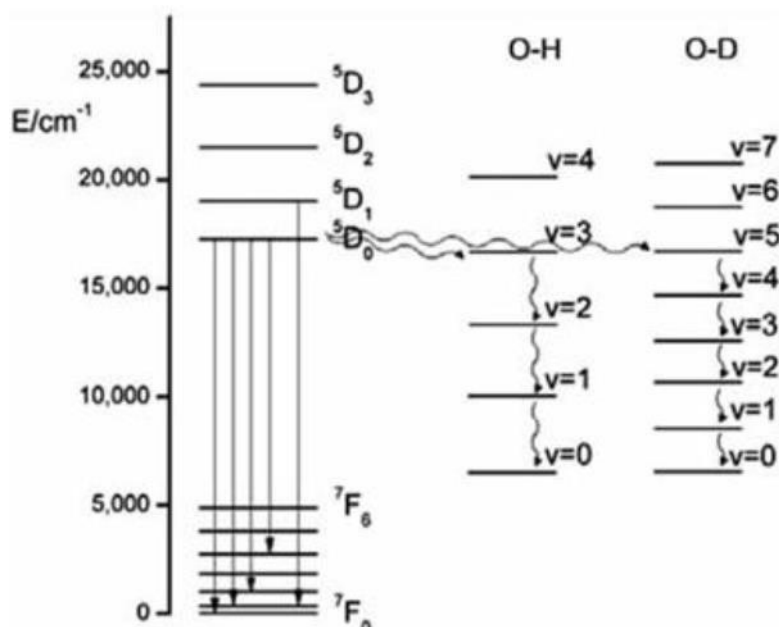


Figure 19 : Désactivation de la luminescence via les oscillateurs O-H et O-D coordonnés à l'Eu(III).

I.5 Méthodes de caractérisation :

I.5.1 La spectroscopie infra-rouge :

Durant les dernières décennies, la technologie des instruments IR a considérablement évolué. Cela a permis à la spectroscopie IR de devenir l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la détermination de la signature spectrale des matériaux moléculaires. Ceci est dû à sa simplicité, sa rapidité et sa fiabilité.

Le rayonnement IR est situé entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes, dont le domaine le plus important se situe entre (2,5-25) μm correspondant à des nombres d'ondes compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers ce dernier. L'examen de la lumière transmise au détecteur montre un spectre d'absorption à des fréquences de résonance rayonnement-matière.

L'énergie du rayonnement IR coïncide avec l'énergie des modes de vibration internes des molécules cette énergie absorbée va agir sur la vibration des molécules

Chapitre I : Mise au point bibliographique

suivant les modes de vibration d'élongation (symétrique ou asymétrique) et de déformation (symétrique ou asymétrique, dans le plan ou hors du plan) [18] [19].

Les liaisons chimiques absorbent à une longueur d'onde caractéristique. Des tables IR permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques en présence et donc d'identifier la ou les molécules présentes [35].

L'analyse de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectromètre « Perkin Elmer Spectrum III » (**figure 20**).



Figure 20 : Spectromètre IR utilisé dans la caractérisation.

I.6 La mesure de la photoluminescence :

La photoluminescence est une technique très efficace qui est connue depuis les années 70.

Le principe de l'excitation de photoluminescence consiste à faire varier la longueur d'onde d'excitation tout en détectant l'intensité de l'échantillon correspondante à une longueur d'onde fixe. Cela permet de sonder les mécanismes d'absorption et d'excitation donnant lieu à la luminescence de l'échantillon [36-37].

Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé un spectrofluorimètre « SHIMADZU RF-6000 » (**figure 21**).



Figure 21 : Spectromètre de luminescence utilisé dans la caractérisation.

Chapitre II : Partie expérimentale

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter la partie expérimentale qui comprendra le ligand utilisé, la synthèse des complexes et leurs caractérisations, ainsi que la discussion des résultats.

II.1 Le ligand utilisé :

Le ligand utilisé dans cette étude est la 1,10-phenanthroline (**figure 22**) qui est un composé organique de formule brute $C_{12}H_8N_2$, sa masse molaire est de 180,21 g/mol.

Les deux cycles opposés contiennent chacun un atome d'azote, il fait partie des ligands bidentés.

C'est l'un des ligands chélateurs les plus utilisés dans la chimie de coordination moderne. Il forme des complexes stables avec de nombreux centres métalliques [14-38-39-40].

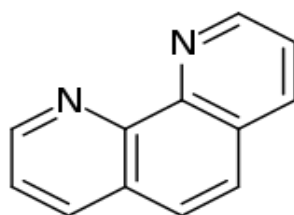


Figure 22: la 1,10-phenanthroline.

II.2 synthèse des complexes :

Les complexes ont été synthétisés à partir d'un mélange de $0,5 \times 10^{-3}$ mol de $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln=Tb, Pr, Nd$) et 10^{-3} mol de phenanthroline dissout dans 10 ml de méthanol.

Les solutions sont maintenues sous agitation pendant 8h (au minimum) à température ambiante, couvertes avec du para film.

On obtient des solutions troubles, avec formation de précipités au fond du bécher.

Pour le terbium on obtient une solution blanche après agitation et un précipité blanc.

Pour le praséodyme on obtient une solution verte après agitation et un précipité vert.

Pour le néodyme on obtient une solution de couleur mauve après agitation et un précipité mauve.

Les précipités sont récupérés par filtration, lavés avec de l'eau distillée, puis laissés sécher pendant 3 jours à température ambiante, ils sont récupérés sous forme de poudres.

III.3 Caractérisation et discussion des résultats :

II.3.1 La spectroscopie IR :

II.3.1.1 Spectre IR de la 1,10 phenanthroline :

L'analyse du spectre IR de la phenanthroline représenté dans la (**figure 23**) a montré les bandes d'absorptions suivantes :

Une bande large à 3372 cm^{-1} , typique de la vibration d'élongation $\nu(\text{OH})$ attribuée aux molécules d'eau d'hydratation.

Une bande faible à 3060 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ aromatique.

Les pics à 1586 cm^{-1} et à 1561 cm^{-1} , dus à la vibration de déformation $\delta(\text{-C=N-})$ de la fonction imine.

Les pics caractéristiques à la vibration d'élongation $\nu(\text{-C=C-})$ vers 1645 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} et 1422 cm^{-1} des doubles liaisons C=C des cycles aromatiques.

Les vibrations d'élongation de la liaison =N-C apparaissent à 1343 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} et 1036 cm^{-1} .

Les pics caractéristiques du ligand phen, dus aux vibrations de déformation hors du plan $\delta(\text{C-H})$ apparaissent à 851 cm^{-1} et à 736 cm^{-1} [41-43].

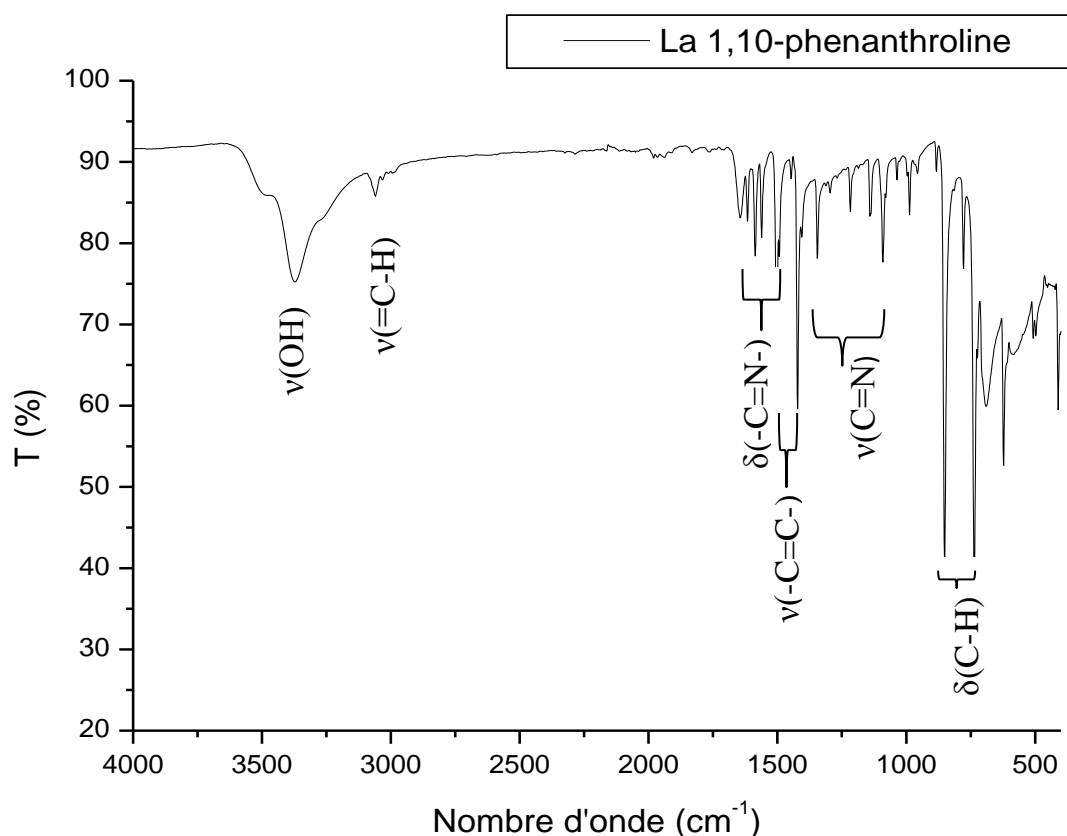


Figure 23 : Spectre IR de la phenanthroline.

II.3.1.2 spectres IR des complexes :

L'interprétation des spectres IR des complexes formés s'est effectuée par la comparaison de chaque spectre à celui du ligand, dans le but de repérer les changements qui ont lieu après complexation (**figure 24, 25 et 26**).

On remarque principalement l'absence de la bande attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{OH})$ dans les trois complexes, et le déplacement des valeurs des fréquences $\nu(\text{C}=\text{N})$ de (1586 cm^{-1} et 1561 cm^{-1} dans le ligand phen) à (1591 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , et 1626 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} , 1627 cm^{-1}) respectivement dans les complexes de Tb, Nd et Pr.

Le passage des valeurs des fréquences d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ de l'alcène aromatique dans la phen de (1053 cm^{-1} et 1422 cm^{-1}) à (1469 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1465

Chapitre II : Partie expérimentale

cm⁻¹) dans les complexes de Tb ; Nd et Pr respectivement.

Des décalages similaires se produisent pour les pics caractéristiques de la vibration de déformation hors du plan $\delta(\text{C-H})$ qui passent de 851cm⁻¹ à 842 cm⁻¹ pour les complexes de Tb et Nd ; à 841 cm⁻¹ pour le complexe de Pr, et de 736 cm⁻¹ à 723 cm⁻¹ pour le complexe de Tb ; et à 724 cm⁻¹ pour les complexes de Nd et Pr.

Les pics aux alentours de 1030 cm⁻¹ et 1090 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'élongation $\nu(\text{N-O})$ des groupements nitrate [44-46] qui se sont liés aux ions métalliques via les atomes d'oxygène. Ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes de faible intensité vers 474 cm⁻¹ et 420 cm⁻¹ [45-46].

Tableau 3 : Spectres IR de la phen et ses complexes Ln(III).

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-O})$	Ln-N	Ln-O
Phen	3372	1586 1561	851 736	1503 1422 1645			
Complexe de Tb		1591 1626	842 723	1469	1033 1295	474	420
Complexe de Pr		1578 1627	841 724	1465	1028 1292	474	420
Complexe de Nd		1592 1626	842 724	1467	1029 1294	474	420

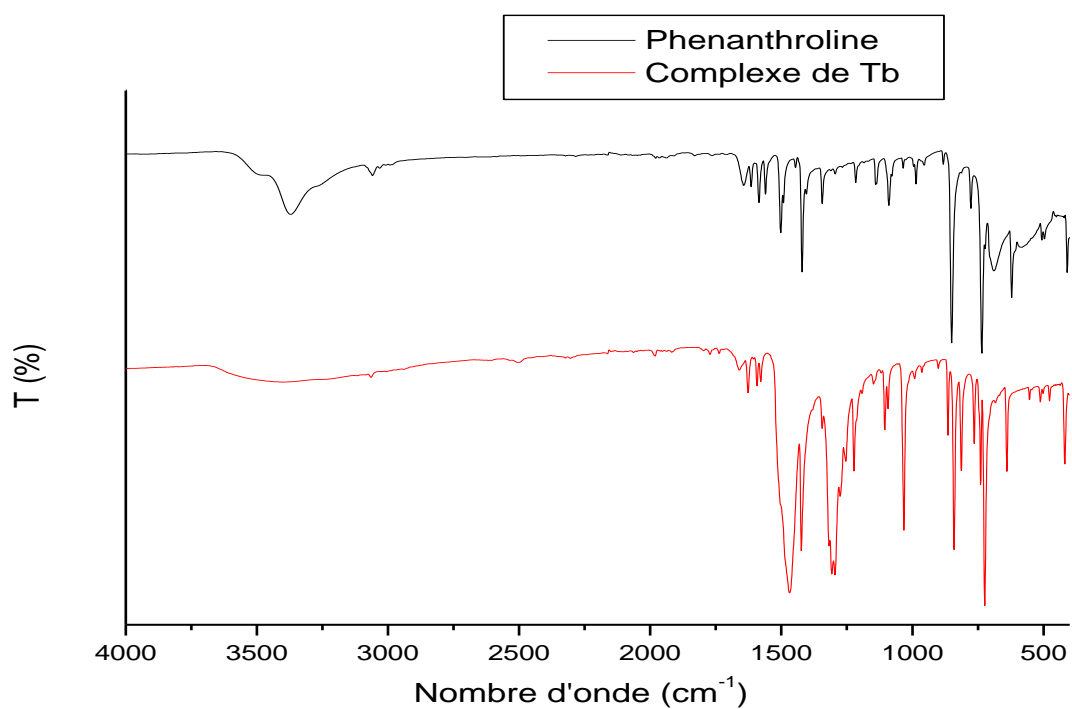


Figure 24 : Superposition des spectres IR du complexe de Tb et la phenanthroline.

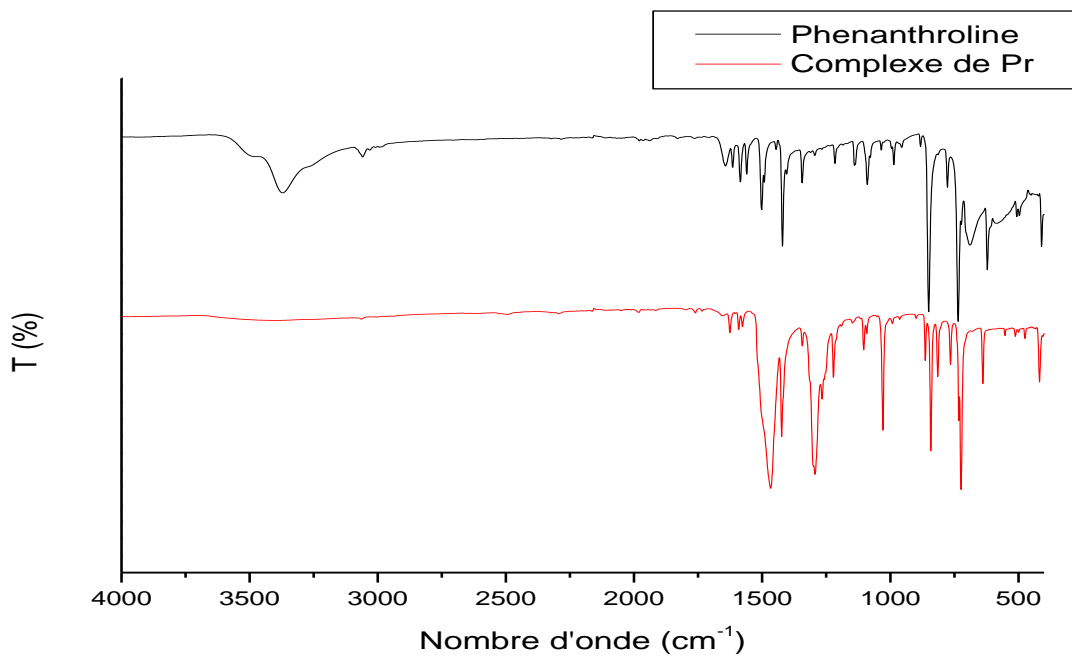


Figure 25: Superposition des spectres IR du complexe de Pr et la phenanthroline.

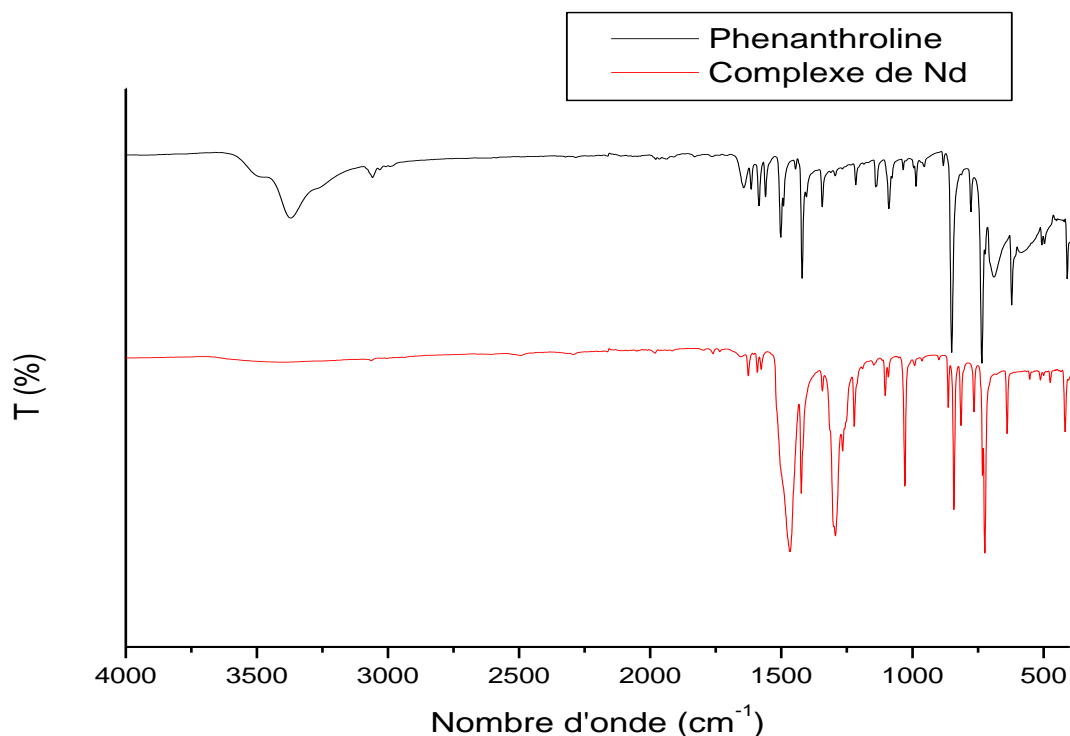


Figure 26 : Superposition des spectres IR du complexe de Nd et la phenanthroline.

Les spectres IR obtenus montrent que les composés obtenus correspondent à ceux rapportés dans la littérature [41].

La structure du complexe obtenu est représentée dans les (**figures 26 et 27**), les complexes obtenus correspondent à la formule $[\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ [46].

La structure cristalline des complexes est à 0D possédant un seul ion lanthanide dodécacoordiné, formant autour de lui un polyèdre qui peut être décrit comme un bicappé anti-prisme carré déformé comme c'est montré dans la (**figure 26**). Chaque ion Ln(III) est entouré de quatre atomes d'azote appartenant au ligand phen qui s'est lié avec un mode chélate bidenté et six atomes d'oxygènes venant des groupements nitrate qui se sont liés de manière chélate bidentée.

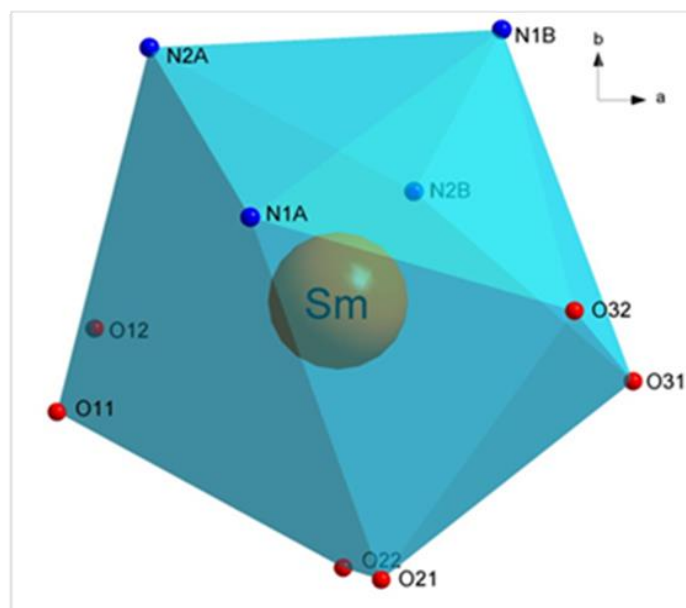


Figure 27 : Polyèdre de coordination autour de l'ion Sm(III) [46].

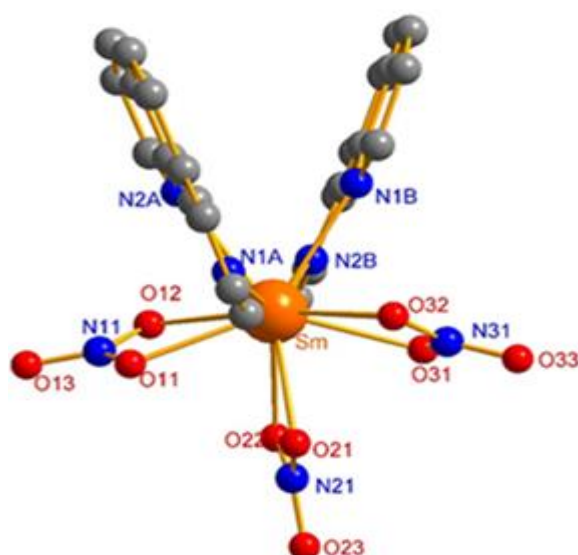


Figure 28 : Projection de l'unité asymétrique suivant l'axe c. Les atomes d'hydrogènes sont effacés pour des raisons de clarté [46].

II.4 La luminescences des complexes :

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec une longueur d'onde d'excitation à 329 nm.

II.4.1 Spectre de luminescence du Tb(III) :

D'après le spectre d'émission du complexe de Tb représenté dans la (**figure 28**), on distingue :

Chapitre II : Partie expérimentale

Une bande à 375 nm attribuée aux transitions intrinsèques du ligand ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$.

Une autre bande est observée à 478,9 nm de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ de l'ion Tb^{3+} .

Le pic le plus intense est observé à 570,8 nm de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, responsable de l'émission de la couleur verte de ce complexe.

Une bande à 614 nm attribuée à la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ [42-47-48].

Tableau 4 : les transitions du Tb(III).

Longueur d'onde (nm)	Transition
375	${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$ de la phen
478,9	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
570,8	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
614	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$

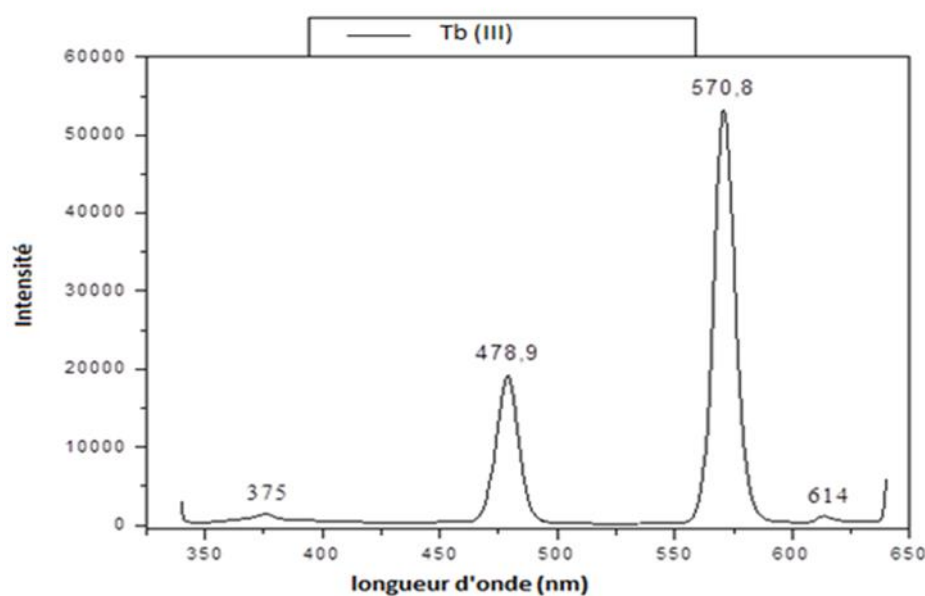


Figure 29 : spectre de luminescence du Terbium(III).

II.4.2 Spectre de luminescence du Pr(III) :

Le spectre d'émission du complexe de Pr présente une bande intense à 376.5 nm attribuée aux transitions intrinsèques du ligand ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$. Ainsi les bandes d'émission caractéristiques du Pr(III) à : 466 nm, 489 nm, 528,6 nm, 550 nm, 603,8 nm ; 622 nm qui sont dues respectivement aux transitions : ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$; ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$; ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$; ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$; ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_6$; ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ [49-50].

Tableau 5 : Les transitions du Pr(III).

Longueur d'onde (nm)	Attribution
376,5	${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$ de la phen
466	${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$
489	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$
528,6	${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$
550	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$
603,8	${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_6$
622	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$

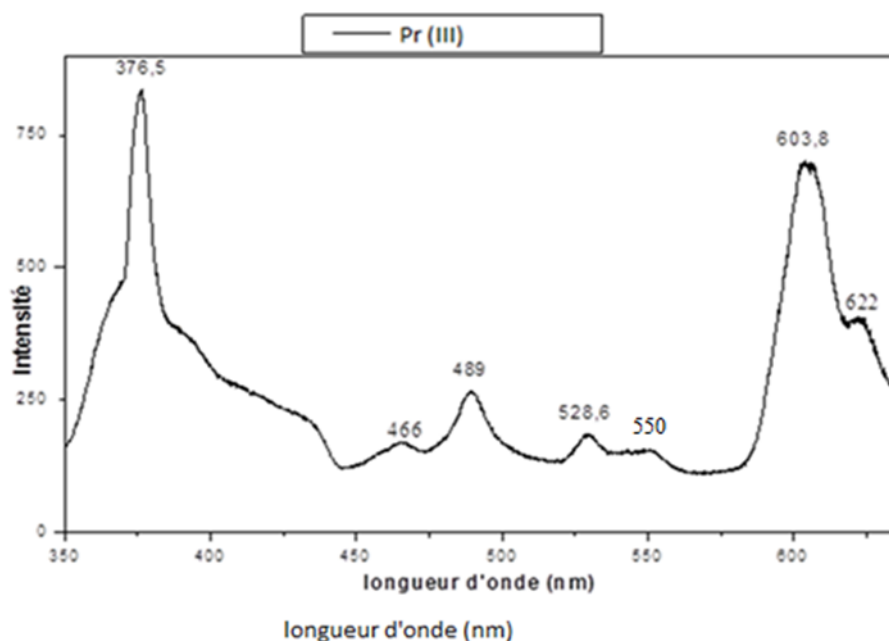


Figure 30 : spectre de luminescence du Praseodyme(III).

II.4.3 Spectre de luminescence du Nd(III) :

Le spectre d'émission du complexe de Nd (**figure 31**) présente une bande intense à 376,2 nm attribuée aux transitions intrinsèques du ligand ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$. Ainsi que les bandes d'émission caractéristiques du Nd(III) à : 450 nm, 465 nm, 481 nm, 489,9 nm, 529,9 nm qui sont dues respectivement aux transitions : ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$; ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$; ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$; ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$; ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ [29].

Tableau 6: les transitions du Nd (III).

Longueur d'onde (nm)	Transition
376,2	${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$ de la phen
450	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$
465	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$
481	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$
489,9	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$
529,9	${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$

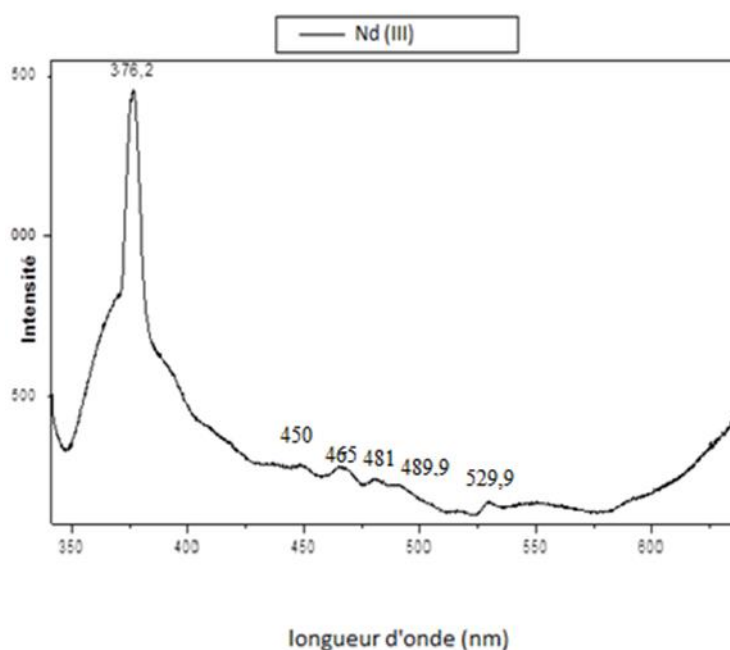


Figure 31 : spectre de luminescence du Néodyme(III).

Conclusion

Conclusion :

Au cours de notre travail, nous avons synthétisé et caractérisé des complexes de coordination à base de lanthanides : le Tb(III), le Pr(III) et le Nd(III), avec la 1,10-phénanthroline comme ligand.

Les composés obtenus, sous forme de poudre, sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge qui nous a montré que le ligand phénanthroline s'est bien lié à chaque cation métallique par ses deux atomes d'azotes, et que chaque cation métallique est lié aux groupements NO₃ par deux atomes d'oxygènes.

Les spectres obtenus sont comparables à ceux rapportés dans la littérature.

La mesure de la photoluminescence a montré de bons résultats surtout pour le Tb(III) qui a montré des pics caractéristiques et intenses par rapport au pic du ligand.

Ceci montre l'efficacité de l'effet d'antenne du ligand phénanthroline, pour la sensibilisation des lanthanides qui se traduit par l'augmentation de l'intensité de luminescence. Son volume a également empêché les molécules d'eau d'atteindre la première et la deuxième sphère de coordination, évitant ainsi la désactivation non radiative par les liaisons O-H.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude avec le reste des ions lanthanides, de mesurer les rendements quantique et les durées de vie de luminescence, pour envisager une éventuelle application pour ces composés.

Références bibliographiques

- [1] Z. Ma and B. Moulton, "Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, pp. 1623-1641, **2011**.
- [2] N. Benali-Cherif, L. Bendheif, H. Merazig, K. Bouchouit and A. Cherouana, "Chemical Preparation, Spectroscopic Study and Crystal Structure of DL 2-Ammoniumbutyric Dihydrogenmonophosphate," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 6507, pp. 411-421, **2010**.
- [3] G. Lefebvre, Ph. Teyssié and L. Sajus, *Catalyse par complexes de coordination*, Technip, Paris, **1972**.
- [4] L. Oro and C. Claver, *Iridium complexes in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [5] J. Han, S. Guo, H. Lu, S. Liu, Q. Zhao and W. Huang, "Recent Progress on Circularly Polarized Luminescent Materials for Organic Optoelectronic Devices," *Advanced Optical Materials*, vol. 6, pp. 1-32, **2018**.
- [6] C. Dos Santos, A. Harte, S. Quinn and T. Gunnlaugsson, "Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 252, pp. 2512-2527, **2008**.
- [7] Y. Yam and K. Lo, "Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 184, pp. 157-240, **1999**.
- [8] B. Yan, "Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 9304-9324, **2012**.
- [9] Y. Hasegawa and Y. Kitagawa, "Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal-organic frameworks with organic photosensitizers," *Materials Chemistry C*, vol. 7, pp. 7494-7511, **2019**.
- [10] P. Maestro and P. Dougier, "Les terres rares dans les applications de la luminescence," *L'actualité chimique*, pp. 15-26, **1982**.
- [11] G. Bozoklu, *Architectures Moléculaires et Supramoléculaires à base de Lanthanides Luminescents*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, **2011**.
- [12] A. Ferrand, *Complexes luminescents de lanthanides avec des dérivés du cyclène comme briques pour l'ingénierie de sondes analytiques biomédicales*, Thèse de doctorat, Université Claude-Bernard, Lyon, **2004**.
- [13] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique*, De Boeck, Paris, Bruxelles, **1999**.

Références bibliographiques

- [14] D. F. Shriver and P. W. Atkins, *Chime inorganique*, De Boeck, Paris, Bruxelles, **2001**.
- [15] A. Paula, *Chimie physique*, De Boeck, Paris, Bruxelles, **2011**.
- [16] Huheey, Keiter, and Keiter, *Chimie inorganique*, De Boeck, Paris, Bruxelles, **1996**.
- [17] C. Papamicael, *Cours de chimie de coordination*, INSA de Rouen, **2012**.
- [18] G. Lawrance, *Introduction to coordination Chemistry*, John Wiley and Sons, UK, **2010**.
- [19] G. Wulfsberg, *Chimie inorganique : Théories et applications*, Dunod, Paris, **2002**.
- [20] B. Tepzz, "Encre biodégradable pour impression et/ou écriture infalsifiable," *Fascicule de brevet européen*, vol. 1, pp. 1-10, **2018**.
- [21] T. Jin, S. Inoue, K. Machida and G. Adachi, "Photovoltaic Cell Characteristics of Hybrid Silicon Devices with Lanthanide Complex Phosphor-Coating Film," *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University*, vol. 144, pp. 1-5, **1997**.
- [22] P. Adumeau, *Nano-sondes hybrides luminescentes pour la détection du cancer de la prostate*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand, **2014**.
- [23] I. Kostova, "Lanthanides as anti-cancer agent," *Current medicinal chemistry – Anti-Cancer Agents*, vol. 5, pp. 591-602, **2005**.
- [24] J. Trillat and H. Motz, "Action de la lumière et des électrons sur les halogénures d'argent," *J. Phys. Radium*, vol. 7, pp. 89-92, **1936**.
- [25] R. Garnier, "Toxicité du plomb et de ses dérivés ," *EMC-Toxicologie Pathologie*, vol. 2, pp. 67-88, **2005**.
- [26] K. Kida and M. Inaba, "Damage Due to Ageing of Paper Brushed with Iron Ferrocyanide Pigment (Prussian Blue) ," *De Gruyter*, vol. 34, pp. 213-226, **2013**.
- [27] J. Flahaut, *Les éléments des terres rares*, Masson and C, Paris, **1969**.
- [28] J. Lee, *Précis de chimie minérale*, Dunod Université
- [29] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry* , John Wiley and Sons, UK, **2006**.

Références bibliographiques

- [30] B. Desmarais, *Spectroscopie de luminescence et Raman de matériaux moléculaires cristallins et modélisation par la théorie de la fonctionnelle de la densité*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, **2018**.
- [31] E. Andreiadis, *Edifices luminescents à base de lanthanides pour l'optoélectronique*, Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA Grenoble, France, **2009**.
- [32] Séverine Lechevallier, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules luminescents à base de lanthanides : vers de nouveaux bio-marqueurs*, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2010**.
- [33] A. Dossing, "Luminescence from lanthanide (3+) ions in solution," *European journal of inorganic chemistry*, vol. 2005, pp. 1425-1434, **2005**.
- [34] K. Nono, *Synthèse de complexes luminescents à base d'ions lanthanides pour le marquage de biomolécules : application au diagnostic de la maladie d'Alzheimer*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2014**.
- [35] M. Sy, *Développement de nouveaux complexes luminescents de lanthanides*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2016**.
- [36] J. Keirsse, *Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un bio capteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique*, Thèse de doctorat, Université de Rennes, **2003**.
- [37] M. Gaft, R. Reisfeld and G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer, New York, **2015**.
- [38] T. Hirohama, Y. Kuranki and E. Bina, "Copper (II) complexes of 1, 10-phenanthroline-derived ligands: Studies on DNA binding properties and nuclease activity," *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 99, pp. 1205-1219, **2005**.
- [39] P. Sammes and G. Yahsioglu, "1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, pp. 327-334, **1994**.
- [40] C. Goss and H. Abrua, "Spectral, Electrochemical, and Electrochemical Properties of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Complexes of Transition Metals," *Inorganic Chemistry*, vol. 24, pp. 4263-4267, **1985**.
- [41] A. Taha, A. Aljouni, T. Ababneh, W. Almomani, A. Almasri and H. Hammad, "DFT computational studies, biological and antioxidant activities, and kinetic of thermal decomposition of 1, 10-phenanthroline lanthanide complexes," *Structural Chemistry*, vol. 28, pp. 1907-1918, **2017**.

Références bibliographiques

- [42] F. Bussche, A. Kaczmarek, J. Schmidt, C. Stevens and P. Vander voort, “Lanthanide grafted phenanthroline-polymer for physiological temperature range sensing,” *Materials Chemistry C*, vol. 7, pp. 10972-10980, **2019**.
- [43] G. Zong, J. Huo, N. Ren, J. Zhang, Y. Qi, J. Gao, L. Geng, S. Wang and S. Shi, “Preparation, characterization and properties of four new trivalent lanthanide complexes constructed using 2-bromine-5-methoxybenzoic acid and 1, 10-phenanthroline,” *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 14877-14886, **2015**.
- [44] Y. Zhang, J. Yan, J. Pei, X. Geng, Y. Wang, B. Sun, “Synthesis, Characterization and Fluorescence of Terbium (m) Complexes with Phenylglyoxylic Acid and 2,2-Dipyridine, 1 , 10-Phenanthroline, Triphenyl Phosphine Oxide,” *Journal of rare earths*, vol. 24, pp. 146-149, **2006**.
- [45] Y. Zhang, W. Liu, W. Dou, and W. Qin, “Synthesis and infrared and fluorescence spectra of new europium and terbium polynuclear complexes with an amide-based 1, 10-phenanthroline derivative,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, pp. 1707–1711, **2004**.
- [46] R. Maouche, S. Blaid, B. Benmerad, S. Bouacida, S. Freslon, C. Daiguebonne, Y. Suffren, G. Calvez, K. Bernot, C. Roiland, “Luminescence properties of lanthanide complexes-based molecular alloys,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 501, pp. 1-33, **2020**.
- [47] N. Maindron, *Synthèse de sondes lanthanidiques luminescentes : applications au marquage covalent et à la détection de biomolécules*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, **2012**.
- [48] Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, and O. Guillou, “Brightness and Color Tuning in a Series of Lanthanide-Based Coordination Polymers with Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid as a Ligands,” *Inorganic chemistry*, vol. 55, pp. 794-802, **2016**.
- [49] M. Hasegawa, A. Ishii, and S. Kishi, “Picosecond time-resolved luminescence of Pr (III) complexes : Intramolecular excitation energy transfer from ligand to Pr (III),” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 178, pp. 220–224, **2006**.
- [50] A. Ishii, S. Kishi, H. Ohtsu, and T. Imori, “Molecular Distortion Effect on ff-Emission in a Pr (III) Complex with 4, 7-Diphenyl-1, 10-Phenanthroline,” *ChemPhysChem*, vol. 8, pp. 1345-1351, **2007**.

Résumé:

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la synthèse, la caractérisation et les propriétés optiques des complexes de coordination à base de Tb, Nd et Pr avec comme ligand la 1,10-phenanthroline.

Ces complexes ont été caractérisés par la spectroscopie infra-rouge, cette dernière a montré que le ligand phenanthroline s'est bien lié aux cations métalliques par un mode chélate bidenté.

La mesure de la photoluminescence a montré de bons résultats surtout pour le Tb (III) qui a montré des pics caractéristiques et intenses par rapport au pic du ligand.

Abstract:

The work presented in this thesis concerns the synthesis, characterization and optical properties of coordination complexes based on Tb, Nd and Pr with 1,10-phenanthroline as ligand.

These complexes were characterized by infrared spectroscopy, which showed that the phenanthroline ligand was well bound to the metal cations by a bidentate chelate mode.

The measurement of the photoluminescence showed good results especially for Tb (III) which showed characteristic and intense peaks compared to the peak of the ligand.