

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité :CHIMIE

Option : Chimie Organique

Présenté

Par

M^r. HADJRA RABIE

Sur le thème

*Synthèse et caractérisations spectroscopiques
de polymères photoluminescents*

Soutenu le : 23/09/2020

Devant le jury composé de :

Président : M^r.Guendouzi abdelkrim MCA Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^r . Ghali Noureddine MCA Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Examineur : M^{me}.Ayat Moulkheir MCB Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Rapporteur : M^r. Makhloufia Mohammed MCB Université Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année Universitaire 2019 – 2020

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui m'adonné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Mr. MAKHLOUFIA Mohammed, Mon promoteur, pour son aide, ces critiques constructives, ses explications et suggestions pertinentes et pour la qualité de ses orientations tout au long de ce travail et pour avoir apporté tant de soins à la réalisation de ce mémoire.

Je ne peux pas oublier de présenter ma gratitude à mes parents pour les efforts inlassables qu'ils ne cessent de déployer pour nous.

Je remercie également les membres de jury qui me font honneur en acceptant d'examiner et de juger mon travail. M^{me}.Ayat Moulkheir en tant qu'examineur et Mr.Ghali Noureddine en tant que président de jury.

Que tous ceux qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Enfin, un merci tout particulier à tous ceux qui m'ont apporté leur soutien.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents,

À mes sœurs,

À mes grand-père,

À mes grand-mères,

À toute ma famille,

À mes cousines et mes tantes,

À ma deuxième et chère famille, l'association(ANSPR),

À tous mes amis,

RABIE.

Liste des abréviations

°C : degrés Celsius

Ce : cérium

cm : centimètre

E : champ électrique

Ee: énergie de l'électron

Er: énergie de rotation

Ev: énergie de vibration

eV : électron Volt

UV-vis : l'ultraviolet visible

FT-IR: spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

g : gramme

H : champ magnétique

h : constante de Planck

I : intensité

La : lanthane

m : masse

M : molarité

mol : mole

mL : millilitre

nm : nanomètre

SO : stress oxydant

UV : ultra-violet

ν : fréquence

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

λ : longueur d'onde

K₂S₂O₈ : persulfate de potassium

AIBN : Azobisisobutyronitrile

CH₃CN :Acétonitril

δ : déplacement du miroir mobile

Xe : Xénon

Z : numéro atomique

AA : acide acrylique

ACr : acide crotonique

Phen : 1.10 phenanthroline monohydrate

Table des matières

Liste des abréviations.....	iv
Table des matières.....	vii
Liste des Figures.....	x
Liste des Tableaux.....	xii
Introduction Générale.....	- 1
Références bibliographiques.....	-3

Chapitre I : Rappel biographiques sur les complexes du Cérium Ce (III)

I.1.Introduction.....	-4
I.2. Les lanthanides.....	-4
I.2.1 Définition.....	-4
I.2.2. Propriétés chimiques des lanthanides.....	-5
I.2.2.1. Configuration électronique des lanthanides.....	-5
I.2.2.2.L'etat d'oxydation.....	-5
I.2.2.3 Rayon ionique.....	-5
I.2.3. Le cérium.....	-5
I.3.Les acides carboxyliques.....	-6
I.3.1.Définition.....	-6
I.3.2.Acide Crotonique.....	-7
I.3.3.Acide Acrylique.....	-8
I.4 Références bibliographiques.....	-10

Chapitre II : Généralité sur les Polymères et les Polymères Pholuminescents

II.1 Introduction aux polymères	-11
II. Définition	-11
II.2 L'intérêt des polymères dans notre vie.....	-11
II.3 Applications des polymères	-12
II.4 Classification des polymères	-13

II.5 Les caractéristiques des polymères	-13
II.5. Structure du polymère.....	-14
II.6 Type de polymères	-14
II. 7 La photo-Polymérisation	-15
II.7.1 Le photoamorceur	-15
II.7.1.2 -Agent réticulant	-15
II.8 La synthèse des polymères.....	-16
II.8.1 Polymérisation en chaîne	-16
II.8.1.1. Polymérisation radicalaire	-17
II.8.1.2 Polymérisation cationique	-19
II.8.1.3 Polymérisation anionique	-20
II.8.2 Polycondensation	-20
II.9 technique de polymérisation	-20
II.10 Polymères Pholuminescents.....	-21
II.10 La Photoluminescent	-22
II.10.1 Principe	-22
II.11 Quelques travaux réalisés sur les polymères photoluminescents.....	-23
II.12 les polymères photoluminescents de notre travail	-23
II.13 Références bibliographiques.....	-24

Chapitre III : Méthode de Caractérisations spectroscopiques par IR/UV-VIS.

III.1. Introduction	-26
III.2 Le domain spectral UV-VIS et l'origine des absorption	-27
III.2.1 Le spectre UV-VIS	-27
III.2.2 Transition électronique des composes organiques	-28
III.2.3 Effets dus aux solvants	-28
III.3 L'origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge	-30

III.3.1	Presentation des absorptions dans l'infrarouge	-32
III.3.2	Bandes caractéristiques des composés organiques	-34
III.3.3	Spectromètres et analyseurs infrarouges	-36
III.4	La spectroscopie de fluorescence	-39
III.5	Références bibliographiques.....	-41

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.1	Matériels et appareils utilisés	-42
IV.2	Verreries utilisées	-42
IV.3	Produits chimiques utilisés	-42
IV.4.	Synthèse des complexes du cérium.....	-43
IV.4.1	Caractérisations spectroscopiques.....	-46
IV.4.2	Résultats et discussion.....	-48
IV.4.3	Structure des complexes.....	-49
V.5	Synthèse des polymères photoluminescents	-50
IV.6	Références bibliographiques.....	-51

Conclusion générale

	Références bibliographiques.....	-54
--	----------------------------------	-----

Liste des Figures

Figure I-1 : Le groupe fonctionnel caractéristique.....	7
Figure I-2 :Formule de structure d'acide crotonique.....	7
Figure I-3 :Formule de structure d'acide Acrylique.....	9
Figure II.1 : Quelques applications des polymères.....	12
Figure II-2: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin (Partie cristalline, et Partie amorphe).....	14
Figure II-3: Les trois types de polymères.....	15
Figure II-4: Formation de PMMA à partir de monomère MMA.....	19
Figure II.5 : polymère photoluminescence.....	24
Figure III.1 Trois aspects différents des spectres rencontrés dans l'UV/Visible.....	28
Figure III.2 : Transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'aniline (une amine primaire).....	29
Figure III.3 : Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simple.....	30
Figure III.4: Effet du pH sur une solution de phénolphtaléine.....	32
Figure III.5 : Interprétation « mécanique » de l'interaction d'une onde lumineuse avec une liaison polarisée	33
Figure III.6 Spectre d'un film de polystyrène dans le moyen infrarouge.....	34
Figure III.7 : Vibrations moléculaires du CH ₂	35
Figure III.8 : Diagramme des spectromètres et analyseurs dans l'infrarouge.....	37
Figure III.9 :Schéma de les interaction lumière-matière.....	39
Figure III.10 : Comparaison de spectres d'émission et d'excitation.....	40
Figure IV.1 : spectres FT-IR des ligands et complexes Cérium	45
Figure IV.2 : spectres UV-VIS des ligands et complexes Cérium.....	46
Figure IV.3 : La structure de complexe Ce(AA) ₂ phen.....	49
Figure IV.4 : La structure de complexe Ce(ACr) ₂ phen.....	50
Figure IV.5 : La structure de poly(Ce(AA) ₂ phen).....	50
Figure IV.6 : La structure de poly(Ce(ACr) ₂ phen).....	50

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : propriétés physico-chimiques du cérium.....	6
Tableau I-2 : propriétés physico-chimiques et les information du produit d'acide crotonique.....	8
Tableau I-3 : : propriétés physico-chimiques et les information du produit d'acide Acrylique.....	9
Tableau IV-1 : Les différents produits et réactifs utilisés.....	43
Tableau IV.2 : Bandes de caractères FT-IR (cm-1) des ligands et de leurs empl.....	47

INTRODUCTION

GENERALE

Le terme luminescence fut inventé par le physicien allemand Eilhard Weidman (fils de G.H. Wiedemann) en 1888, à partir du mot latin *lumen*, signifiant lumière. Si le phénomène est connu depuis l'Antiquité et à travers différentes civilisations, il faudra attendre les travaux de John Herschel, Edmond Becquerel et Gabriel Stokes au milieu du XIX^e siècle pour tenter de répondre sur l'origine du phénomène de manière scientifique [1]. Il faudra ensuite attendre les années 1920-30, pour distinguer de façon concrète la fluorescence de la phosphorescence grâce aux travaux des physiciens Jean et Francis Perrin et l'introduction du diagramme de Jabłoński par le physicien polonais Alexandre Jabłoński [2].

La luminescence est une émission de lumière dite « froide » par opposition à l'incandescence qui est dite « chaude ». La lumière émise par luminescence résulte d'interactions entre particules électriquement chargées. Dans les cas les plus fréquents, ce sont des transitions électroniques ayant lieu dans des atomes, des molécules ou des cristaux qui provoquent l'émission de photons. L'énergie libérée sous forme de lumière lors de la transition peut être initialement fournie sous forme électrique, chimique, mécanique ou lumineuse. On distingue différents types de luminescence selon le mode d'excitation initial [3].

Dans le cadre de notre travail nous avons passé par deux étapes, la première étape consiste à synthétiser deux monomères acryliques renfermant l'élément Cérium (Ce), qui seront par la suite polymérisés par ouverture de la double liaison carbone-carbone ; suivant deux mécanismes de polymérisation à savoir la polymérisation oxydante et la polymérisation radicalaire thermique. En utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et Azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceurs. Les complexes acryliques sont l'acide crotonique (Acr) et l'acide acrylique (AA), dénommés $(Ce(ACr)_2phen)$ et $(Ce(AA)_2phen)$ respectivement .

Le présent manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

- ✓ Le premier chapitre, représente des complexes du CE (III) ainsi que leur définition , propriétés chimique , propriétés physico-chimique et les acides qui réagie avec le cérium .
- ✓ Les polymères ainsi que leur définition , classification , application , synthèse, technique de polymérisation et. les polymères de photoluminiscent
- ✓ Les méthodes spectroscopique UV-VIS et FT-IR représente des définition des deux méthodes et transition électronique des composés organiques et dans la fin de cette chapitre La spectroscopie de fluorescence
- ✓ Le dernier chapitre est réservé à partie expérimentale , produits chimiques utilisés, synthèse des complexes du cérium , caractérisation spectroscopique, résultats et discussion, structure des complexes et la synthèse des polymères photoluminiscent

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques :

[1] Bernard Valeur et Mário N. Berberan-Santos, « L'énigme de la photoluminescence », Pour la science, n° 40, 2011 (lire en ligne [archive], consulté le 23 avril 2015)

[2] N. Turro, Molecular Photochemistry, W.A. Benjamin Inc., New York, 1965

[3] Bernard Valeur, Lumière et luminescence : Ces phénomènes lumineux qui nous entourent, Belin, coll. « Pour la science », 2005, 207 p. (ISBN 978-2-7011-3603-5)

CHAPITRE I :
LES COMPLEXES
DU CE (III)

I. 1. Introduction :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands.

Les propriétés chimiques de l'assemblage dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de Complexation[1]. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

Dans ce travail nous intéresserons particulièrement complexe de cérium III, avec comme ligands les acides carboxyliques insaturés (l'acide crotonique et l'acide acrylique).

I.2. Les lanthanides

I.2.1 Définition

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$). Le lanthane, de configuration électronique $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2 4f^0$ est inclus par extension. Les autres lanthanides ont pour la majorité, la configuration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{n+1}$. La perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent de degré d'oxydation le plus stable pour tous les éléments de la série.

I .2.2. Propriétés chimiques des lanthanides

I.2.2.1. Configuration électronique des lanthanides

Les lanthanides possèdent la même valence. Leur configuration électronique correspond à celle du Xénon [Xe], à laquelle s'ajoutent des électrons sur les orbitales 4 f, 6 s et 5 d. Ainsi le remplissage de l'orbitale 4 f croit du lanthane au lutétium.

I. 2.2.2. Etat d'oxydation

Les lanthanides sont généralement trivalents dans les conditions naturelles, ils sont notés, LnIII ou Ln³⁺, sauf le cérium et l'euporium qui peuvent avoir en plus un autre état ionique (Ce⁴⁺) et (Eu²⁺).

I.2.2.3 Rayon ionique

Le rayon ionique des lanthanides diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons de l'orbitale 4 f augmente[2].

I.2.3. Le cérium Ce(III) :

Le moins rare des terres rares, le cérium est un métal gris argent, obtenu à partir de la monazite (phosphate de terres rares et de lithium), il a été identifié en 1803 par Martin Heinrich Klaproth[3].

Tableau I-1 : propriétés physico-chimiques du cérium[4]

Symbole	Ce
Numéro atomique	58
Masse molaire atomique	140,1 g/mol
Point de fusion	799° C
Point d'ébullition	3426°C
Nombre d'oxydation	Ce ⁺³ et Ce ⁺⁴
Etat physique	Solide
Famille chimique	Terres rares
Structure cristalline	Cubique à face centrée

I.3. Les acides carboxyliques

I .3.1. Définition

Le terme acide carboxylique désigne une molécule comprenant un groupe carboxyle ($-C(O)OH$). Ce sont des acides et leurs bases conjuguées sont appelées ions carboxylate[3]

En chimie organique, un groupe carboxyle est un groupe fonctionnel composé d'un atome de carbone, lié par une double liaison à un atome d'oxygène et lié par une liaison simple à un groupe hydroxyle : $-OH$.

Le groupe fonctionnel caractéristique est le groupe carboxyle, où R est un hydrogène ou un groupe organique ci-dessous (Figure I.2) :

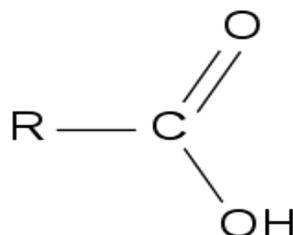


Figure I-1 : Le groupe fonctionnel caractéristique [3]

I.3.2.Acide Crotonique

L'acide crotonique, ou acide trans-2-buténoïque, est un acide carboxylique insaturé à chaîne courte, de formule $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Il doit son nom à l'huile de croton, dont il avait été initialement supposé à tort qu'il provenait par saponification[5].

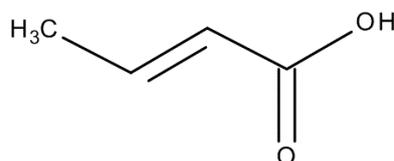


Figure I-2 : Formule de structure d'acide crotonique[6]

L'acide crotonique apparaît sous la forme d'un solide cristallin blanc. Expédié sous forme solide ou liquide. Corrosif pour les métaux et les tissus[7].

L'acide crotonique apparaît sous la forme d'un solide cristallin blanc. Expédié sous forme solide ou liquide. Corrosif pour les métaux et les tissus[7].

Tableau I-2 : : propriétés physico-chimiques et les information du produit d'acide crotonique[8]

CAS	107-93-7
EC	203-533-9
Formule moléculaire brute	C ₄ H ₆ O ₂
Formule chimique	CH ₃ CH=CHCOOH
La masse molaire	86.09 g/mol
Point d'ébullition	185.0 - 199.5 °C
Densité	1.02 g/cm ³ (20 °C)
Point de rupture	90 °C
Température d'allumage	500 °C
Point de fusion	70 - 73 °C
PH	3(10 g/l,H ₂ O, 20 °C)
La pression de vapeur	0.25 hPa (20 °C)
Solubilité	94 g/l

I.3.3.Acide Acrylique

L'acide acrylique ou acide acroléique ou acide prop-2-énoïque est un composé organique de formule brute C₃H₄O₂ et de formule semi-développée CH₂=CHCOOH. C'est un acide carboxylique et un alcène vinylique, et se présente comme un liquide incolore à l'odeur âcre.

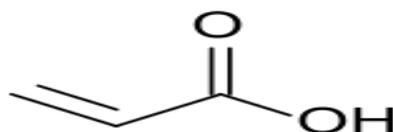


Figure I-3 : Structure de l'acide Acrylique[9]

L'acide acrylique, combustible, Corrosif pour les métaux et les tissus. Peut polymériser en cas d'exposition prolongée à la chaleur. Généralement expédié avec un inhibiteur tel que l'hydroquinone pour empêcher la polymérisation[10].

Tableau I-3 : : propriétés physico-chimiques et les information du produit d'acide Acrylique[8]

CAS	79-10-7
EC	201-177-9
Formule moléculaire brute	$C_3H_4O_2$
Formule chimique	$CH_2=CHCOOH$
La masse molaire	72.06 g/mol
Point d'ébullition	141 °C (1013 hPa)
Densité	1.05 g/cm ³ (20 °C)
Point de rupture	46 °C
Point de fusion	13 °C
PH	2.1 (72.06 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Solubilité	1000 g/l

Références bibliographiques :

- [1] Dar Kebira, F. Thèse en magister. Université de Tlemcen ; Algérie ; 2013.
- [2] A. Boussaadia. Mémoire de magister. Synthèse, structure et caractérisation des carboxylates de Terres Rares. Université Mentouri, Constantine, faculté des sciences exactes. (2011). p18,19.
- [3] M. Kaufhold; K. Schulz; D. Breljak. Differential interaction of dicarboxylates with human sodium-dicarboxylate cotransporter 3 and organic anion transporters 1 and 3. American journal of Physiology. (2011), Vol.31, n°5.
- [4] C. Colle ; C. Murlon ; P. Herrer. Fiche radio nucléide : Cérium 144 et environnement,
IRSN. (2003) http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publicationsDocumentation/fichesradionucléides/Documents/environnement/Tellure_Te123m_v1.pdf
- [5] UN Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) GHS Classification
- [6] CAMEO Chemicals CROTONIC ACI <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/474>
- [7] CAMEO Chemical Reactivity Classification <https://cameochemicals.noaa.gov/browse/react>
- [8] Les informations originales en anglais ont été préparées par un groupe d'experts internationaux pour le compte de l'OIT et de l'OMS, avec le soutien financier de la Commission européenne. © OIT et OMS 2018
- [9] DOT Emergency Response Guidebook acrylic acid, stabilized <https://www.phmsa.dot.gov/hazmat/erg/emergency-response-guidebook-erg/>
- [10] NJDOH RTK Hazardous Substance List acrylic acid <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0023.pdf>

CHAPITRE II :

GÉNÉRALITÉ SUR LES POLYMÈRES

II.1 Introduction aux polymères :

II.1.1 Définition : Le mot polymère d'origine Grec polus -meros, est composé de deux mots, « polus » qui veut dire plusieurs et « méros » qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un copolymère [1].

II.1.2 L'intérêt des polymères dans notre vie :

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de

- Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.
- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté.

II.1.3 Applications des polymères :

Les polymères sont fortement utilisés dans (Figure I.1):

- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport,
- les secteurs du bâtiment,
- les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux,
- l'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture.



Figure II.1 : Quelques applications des polymères

II.1.4 Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs modes qui sont :

a) Leurs nature chimique :

- Polymères minéraux
- Polymères organiques
- Polymères mixtes.

d) Leur origine :

- Polymères naturels : caoutchouc naturel, cellulose.
- Polymères artificiels : obtenus par modification de polymères naturels.
- Polymères synthétiques : obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature.

c) Leurs domaine d'application:

- Polymères techniques : ces polymères peuvent remplacer les matériaux traditionnels (métaux, céramiques...)
- Polymères spéciaux : ces polymères possédant une propriété particulière (adhésion...) qui permet leur utilisation dans une application spécifique.

e) Selon leur dimensionnalité :

- Polymère monodimensionnel (linéaire).
- Polymère bidimensionnel (plan).
- Polymères tridimensionnel (réseau).

f) Selon leur comportement thermique :

- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.
- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécaniques [2]

II.2 Les caractéristiques des polymères :

II.2.1 Structure du polymère:

Il existe plusieurs types de polymères :

- Les polymères amorphes: dans ce cas les chaînes macromoléculaires ne sont pas arrangées, il y'a un désordre total.
- Les polymères cristallins : il existe dans ce cas les zones cristallines (les chaînes sont ordonnées).
- Les polymères semi-cristallins : ils se composent d'une phase cristalline (l'ordre) et une phase amorphe (désordre).

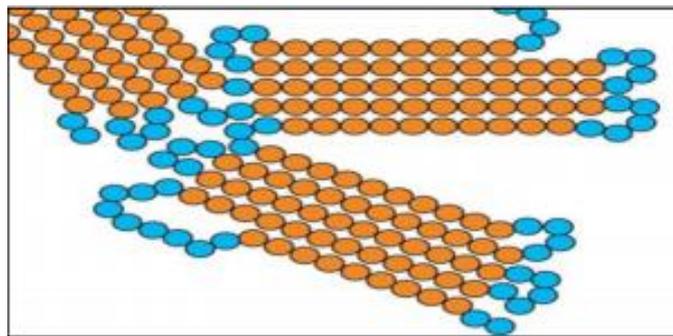


Figure II-2: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin (Partie cristalline, et Partie amorphe)

II.2.2 Type de polymères :

On distingue deux types de chaînes :

- les polymères linéaires: les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle comme le montre la figure II.3-a, c'est le cas des polymères thermoplastiques.
- les polymères ramifiés: s'il existe des ramifications sur la chaîne, elles peuvent être courtes (polymère branché) ou longues et reliées entre elles (polymère réticulé). Ils sont montrés sur la figure II.3-b et II.3-c respectivement [3].

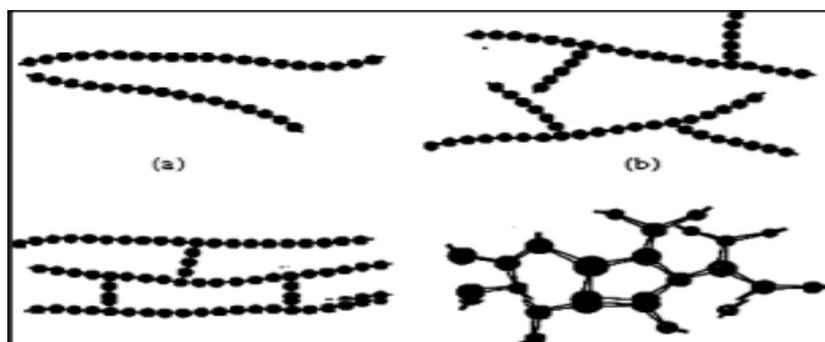


Figure II-3: Les trois types de polymères.

II.3 La photo-Polymérisation :

La photo-polymérisation c'est la transformation d'un monomère en polymère sous l'effet de l'irradiation d'une source lumineuse.

II.3.1- Le photoamorceur :

Un photo-initiateur est un composé chimique ajouté à un mélange réactionnel pour convertir l'énergie lumineuse absorbée, lumière UV ou visible, en énergie chimique sous la forme d'espèces initiatrices [4].

II.3.2 -Agent réticulant :

Il permet le branchement de chaînes de polymères entre elles par des liaisons chimiques, afin de constituer un réseau de polymère de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial.

II.4 La synthèse des polymères :

Pour préparer les polymères il existe deux grandes catégories :

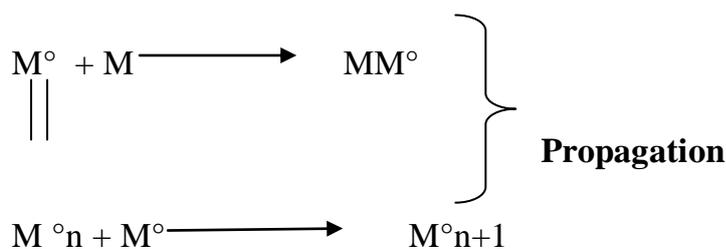
- La polymérisation en chaîne (radicalaire, cationique, anionique)
- La polycondensation (polymérisation par étapes).

II.4.1 Polymérisation en chaîne :

Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison.

Ces différentes étapes sont schématisées (centre actif noté °) ci-dessous :



Un centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carboanion (Polymérisation anionique).

II.4.1.1 Polymérisation radicalaire :

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R^* appelée radical libre. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre, la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

a) **L'amorçage** : nommée également initiation, elle comprend deux réactions successives

- La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.

Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV, Gamma, X).

- *L'amorçage chimique* : est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer

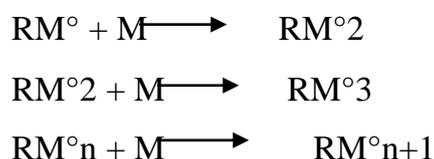
thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères .

- *L'amorçage thermique* : en général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.

- *L'amorçage photochimique* : l'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis. Les

échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux : le plus souvent c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation γ ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photo-amorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbocations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires.

a) **La propagation:** La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une molécule géante, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison [5].



b) **La terminaison :** La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation.

Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées.

Exemple :

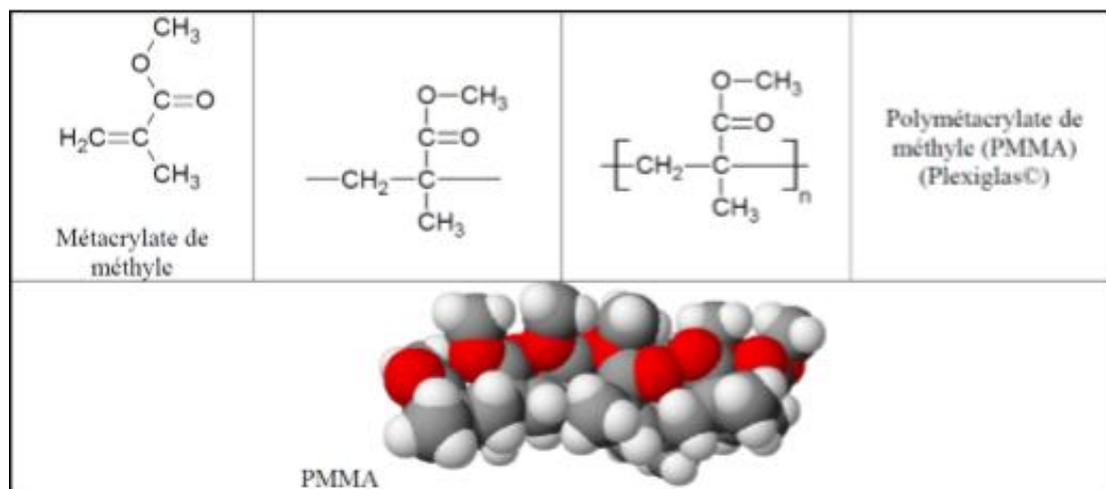


Figure II-4: Formation de PMMA à partir de monomère MMA

II.4.1.2 Polymérisation cationique :

La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement. Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques $\text{CH}_2=\text{CHOR}$.
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane). Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).

II.4.1.3 Polymérisation anionique : La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique.

La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame...).

II.4.2 Polycondensation :

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable.

Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule. 3 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Polymérisation par recombinaison des radicaux [5].

II.5 Techniques de polymérisation :

La technique de polymérisation peut être définie comme la manière dont les contraintes liées à la méthode de polymérisation sont prises en compte, dans des conditions optimales, à la formation d'un polymère de structure connue [6].

Les techniques de polymérisation sont en nombre de six :

- Polymérisation en masse, Polymérisation en émulsion,
- Polymérisation en solution, Polymérisation inter faciales
- Polymérisation en dispersion,
- Polymérisation en suspension

II.6 Polymères Pholuminescents :

Au cours des dernières décennies, il y a eu un énorme la demande de matériaux photoluminescences et la recherche sur les cent polymères a attiré une grande attention scientifique car de leurs propriétés captivantes et application importante dans les domaines des matériaux et des sciences de la vie. Il existe différentes méthodes pour classer les photoluminescences [9].

Par exemple, en fonction de leur solubilité, les polymères peuvent être divisés en trois types qui sont hydrophobes, hydrophiles et amphiphiles, individuellement.

Diverses méthodes de conception et de synthèse de fluorescent des polymères ont également été développés.

Les polymères photoluminescences sont des macromolécules fonctionnelles avec d'énormes applications importantes. Les polymères sont pratiques en raison de la fait qu'ils sont facilement transformables en petites particules et films minces pouvant être déposés sur des fibres optiques et guides d'ondes pour la fabrication de capteurs. Stratégies avancées telles comme assemblage électrostatique couche par couche et auto-assemblage de copolymèresblocs amphiphiles contenant des chromophores ont également été utilisés pour la formation de photoluminescences systèmes[9].

II.7 La Photoluminescente :

La photoluminescence(PL) est un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons[10].

En science des matériaux, la photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes[9].

II.7.1 Principe : Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction.

L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures) , l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis[10].

II.8 Quelques travaux réalisés sur les polymères photoluminescents :

- **Synthèse et caractérisation des familles BPLP :**

Les BPLP et les CBPLP sont simples et similaires à ceux les élastomères biodégradables précédemment développés, poly (octacitrates de méthylène) (POC) Pour la synthèse de POC, l'acide citrique (CA) a été mis à réagir avec le 1,8-octanediol (OD) via un réaction de condensation pour former un oligomère appelé pré-POC. Le pré-POC a ensuite été post polymérisé par condensation pour former un réseau de polymère réticulé élastomère [11].

- **Synthèse de photoluminescence d'hybrides polymères organiques inorganiques incorporés au pyrène :**

Les propriétés de photoluminescence du pyrène incorporé chromophore ont été étudiés en utilisant des hybrides ceux ont été obtenus en modifiant le rapport des fragments inorganiques[12].

II.9 Les polymères photoluminescents de synthèse envisagés :

Dans le cadre de notre travail nous avons passé par deux étapes, la première étape consiste à synthétiser deux monomères acryliques renfermant l'élément Cérium (Ce), qui seront par la suite polymérisés par ouverture de la double liaison carbone-carbone ; suivant deux mécanismes de polymérisation à savoir la polymérisation oxydante et la polymérisation radicalaire thermique. En utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et Azobisisobutyronitrile (AIBN)

comme amorceurs. Les complexés acryliques sont l'acide crotonique (Acr) et l'acide acrylique (AA), dénommés $(Ce(ACr)_2phen)$ et $(Ce(AA)_2phen)$ respectivement.



Figure II.5 : polymère photoluminescente

Références bibliographiques :

- [1]. P. J. Flory, principle of polymerchemistry, Cornelluniversitypress: NY, 1953
- [2]. DALI-YOUCHEF Boumédiène, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [3]. MERAH Dounya, Mémoire de MASTER, Université de Tlemcen, 2014.
- [4]. Prost, J., The Physics of LiquidCrystals, Oxford, Oxford UniversityPress, ISBN 0-19852024-7, 1993.
- [5]. BOUDRAA Kamel Eddine, Thèse de Magister, Université de Tlemcen, 2006.
- [6]. Michel Fontanille, Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Sciences Sup, Dunod, 2014.
- [7]. ZEGGAI Nouh, Mémoire de MASTER, Université de Tlemcen, 2014.
- [8]. KHALED Zhour, Mémoire de MASTER, Université Med Khider Biskra, 2013.
- [9].International Journal of Polymer Science Volume 2010, Article ID 526348, 2 pages doi:10.1155/2010/52634
- [10]. Yang J, et al. (2006) Synthesis and evaluation of poly(diols citrate) biodegradable elastomers. Biomaterials 27:1889–1898.
- [11]. Yang J, Webb AR, Ameer GA (2004) Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering. Adv Mater 16:511–516.
- [12].H. Dislich, J. Non-Cryst. Solids, 73, 599 (1985).
- [13].B. M. Novak, Adv. Mater., 5, 422 (1993).

CHAPITRE III

MÉTHODE DE CARACTÉRISATIONS

SPECTROSCOPIQUES

III.1. Introduction :

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de Beer et Lambert ont donné naissance à la méthode connue sous le terme général de colorimétrie. Cette méthode apparaît comme le cheval de labour de tout laboratoire d'analyses. Celle-ci s'applique non seulement aux composés qui possèdent un spectre d'absorption dans le visible mais aussi à tous ceux qui conduisent au moyen d'un réactif spécifique à un dérivé permettant une mesure d'absorbance. Les mesures d'absorption peuvent se faire avec tout un choix d'appareils qui vont des comparateurs de couleurs et autres colorimètres visuels simples, aux spectrophotomètres automatiques adaptés à l'analyse multi composants [1].

Dans ce chapitre, nous focaliserons sur la caractérisation de nos complexes par spectroscopie UV/visible et infrarouge .

III.2 Le domaine spectral UV-VIS et l'origine des absorption :

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm. La limite inférieure des appareils dépend à la fois de la nature des matériaux optiques utilisés et de la présence ou non sur le trajet optique de l'air ambiant, sachant que le dioxygène et la vapeur d'eau absorbent de manière intense en dessous de 190 nm. Il existe plusieurs méthodes spectroscopiques permettant la caractérisation des complexes de coordinations, parmi ces méthodes, la spectroscopie vibrationnelle compte parmi les plus importantes. Elle est utilisée pour des tests d'identifications simple ou approfondi pour l'analyse quantitative ou qualitative, sur une vaste gamme de température et d'états physiques (gaz, liquides, poudres, latex, fibres, etc.). [1]

III.2.1 Le spectre UV-VIS :

Les spectromètres UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorbance, en fonction des longueurs d'onde repérées en abscisses, ici en nanomètres (figure III.1)

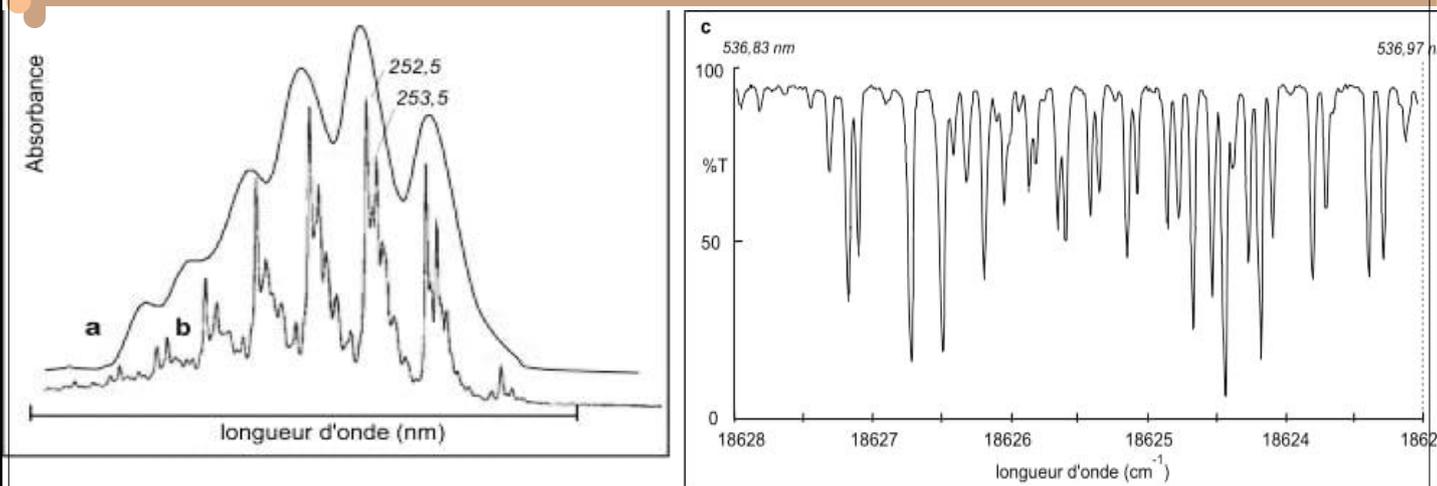


Figure III.1 Trois aspects différents des spectres rencontrés dans l’UV/Visible. [1]

En optique, la transmittance T est une mesure de l’atténuation d’un faisceau lumineux monochromatique basée sur la comparaison entre l’intensité lumineuse transmise (I) et l’intensité incidente (I_0) selon que l’échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur. T est exprimée par un nombre fractionnaire ou sous forme de pourcentage :

$$T = I / I_0 \quad \text{ou} \quad \%T = I / I_0 \times 10$$

L’absorbance est la grandeur définie par : $A = -\log T$

III.2.2 Transition électronique des composés organiques :

Les composés de la chimie organique forment l’essentiel des études faites en UV/visible. Les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons s ou p et les doublets non-liants n des atomes tels H , C , N , O . Chaque fois qu’il en est possible, on indique pour toute bande d’absorption sa nature en relation avec les

orbitales moléculaires (OM) concernées et le coefficient d'absorption molaire ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) calculé au maximum de la bande d'absorption. [1]

III.2.2.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM anti-liante σ^* demande beaucoup d'énergie. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans le proche UV .

III.2.2.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl.. dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools,

vers 190 nm

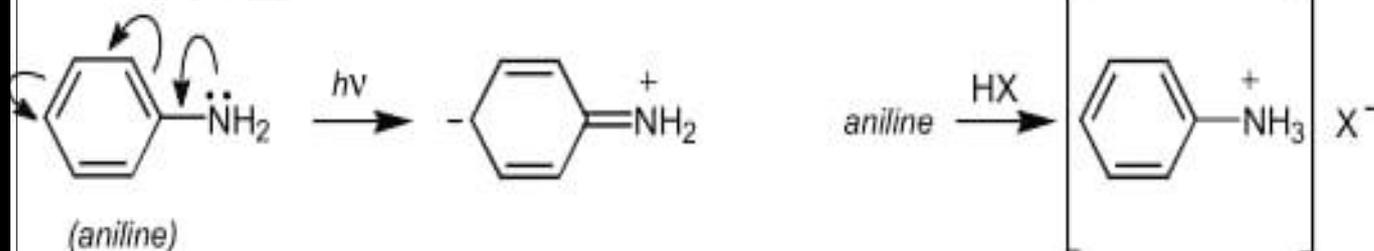


Figure III.2 : Transition $n \rightarrow \sigma^*$ de l'aniline (une amine primaire). [2]

III.2.2.3 Transition $n \rightarrow \pi^*$:

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM antiliante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système

insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

III.2.2.4 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques. [1]

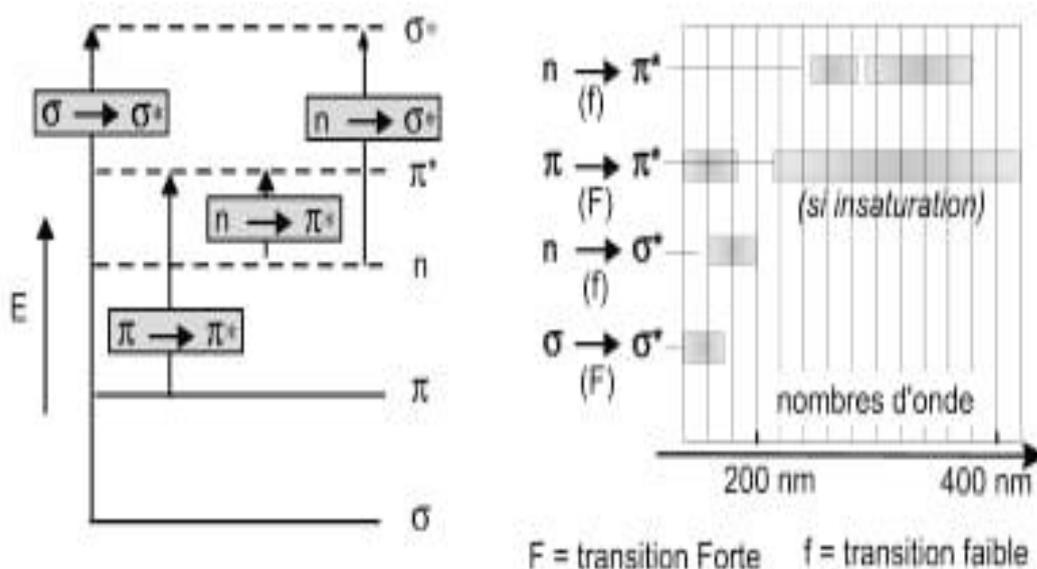


Figure III.3 : Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simple[2].

III.2.3 Effets dus aux solvants : solvatochromie

Chaque solvant a une polarité qui lui est propre. Comme on sait que toute transition électronique modifie la répartition de la charge dans le composé en solution,

il est évident que la position et l'intensité des bandes d'absorption vont varier quelque peu avec la nature du solvant employé. Les interactions solvant/soluté sont suffisamment nettes pour reconnaître à quel type de transition électronique on est en présence. On distingue deux effets opposés [1].

III.2.3.1 Effet hypsochrome (blue shift)

Si le chromophore responsable de la transition observée est plus polaire dans son état fondamental que dans son état excité, un solvant polaire stabilisera surtout la forme avant absorption du photon par solvation. Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire. C'est l'effet hypsochrome. [1]

III.2.3.2 Effet bathochrome (red shift)

Pour les composés peu polaires l'effet de solvant est faible. Cependant si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. Un solvant polaire va ainsi stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, comparativement au spectre obtenu dans un solvant non polaire c'est l'effet bathochrome. [1]

III.2.3.3 Effet du pH

Le pH du milieu dans lequel est dissous l'analyte peut avoir un effet important sur le spectre. Parmi les composés qui manifestent cet effet de manière spectaculaire, on trouve les indicateurs colorés dont le changement de couleur est mis à profit au cours de dosages acidimétriques (**figure. III.4**). C'est ainsi qu'on peut repérer les points d'équivalence.

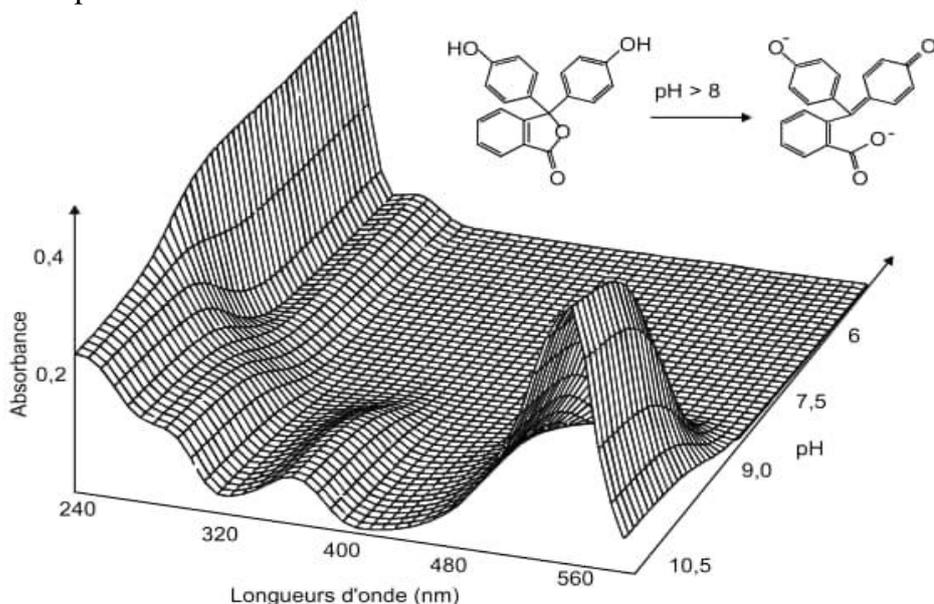


Figure III.4: Effet du pH sur une solution de phénolphaléine. [1]

III.3 L'origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge :

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. [2]

Plus précisément, on sait que les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence. Si on irradie une telle liaison non symétrique par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il va naître une interaction avec le dipôle électrique de la liaison. Autrement dit la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison à condition qu'il y ait accord entre sa fréquence mécanique de vibration et la fréquence électromagnétique de la radiation

(figure III.5). [2]

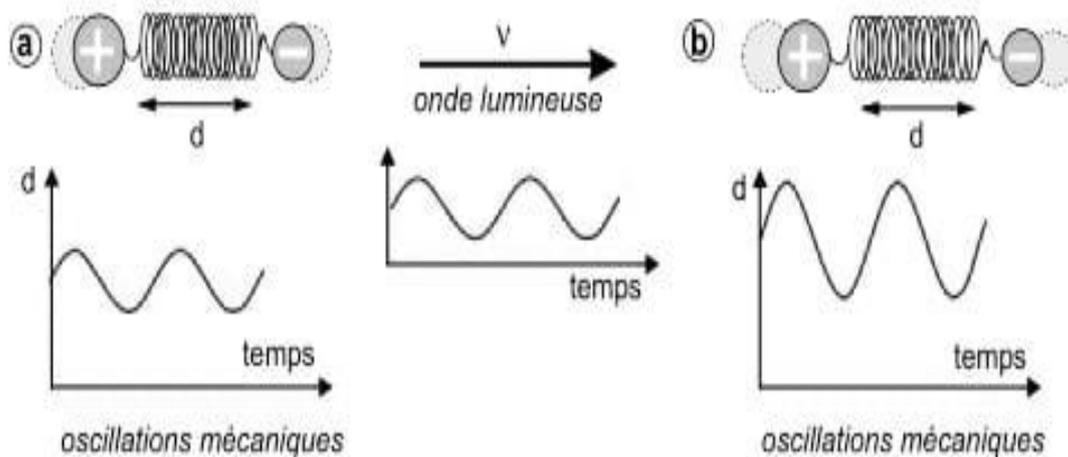


Figure III.5 : Interprétation « mécanique » de l'interaction d'une onde lumineuse avec une liaison polarisée [2]

III.3.1 Présentation des absorptions dans l'infrarouge :

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé spectre infrarouge. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse. Ce quotient est appelé transmittance T . Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage(%T) ou par l'absorbance, $A = \log(1/T)$. La figure III.6 correspond à un tel spectre enregistré dans le moyen infrarouge, entre 2,5 et 25 μm . [3]

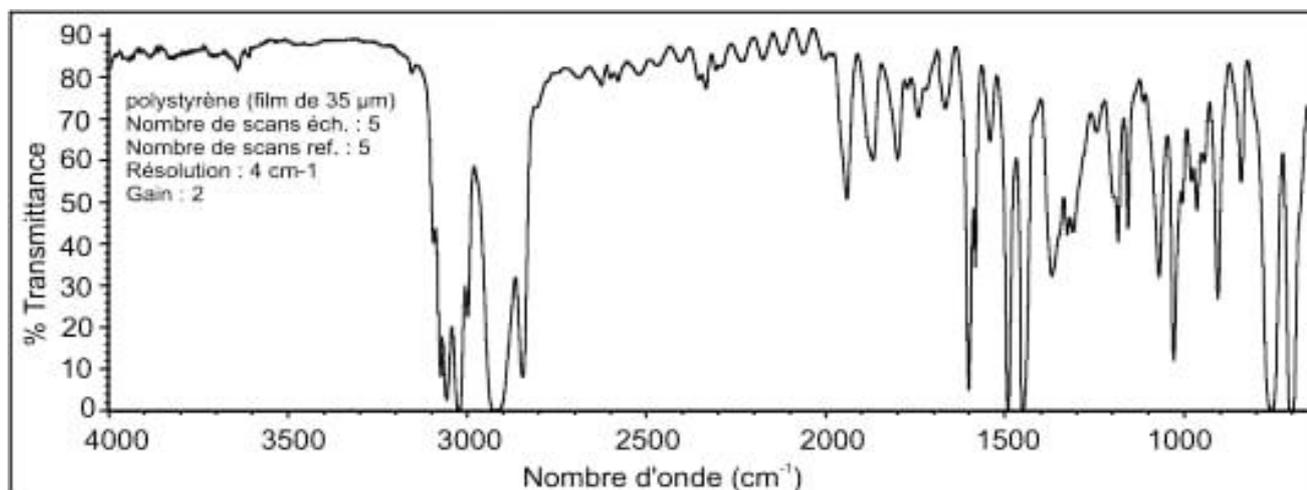


Figure III.6 Spectre d'un film de polystyrène dans le moyen infrarouge.

III.3.2 Bandes caractéristiques des composés organiques :

L'extension des notions ci-dessus à toutes sortes de composés a été mise à profit pour utiliser le moyen infrarouge comme méthode d'analyse structurale.

Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaires (figure III.7). En revanche, dans la partie du spectre en dessous de 1500 cm⁻¹, les bandes d'absorption sont nombreuses et diffèrent avec chaque composé. Ce sont les vibrations de déformation des liaisons et de squelette qu'il est rare de pouvoir toutes interpréter.[2]

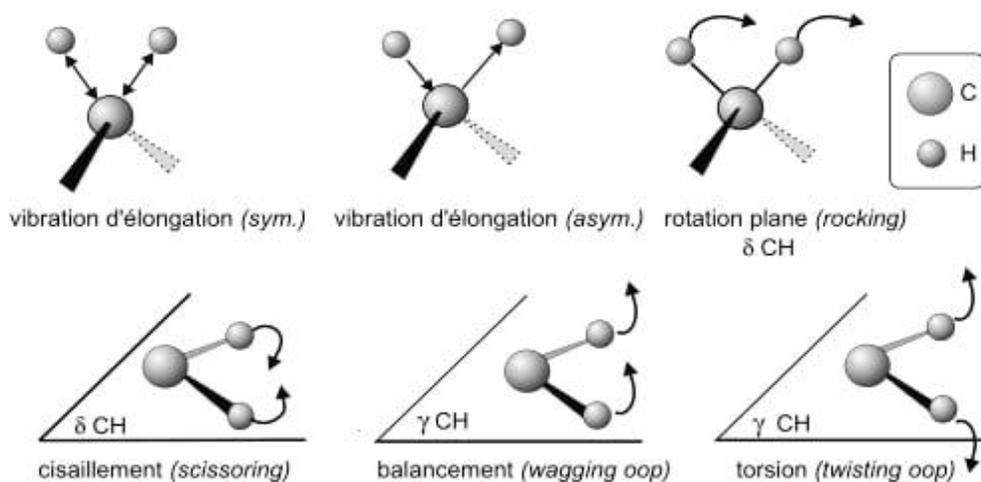


Figure III.7 : Vibrations moléculaires du CH₂

Pour des raisons instrumentales, la bande spectrale qui s'étend de 1 à 2,5 mm (bien qu'il n'y ait pas de limites formelles) est longtemps restée ignorée. Ce sont les progrès conjugués des détecteurs et des fibres optiques transparentes dans le proche infrarouge alliés au développement des méthodes chimiométriques qui ont permis son développement. Les spectres se présentent souvent comme des courbes sans pics nets. Néanmoins chaque enregistrement est représentatif de l'échantillon, donc utilisable

comme une empreinte. Pour les composés organiques, les bandes d'absorption du proche infrarouge ont pour origines soit les bandes harmoniques soit les bandes de combinaison des vibrations fondamentales des liaisons CH, OH et NH (qui se situent vers $3\ 000\text{--}3\ 600\ \text{cm}^{-1}$). [2]

Ainsi pour les composés carbonylés, les deux premiers harmoniques de la vibration fondamentale du C=O ($1\ 700\ \text{cm}^{-1}$) apparaissent vers $3\ 400$ et $5\ 100\ \text{cm}^{-1}$. Les bandes de combinaison, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, se superposent aux précédentes.

L'énergie de la transition est approximativement la somme de celles qui lui ont donné naissance [2].

III.3.3 Spectromètres et analyseurs infrarouges :

Les instruments se répartissent en deux catégories : les spectromètres à transformée de Fourier qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques et les nombreux analyseurs spécialisés. Dans le proche infrarouge on trouve également encore quelques spectromètres de type dispersif. [3]

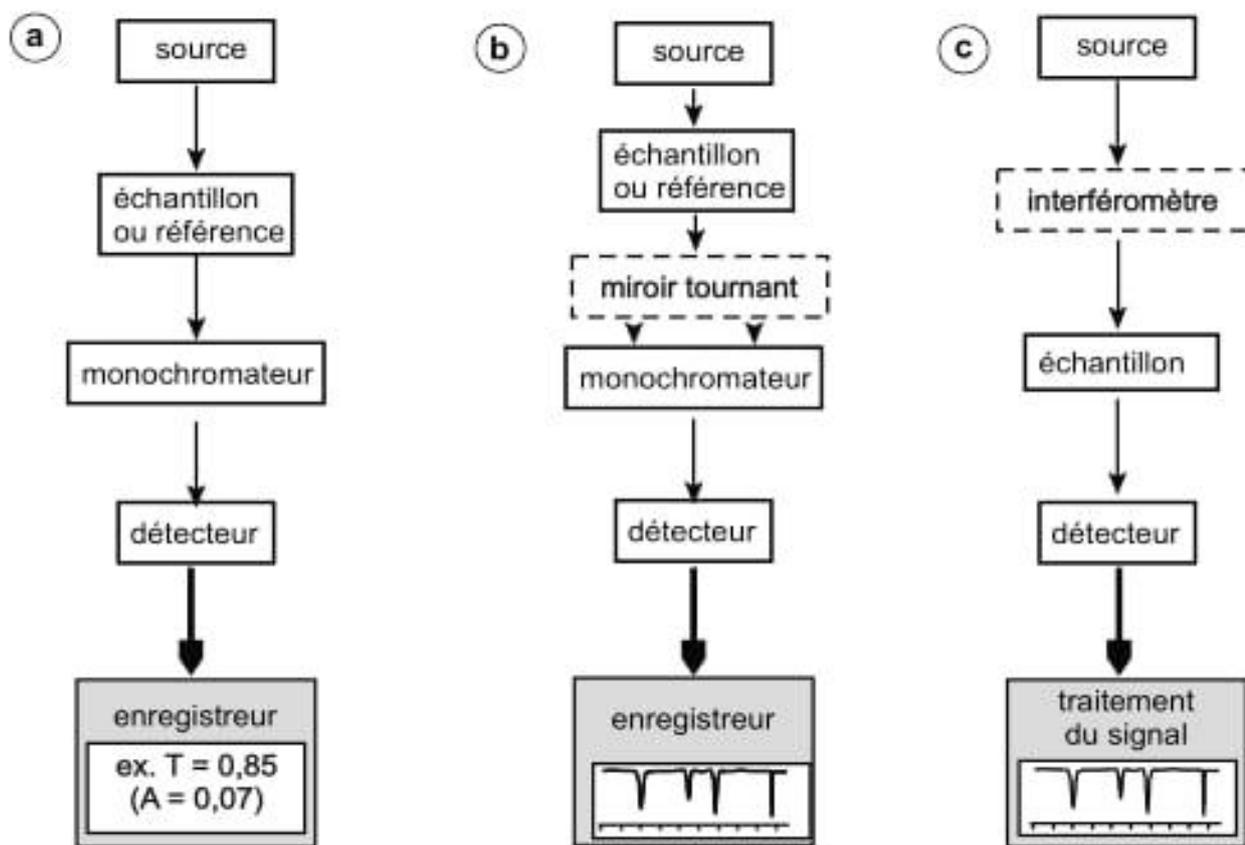


Figure III.8 : Diagramme des spectromètres et analyseurs dans l'infrarouge. [3]

III.3.3.1 Spectromètres à transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage optique à simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un interféromètre — souvent de type Michelson — placé entre la source et l'échantillon (figure. III.8c) . [4]

III.3.3.2 Analyseurs infrarouges :

De nombreux appareils de taille réduite, autonomes, utilisés pour la protection du personnel et des applications ciblées, dont les contrôles d'alcoolémie faits au moyen des éthylomètres, sont basés sur des mesures d'absorbance dans le moyen ou le proche infrarouge. Leur conception est beaucoup plus simple que celle des spectrophotomètres précédents.

Prévus pour évaluer des absorbances très faibles, ils peuvent cependant mesurer de manière fiable des concentrations de l'ordre du ppm pour des gaz tels le mono ou dioxyde de carbone, l'ammoniac, le méthanal, l'éthanol, le méthane... (en tout une centaine de gaz ou composés volatils). La source peut-être une diode laser qui émet à une longueur d'onde précise ou un simple filament recouvert de silice (cas des éthylomètres). Le détecteur est du type pyroélectrique. Les mesures des taux de mono- et dioxyde de carbone des gaz d'échappement automobile sont établies par cette méthode. On mesure l'absorbance vers $2\ 170\ \text{cm}^{-1}$ pour le CO et à $2\ 364\ \text{cm}^{-1}$ pour le CO₂. Pour l'éthanol on mesure l'absorbance caractéristique des alcools primaires à $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ [4]

III.4 La spectroscopie de fluorescence:

La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par diverses formes d'excitation autres que la chaleur. (on parle parfois de " lumière froide ").

Elle peut servir à caractériser un matériau. [5]

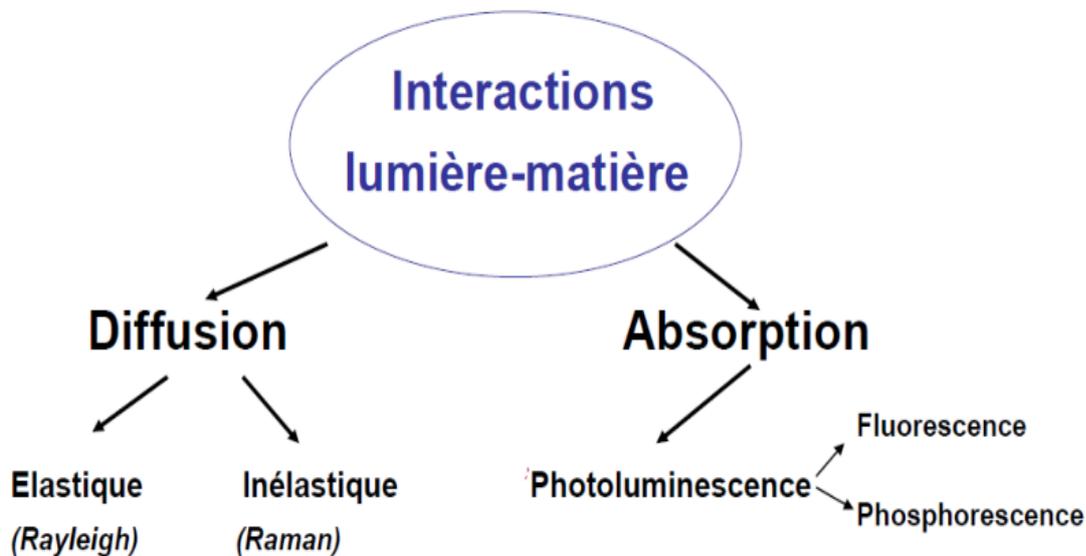


Figure III.9 : schéma de les interaction lumière-matière [5]

La fluorescence et la phosphorescence proviennent de l'absorption des photons

Une molécule fluorescente (fluorophore) peut absorber l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et la restituer sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission).

Les molécules qui fluorescent sont en majorité cycliques, rigides et possédant des Liaisons (délocalisation des électrons). [6]

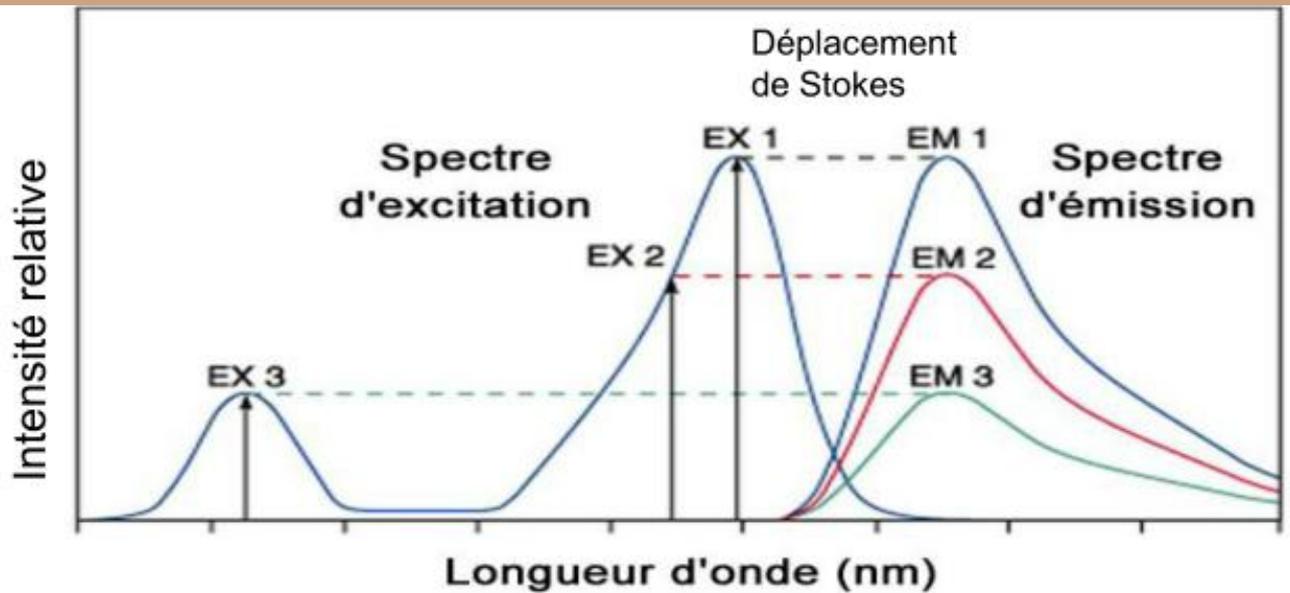


Figure III.10 : Comparaison de spectres d'émission et d'excitation[6]

La différence entre le maximum d'excitation et d'émission est appelée le déplacement de Stokes (et est à la base de la spectroscopie Raman) [6]

Les techniques de spectrofluorescence sont très sensibles. La fluorescence est fortement influencée par son environnement immédiat tels que la température, la polarité, le pH . [7]Ce sont des méthodes d'analyse globale comme des empreintes soit d'un fluorophore ou plusieurs fluorophores , d'une matrice, d'un processus, mais aussi de distinctions variétales ou géographiques. [7]

Références Bibliographie :

[1]M. Hesse, H. Meier et B. Zeeh, 1997, Masson 2-225-83050-9R dans LIVRE DE ANALYSE CHIMIQUE» (Méthodes et techniques instrumentales modernes 6^{ème} édition)

[2] Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, 1998, Wiley-VCH 3-527-28610-1 dans LIVRE DE ANALYSE CHIMIQUE» (Méthodes et techniques instrumentales modernes 6^{ème} édition)

[3]Techniques de l'ingénieur, Analyse et Caractérisation 0245.9639 dans LIVRE DE ANALYSE CHIMIQUE» (Méthodes et techniques instrumentales modernes 6^{ème} édition)

[4] G. Mahuzier et M. Hamon, 1990, Abrégés de chimie analytique, Masson
2.225.81849.1]

[5] J.R. Albani ; Absorption et Fluorescence principes et applications ; 2001 éditions Tec-doc

[6] J.R. Lakowicz ; Principes of fluorescence spectroscopy; 3rd édition 2006 Springer

[7] B. Valeur ; Invitation à la fluorescence moléculaire ; 2004 édition De Boeck

CHAPITRE IV :
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cette partie est consacrée à la description du matériel et de l'ensemble des expériences effectuées.

IV.1 Matériels et appareils utilisés :

- PH-mètre : le pH est un paramètre qui indique le niveau d'acidité ou d'alcalinité des solutions.
- Agitateur magnétique
- Balance
- Etuve
- Montage à reflux
- Déclicateur
- Haut vapeur

IV.2 Verreries utilisées :

- Béchers (250 mL, 150mL...)
- Fioles (100mL, 25mL, 10mL)
- Erlenmeyer
- Ballon (250mL)
- Eprouvettes (100 mL, 25 mL)
- Burette
- Une cuve en quartz (4 mL)
- Micro pipette

IV.3 Produits chimiques utilisés :

Les différents produits, réactifs et solvants utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Les différents produits et réactifs utilisés

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire g/mol	Densité g/cm ³
Acide crotonique	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	1.02
Acide Acrylique	C ₃ H ₄ O ₂	72,0627	1.05
1.10phenanthroline monohydrate	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	198.22	1.10
Nitrate de cérium	Ce(NO ₃) ₃	326.13	1.05
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	1,19
Ammoniac	NH ₃	17,031	0.950

IV.4. Synthèse des complexes du cérium :

a) Complexe de (Ce(AA)₂phen) :

- CeCl₃ :

Dans un bécher de 100ml on introduit 10.85g de Ce(NO₃)₃ et 50.17 ml de HCl à une concentration (6mol/l), le mélange est ensuite évaporé dans un rotavapeur le finale sèche dans dessiccateur durant 16^h .

- **Le mélange (I) de l'acide acrylique + éthanol :**

Dans un fiole de 50ml on introduit 0.9g (0.03mol/l) de acide acrylique complété jusqu'à 50ml avec l'éthanol (C_2H_5OH), le PH du mélange est réglé par NH_4OH jusqu'à $PH=7$.

- **Le mélange (II) de 1.10phenanthroline monohydrate + éthanol : $C_{phen} = 0.012mol/l$**

Dans un fiole de 50ml on introduit 0.1g de 1.10phenanthroline monohydrate on complété par éthanol jusqu'à 50ml .

- **Le mélange (III) $CeCl_3$ + éthanol : $C_{cecl_3}=0.03mol/l$**

Dans un fiole de 100ml on verse 0.7g de $CeCl_3$ on complété par éthanol jusqu'à 100ml.

- **Synthèse du complexe de $(Ce(AA)_2phen)$:**

Dans un bécher de 250ml qui contient 15 ml de mélange (I) , on verse 30 ml de mélange (III) goutte a goutte et après on ajusté le PH de mélange(I+III) entre (6-7) par Ammoniaque, ensuite on le laisse sous agitation pendant 30 min. Après on ajoute goutte a goutte le mélange (II) dans le mélange(I+III) et mis sous agitation pendant 3 heures puis laisse reposer durant une nuit, le produit obtenu est filtré et lavé trois fois par l'éthanol ensuite séché a $80^\circ c$.

b) Complexe de $(Ce(ACr)_3phen)$:

- **$CeCl_3$:**

Dans un bécher de 100ml on introduit 10.85g de $Ce(NO_3)_3$ et 50.17 ml de HCl à une concentration (6mol/l), le mélange est ensuite évaporé dans un rotavapeur le finale sèche dans dessiccateur durant 16^h .

- **Le mélange (I) de l'acide crotonique+ éthanol :**

Dans un fiole de 50ml on introduit 0.9g (0.03mol/l) de acide crotonique complété jusqu'à 50ml avec l'éthanol (C_2H_5OH), le PH du mélange est règle par NH_4OH jusqu'à PH=7.

- **Le mélange (II) de 1.10phenanthroline monohydrate + éthanol : $c_{phen} = 0.012mol/l$**

Dans un fiole de 50ml on introduit 0.1g de 1.10phenanthroline monohydrate on complété par éthanol jusqu'à 50ml .

- **Le mélange (III) $CeCl_3$ + éthanol : $C_{cecl_3} = 0.03mol/l$**

Dans un fiole de 100ml on verse 0.7g de $CeCl_3$ on complété par éthanol jusqu'à 100ml.

- **Synthèse du complexe de $(Ce(ACr)_2phen)$:**

Dans un bécher de 250ml qui contient 15 ml de mélange (I) , on verse 30 ml de mélange (III) goutte a goutte et après on ajusté le PH de mélange(I+III) entre (6-7) par Ammoniaque, ensuite on le laisse sous agitation pendant 30 min. Après on ajoute goutte a goutte le mélange (II) dans le mélange(I+III) et mis sous agitation pendant 3 heures puis laisse reposer durant une nuit, le produit obtenu est filtre et lavé trois fois par l'éthanol ensuite séché a $80^\circ c$.

IV.4.1 Caractérisations spectroscopiques :

Les spectres FT-IR et UV-VIS synthétisés des ligands et des complexes sont représentés par les figures suivants :

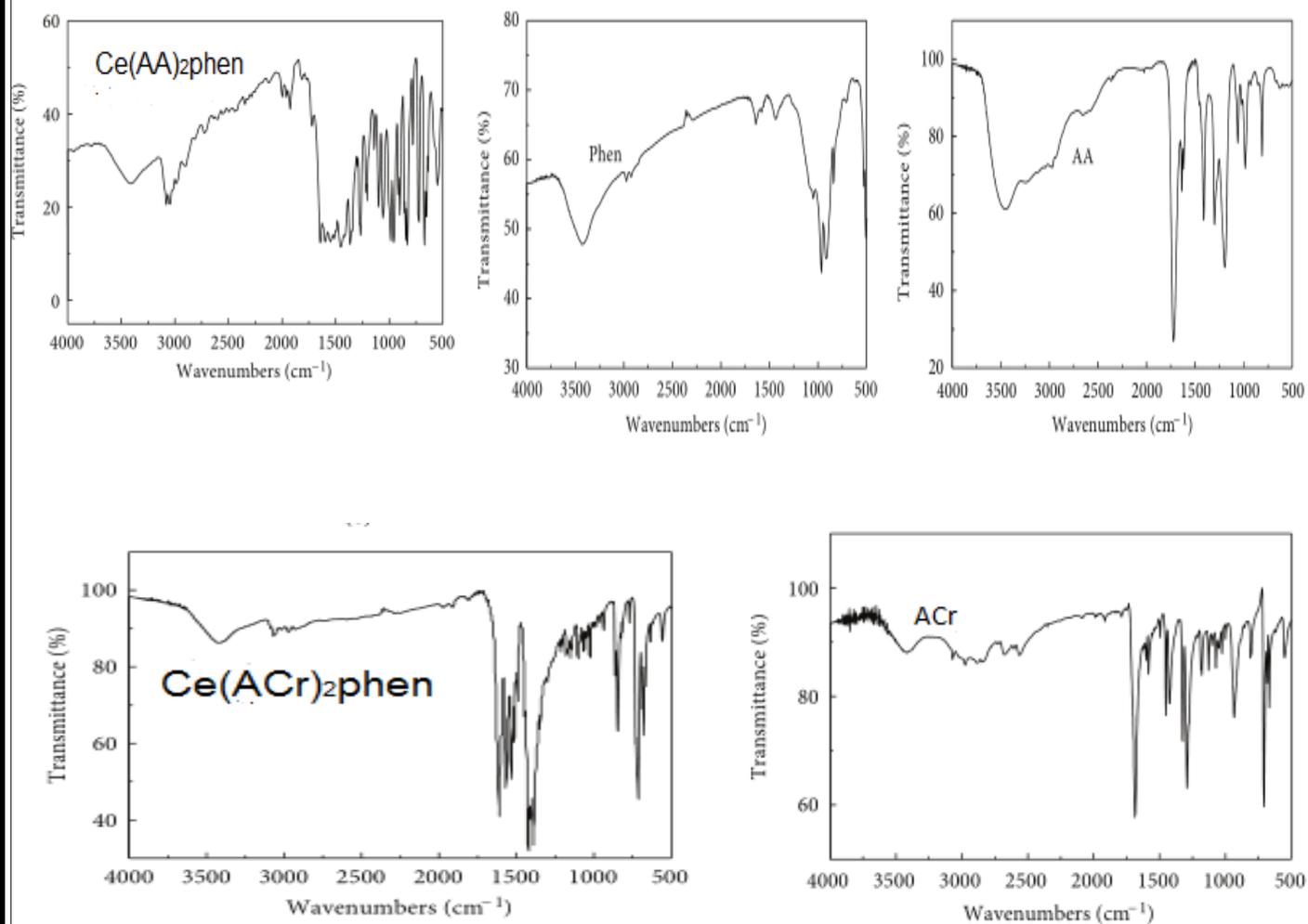


Figure IV.1 : spectres FT-IR des ligands et complexes Cérium.

Tableau IV.2 : Les bandes caractéristiques FT-IR (cm^{-1}) des ligands et de leurs complexes

ligands et complexes	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{as(COO-}})$	$\nu_{\text{s(COO}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-H}}$
AA	3447	1724			1636		
ACr	3418	1687			1601		
Phen	3391				1643	1587	853,72
Ce(AA)₂phen	3409		1597	1453	1643	1547	848,72
Ce(ACr)₂phen	3413		1567	1422	1611	1531	850,70

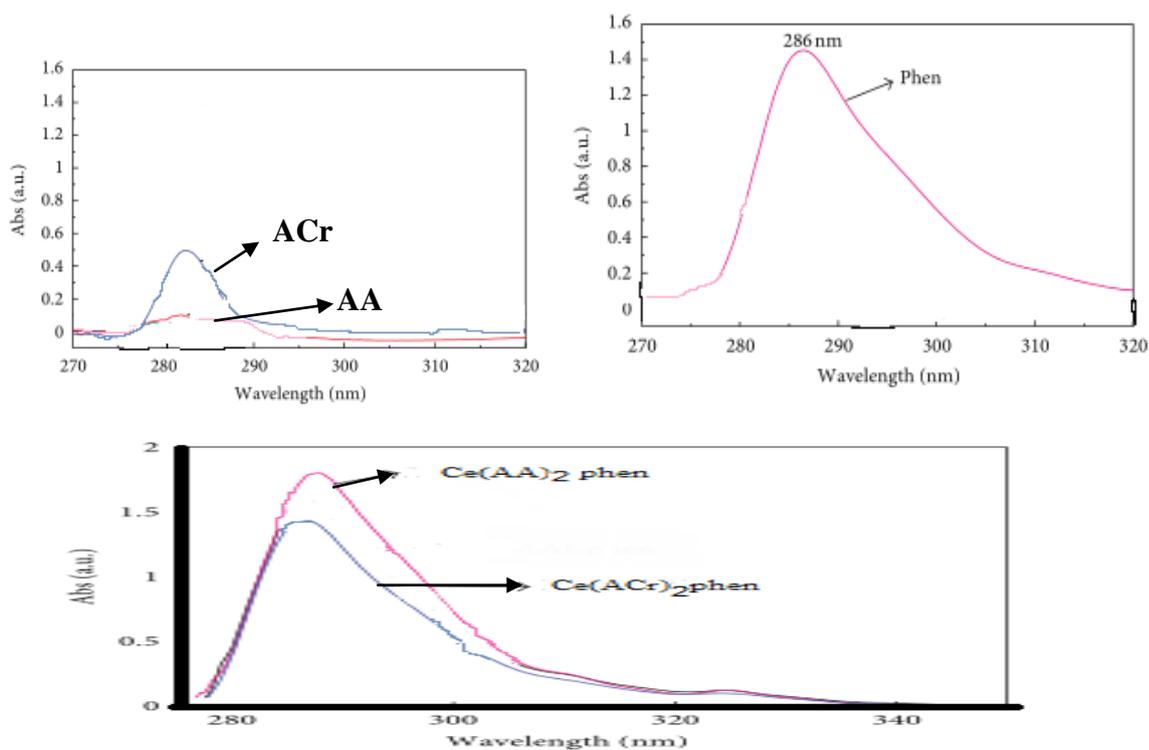


Figure IV.2 : spectres UV-VIS des ligands et complexes Cérium.

IV.4.2 Résultats et discussion :

Les spectre FT-IR :

La figure IV.1 rapporte les spectres FT-IR des ligands et les deux complexes. Spectres FTIR de $\text{Ce}(\text{AA})_2\text{phen}$, $\text{Ce}(\text{ACr})_2\text{phen}$, enregistrés dans la région de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Les données spectrales sont présentées dans le tableau IV.1 [1]. On constate que les pics caractéristiques de $\nu\text{C}=\text{O}$ de le AA et ACr, ont disparu presque au environ de 1724 cm^{-1} 1687 cm^{-1} .

La présence de groupes carboxylates dans les complexes en série a été définitivement confirmée par l'étirement symétrique bandes (νsCOO^-) au environ de 1453 cm^{-1} et étirement l'asymétrique des bandes (νasCOO^-) au environ de 1597 cm^{-1} [2]. Ces résultats ont montré que les groupes carbonyle étaient coordonnés avec l'ions cérium . De plus, la vibration d'étirement pic ($\nu\text{C} = \text{N}$) en phen est située entre $1611\text{--}1643\text{ cm}^{-1}$ [3]. Le pic correspondant à liaison ($\text{C}=\text{C}$) du phen situé à 1587 cm^{-1} est déplace vers 1529 cm^{-1} dans le complexe ($\text{Ce}(\text{AA})_2\text{phen}$) et vers 1531 cm^{-1} dans le complexe ($\text{Ce}(\text{ACr})_2\text{phen}$) , respectivement [4].

Les spectre UV-VIS :

Les différents ligands d'acide carboxylique. Un grand pic d'absorption s'est produite à 286 nm et un faible pic d'absorption à 324 nm . Il peut être vu que les pics maximaux étaient situés à 282 nm pour ligands d'acide carboxylique, qui a été attribué au $\pi \rightarrow \pi^*$ transition [6]. L'absorption du ligand ACr dans l'ultraviolet la région est relativement la plus forte, suivie par l'AA était la plus faible [7].

Cela implique que la majeure partie de l'absorption d'énergie provient de phen, ce qui suggère que l'effet d'antenne de phen est plus efficace que celui des ligands d'acide carboxylique. De l'absorption UV-Vis des complexes, phen en le complexe n'est pas seulement un coligand pour transférer de l'énergie, mais aussi les principaux composants de l'énergie d'absorption, fournissant de l'énergie supplémentaire pour l'émission complexe de fluorescence[8].

Les spectres d'absorption UV-Vis des complexes de Cérium sont illustrés à la figure V.2. Comme l'absorption de terres rares les ions sont faibles dans la région ultraviolette, ils sont recouverts par l'absorption du ligand. Le pic d'absorption complexe par rapport au ligand est légèrement décalé vers le rouge et l'intensité augmente.

L'ordre d'intensité d'absorption dans l'ultraviolet région est $\lambda_{ACr} > \lambda_{AA}$, le correspondant complexes d'intensité d'absorption UV-Vis de $Ce(AA)_2phen > Ce(ACr)_2phen$ dans le complexes. Ce phénomène est attribué à l'effet mutuel des ligands acide carboxylique et du ligand électriquement neutre[8].

IV.4.3 Structure des complexes :

D'après les spectres et les données spectrales on peut envisager .

Les structures suivantes pour les deux complexes $Ce(AA)_2phen$ et $Ce(ACr)_2phen$ [9] :

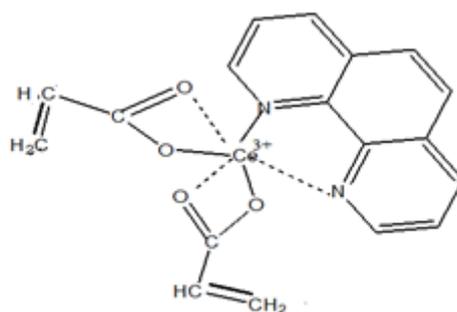


Figure IV.3 : La structure de complexe $Ce(AA)_2phen$

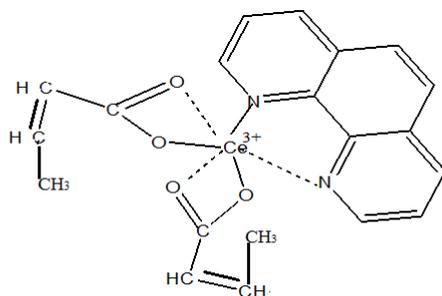


Figure IV.4 : La structure de complexe $Ce(ACr)_2phen$

Les transition observées dans le spectre d'émission de l'élément Cérium $Ce(III)$ est de type $5d \longrightarrow 4f$ [10].

V.5 Synthèse des polymères photoluminescents : Cette partie de synthèse a été théoriquement suivant la référence bibliographique numero on peut proposer comme structures de nos polymères $poly(Ce(AA)_2phen)$ figure IV.5 et $poly(Ce(ACr)_2phen)$ figure IV.5 [9]

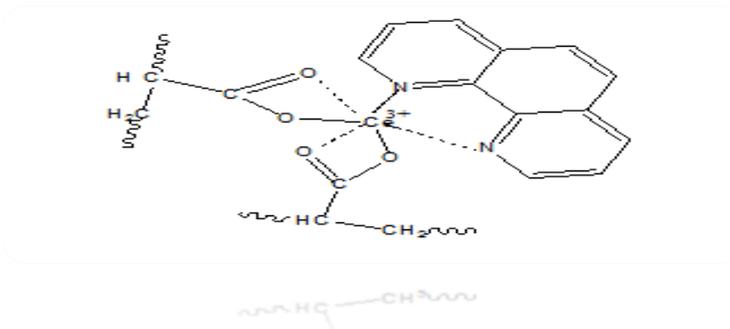


Figure IV.5 : La structure de $poly(Ce(AA)_2phen)$.

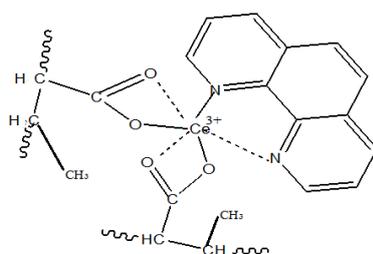


Figure IV.6 : La structure de $poly(Ce(ACr)_2phen)$.

Références bibliographiques :

- [1] X. Liu, S. Gao, L. Wang, L. Shen, J. Jiang, and J. Gao, "Synthesis, luminescent properties, and theoretical study of novel Sm³⁺ and Dy³⁺ complexes containing $\beta\beta$ -diketone and 1,10-phenanthroline," *Rare Metals*, vol. 30, no. 1, pp. 28–32, 2011.
- [2] Q. P. Li and B. Yan, "Multi-walled carbon nanotube-based ternary rare earth (Eu³⁺, Tb³⁺) hybrid materials with organically modified silica-oxygen bridge," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 380, no. 1, pp. 67–74, 2012.
- [3] T. J. Mooibroek, P. Gamez, A. Pevec et al., "Efficient, stable, tunable, and easy to synthesize, handle and recycle luminescent materials: [H₂NMe₂]₃[Ln(III)(2,6-dipicolinate)₃] (Ln = Eu, Tb, or its solid solutions)," *Dalton Transactions*, vol. 39, no. 28, pp. 6483–6487, 2010.
- [4] Y. Chen, J. Zhang, L. Zhang, P. Han, L. Wang, and Q. Zhang, "Synthesis and photoluminescence properties of Tb³⁺-methacrylic acid-1, 10-phenanthroline complexes doped with Eu³⁺ ions," *Rare Metals*, vol. 31, no. 5, pp. 479–483, 2011.
- [5] L. Yu and H. Liu, "The progress of photoluminescent properties of rare-earth-ions-doped
- [6] W. J. Chai, W. X. Li, X. J. Sun, T. Ren, and X. Y. Shi, "Fluorescence enhancement of lanthanide(III) perchlorate by 1,10-phenanthroline in bis(benzoylmethyl)sulfoxide complexes and luminescence mechanism," *Journal of Luminescence*, vol. 131, no. 2, pp. 225–230, 2011.
- [7] X. Liu, J. Jiang, S. Yong, Y. Guo, K. Yang, and L. Wang, "Synthesis and fluorescence properties of Eu(III), Tb(III) and Sm(III) with beta-diketone and 2, 2'-bipyridine," *Journal of Rare Earths*, vol. 30, no. 6, pp. 520–523, 2012.

[8] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, “Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 189–227, 2010.

[9] *Journal of colloid and interface science* 394 (2013) 630-638

[10] *Journal of the American Chemical Society* Luminescent Ce(III) Complexes as Stoichiometric and Catalytic Photo-reductants for Halogen Atom Abstraction Reactions Haolin Yin, Patrick J. Carroll, Jessica M. Anna* and Eric J. Schelter*

CONCLUSION GÉNÉRALE

La réalisation du présent travail nous a permis de maîtriser les techniques de synthèse, l'exploitation et l'interprétation des données spectrales à savoir l'infrarouge, UV-visible.

Dans ce mémoire, les deux complexes des terres rares Cérium avec différents ligands d'acide carboxylique $Ce(Lc)_2phen$ ($Lc = AA, ACr$) ont été Synthétisés.

L'énergie d'absorption (E_{abs}) des deux complexes synthétisés dépende de l'absorption des ligands d'acide carboxylique (AA), (ACr) et phen alors $E_{abs}(Ce(AA)_2phen) > E_{abs}(Ce(ACr)_2phen)$ [1]

Tous les complexes présentent d'excellentes caractéristiques de photoluminescence. Ces résultats indiquent que les complexes de cérium $Ce(III)$ ont un grand potentiel en tant que couche d'émission pour les molécules organiques .

Ce travail nous a permis de mettre en évidence la synthèse des polymères photoluminescents en passant par la synthèse des complexes qui possédant eux même cette propriété physique .

Références bibliographiques :

[1] Journal of nanomaterials volum 2013 ; article ID 768535 ,10.1155

Résumé :

Dans le cadre de notre travail nous avons passé par deux étapes, la première étape consiste à synthétiser deux monomères acryliques renfermant l'élément Cérium (Ce), qui seront par la suite polymérisés par ouverture de la double liaison carbone-carbone ; suivant deux mécanismes de polymérisation à savoir la polymérisation oxydante et la polymérisation radicalaire thermique. En utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et Azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceurs. Les complexés acryliques sont l'acide crotonique (Acr) et l'acide acrylique (AA), dénommés $(Ce(ACr)_2phen)$ et $(Ce(AA)_2phen)$ respectivement .

Mots clés : Cérium , $K_2S_2O_8$, AIBN , Azobisisobutyronitrile , AA , ACr

Summary:

In our work we went through two stages, the first stage consists in synthesizing two acrylic monomers containing the element Cerium (Ce), which will subsequently be polymerized by opening the carbon-carbon double bond; according to two polymerization mechanisms, namely oxidative polymerization and thermal radical polymerization. Using potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) and Azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiators. The carboxylic complexes are crotonic acid (Acr) and acrylic acid (AA), referred to as $(Ce(ACr)_2phen)$ and $(Ce(AA)_2phen)$ respectively.

Key Words : Cerium , $K_2S_2O_8$, AIBN, AA, ACr

المخلص :

كجزء من عملنا مررنا بمرحلتين ، تتكون المرحلة الأولى من تصنيع اثنين من مونومرات الأكريليك التي تحتوي على عنصر السيريوم الذي سيتم بلمرته لاحقاً عن طريق فتح الرابطة المزدوجة بين الكربون والكربون ؛ وفقاً لآلتي بلمرة ، وهما البلمرة المؤكسدة والبلمرة الجذرية الحرارية. استخدام بيرسلفات البوتاسيوم والأيبين كمبادرين. الأحماض الكربوكسيلية عبارة عن حمض كروتوني وحمض أكريليك.

الكلمات الدالة : السيريوم بيرسلفات البوتاسيوم الأيبين حمض كروتوني وحمض أكريليك