

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences chimiques

Spécialité : Chimie organique

Thème

Synthèse, caractérisation de complexes à base de Cérium en présence de l'acide acrylique et l'acide succinique comme ligands

Présenté par :

- Kafi Hadjer Yasmine
- Sahmi safaa

Soutenu le : **11/09/2023**

Devant le jury composé de :

Présidente	<i>M^{me}</i> .Boutaleb Nadia	MCB Université SAIDA
Examineur	<i>M^{elle}</i> .Ayat Moulkheir	MCA Université SAIDA
Examineur	<i>M^{me}</i> .Chabani Malika	MCB Université SAIDA
Rapporteur	<i>M^r</i> .Makhloufia Mohammed	MCB Université SAIDA

Dédicace :

To my dear family...
All my friends and aunts
My cats
I dedicate this work

Yasmine

Remerciment:

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr. Tahar Moulay " de Saida au laboratoire d'études physicochimique et au laboratoire PFEde la Faculté des Sciences - département de Chimie.

Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissance à Notre Directeur de mémoire Monsieur Dr.Makhloufia Mohammed Maître de conférence B,nous le remercier vivement de Nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé pour faire aboutir ce travail. Merci docteur.

J'adresse mes sincères remerciements à Dr. Boutaleb Nadia, Maître de conférence B à l'Université de Saida d'avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime mes vifs remerciements à Dr. Ayat Moulkheir, Maître de conférences A à l'Université de Saida pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Dr.Chabani Malika, Maître de conférences B à l'Université de saida pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de jury.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Enfin, merci aussi à tous nos collègues et nos amis de laboratoire qui se reconnaîtront ici, nous leur exprime également nos profonde sympathie et nous leur souhaite beaucoup de réussite

*.A tous et à toutes,
nos vœux de bonne santé
à la mesure de votre grande et noble mission*

Liste des figures :

Figure (I-1) : Série des Lanthanides dans la classification périodique des éléments.....	3
Figure (I-2) : Rayons atomiques des Ln (III).....	4
Figure (I-3) : États de Valence des lanthanides.....	5
Figure (I-4) : Diagramme de Dieke des niveaux d'énergie de certains ions lanthanides trivalents...	6
Figure (I-5) : Spectres d'émission normalisés de quelques ions lanthanides luminescents.....	7
Figure (I-6) : Représentation de l'effet d'antenne.....	8
Figure (I-7) : Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié schématisant l'effet d'antenne.....	9
Figure (I-8) : variation de rayon ionique, nombre de coordination et numéro atomique des lanthanides.....	10
Figure (I-9) : Diagramme de l'énergie de liaison des électrons référencés par l'hôte (HRBE) des ions Ce^{+3}	12
Figure (I-10) : Spectres d'absorption optique de CeO_2 et de CeF_3	12
Figure (I-11) : Structure du complexe $[Eu(hfc)_3]$ dérivé du 3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-(+)- camphorate (hfc).....	13
Figure (II-1) : Spectres d'absorption UV des ligands dans $Eu(LC)_3phen$ ($Lc = MAA, BA, AA, SA$)	19
Figure (II-2) : Modes de coordination observés pour les complexes terre rare-acide carboxylique.	19
Figure (II-3) : Diagramme des étapes de la Co-précipitation.....	24
Figure (III-1): les deux complexes en formes solide de (A): $Ce_x(AS)_yPhen_z$ et (B): $Ce_x(AA)_yPhen_z$	28
Figure (III-2) : Structure prévue des complexes (A) et (B).....	28
Figure (III-3) : Spectre IR de chlorure de cérium.....	29
Figure (III-4) : Spectre IR de $Ce_x(AA)_yPhen_z$ (B).....	29
Figure (III-5) : Spectre IR de $Ce_x(AS)_yPhen_z$ (A).....	30
Figure (III-6) : Spectre d'absorption UV du $CeCl_3$ dans le KBr.....	31
Figure (III-7) : Spectre UV de $Ce_x(AS)_yPhen_z$ dans le KBr (A).....	31
Figure (III-8) : Spectre UV de $Ce_x(AA)_yPhen_z$ dans le KBr (B).....	32

Liste des tableaux :

Tableau I-1. Propriétés électroniques des éléments des lanthanides.....	5
Tableau II-1. Propriétés physico-chimiques de chlorure de Cérium.....	20
Tableau II-2. Propriétés physico-chimiques de 1,10-Phénanthroline.....	21
Tableau II-3. Propriétés physico-chimiques de l'acide acrylique.....	21
Tableau II-4. Propriétés physico-chimiques de l'acide succinique.....	22
Tableau II-5. Propriétés physico-chimiques d'hydroxide d'ammonium.....	23
Tableau III-1. Bandes FT-IR caractéristiques (cm^{-1}) du $CeCl_3$ et les deux complexes.....	30

Liste des abréviations :

AA : acide acrylique.

AS : Acide succinique.

MAA : Acide méthacrylique.

BA : Acide benzoïque.

Phen : 1,10-Phénanthroline.

[Xe] : la configuration électronique de Xénon.

Ln(III) : Ion lanthanide (+3).

FT-IR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

UV : Spectroscopie Ultra violet.

(A) : Complexe $Ce_x(AS)_yPhen_z$.

(B) : Complexe $Ce_x(AA)_yPhen_z$.

LMCT : transfert de charge Ligand-Métal.

HRBE : Energie de liaison des électrons référencés par l'hôte.

hfc : 3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-(+)- camphorate.

DMSO : Dimethyl sulfoxide.

CN : nombre de coordination.

S0 : état fondamental d'électron.

S1, S2 : les états singulets excités 1 et 2.

T1 : état triplet.

Sommaire :

Introduction générale

Chapitre I : Propriétés des lanthanides.....	1
1. Introduction.....	2
2. Généralités sur les lanthanides	
3. Propriétés fondamentales des ions lanthanides.....	3
a. Caractéristiques électroniques	
b. Propriétés spectroscopiques.....	5
c. Propriétés magnétiques.....	7
d. Photosensibilisation des lanthanides.....	8
e. Caractéristiques stériques, géométriques et de coordination.....	10
4. Propriétés électroniques et luminescents de Cérium.....	11
5. Application des complexes de lanthanides.....	13
a. Catalyse asymétrique	
b. Diagnostic biomédical	
Références.....	15
Chapitre II : Synthèse des complexes.....	17
1. Introduction.....	18
2. Principe de la synthèse des complexes	
3. Réactifs chimiques utilisés dans la synthèse.....	20
a. Chlorure de cérium	
b. 1,10- Phénanthroline	
c. Acide acrylique	21
d. Acide succinique.....	22

e. hydroxyde d'ammonium.....	23
4. Méthode de synthèse des complexes.....	24
a. Définition de Co-précipitation	
b. Principe du Co-précipitation	
5. Mode opératoire.....	25
6. Méthodes d'analyses et instruments	
Références.....	26
Chapitre III : Résultats et discussion.....	27
1. Introduction.....	28
2. Interprétation des spectres FT-IR	29
3. Interprétation des spectres d'absorption UV.....	31
4. Références.....	33
Conclusion	34

Introduction générale :

En 1888, le physicien allemand Wiedemann a employé pour la première fois le terme "luminescence". La luminescence favorise l'émission de lumière par un matériau à une certaine longueur d'onde d'excitation.[1] C'est la forme d'énergie d'excitation qui dicte le type de matériau luminescent. Par exemple, l'exposition à la lumière, l'augmentation de la température ou l'application d'un courant électrique provoquent différents types de luminescence.[2] De nombreuses substances sont capables d'absorber différentes formes d'énergie et d'émettre de la lumière. Elles peuvent donc agir comme différents types de matériaux luminescents.

Les matériaux photoluminescents sont sensibles à l'exposition à la lumière. Ils absorbent la lumière à une certaine longueur d'onde (généralement les UV) et émettent de la lumière à une autre longueur d'onde (généralement la lumière visible).[2] Les matériaux inorganiques contenant des ions étrangers impurs, le plus souvent des ions lanthanides, qui présentent une luminescence lors de l'excitation sont connus sous le nom de phosphores.[1]

L'objectif de cette étude est de synthétiser deux nouveaux complexes luminescents $Ce_x(AS)_yPhen_z$ et $Ce_x(AA)_yPhen_z$ basés sur le cérium. Le ligand 1,10-Phénanthroline est un groupement chromophorique pour sensibiliser le Ce(III). Les acides succinique et acrylique jouent le rôle des anions organiques. Les deux complexes sont caractérisés par l'infrarouge et UV-Vis.

Dans le premier chapitre, nous présentons les caractéristiques électroniques, stériques, magnétiques, géométriques et de coordination des lanthanides. Ainsi les propriétés électroniques et luminescentes de Cérium. Puis nous terminerons ce chapitre en parlant de l'utilisation des lanthanides.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des deux complexes en présentant le principe de la synthèse, les réactifs utilisés et la partie expérimental. Nous finissons par les techniques d'analyses utilisées.

Le dernier chapitre concerne les résultats obtenus de la synthèse et analyses réalisés et leur interprétation. Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus.

Références :

[1] Abhishek Kumar, S. and S. Bheeshma Pratap (2019). Luminescent Materials in Lighting, Display, Solar Cell, Sensing, and Biomedical Applications. Luminescence. P. Sergei. Rijeka, IntechOpen: Ch. 1.

[2] Smart Textiles and their Applications ; Woodhead Publishing Series in Textiles 2016, Pages 539-568.

Chapitre I :

Propriétés des lanthanides

1. Introduction :

Ce chapitre résume quelques notions bibliographiques sur les lanthanides en général et le Cérium en particulier. Tout d'abord, nous discutons les généralités à propos des lanthanides suivis par leurs propriétés fondamentales. Puis, on parle de propriétés électroniques et luminescentes de Cérium. Nous terminerons ce chapitre par des applications des complexes des lanthanides.

2. Généralités sur les lanthanides :

Les lanthanides désignent les éléments de la classification périodique dont le numéro atomique (Z) va de 57 (Lanthane) à 71 (Lutétium). Ils sont au nombre de 15 et complètent avec le Scandium et l'Yttrium la famille des « terres-rares », figure (I-1). Cette dénomination ne renvoie pas à leur abondance relative, puisqu'ils sont largement répandus sous formes d'oxydes dans la croûte terrestre.[1] Elle fait plutôt écho aux difficultés de séparation qui entourent leur exploitation. C'est au sein de minerais tels que la célite, la monazite ou la bastnaésite, sous la forme de mélanges complexes [1] et difficiles à séparer, qu'ils font leur apparition au 19^{ème} siècle.[2] Après le traitement chimique des minerais visant à isoler les terres-rares des autres composants, les processus de séparation du mélange de leurs oxydes reposent en grande partie sur leur différence de taille.[3] En effet, même si on retrouve chez les lanthanides qui appartiennent à la fois à la même période et au même groupe de la classification périodique une unicité de caractéristiques électroniques, l'augmentation du numéro atomique se traduit par une diminution des rayons atomique et ionique ; du lanthane ($\text{La}^{+3}=0,115\text{nm}$) au lutetium ($\text{Lu}^{+3}=0,093\text{nm}$); connue sous l'expression « contraction lanthanidique ».

De nombreux documents de la littérature décrivent de façon détaillée les dits procédés de séparation ; nous nous intéresserons surtout à la description succincte de l'ensemble des propriétés intrinsèques des lanthanides notamment lorsqu'ils sont à l'état d'ion, au sein de complexes de coordination.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		Lu	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		Lr	

Figure I-1. Série des Lanthanides dans la classification périodique des éléments

3. Propriétés fondamentales des ions lanthanides :

Il existe un large éventail de possibilités pour la mise en œuvre et l'exploitation des lanthanides. Ils peuvent être utilisés sous la forme d'oxydes [4] ou bien associés à des ligands et/ou des polymères [5] au sein de dispositifs fonctionnels. Toutefois l'intérêt que l'on peut retrouver chez ces procédés réside essentiellement dans les propriétés intrinsèques des éléments métalliques.

a. Caractéristiques électroniques :

La famille des lanthanides peut encore être définie comme l'ensemble des éléments de la classification périodique dont la sous-couche $4f$ est en cours de remplissage, [6] exception faite du lanthane et du lutétium.

La configuration électronique générale pour ces 15 éléments à l'état atomique est la suivante :



L'orbitale $4f$ est en réalité plus proche du noyau que les orbitales $5d$ et $6s$ déjà remplies à l'état élémentaire. Par conséquent, les électrons qu'elle contient sont très peu influencés par l'environnement car protégés par les couches électroniques supplémentaires. D'un élément au suivant, de gauche à droite de la série, avec l'augmentation du numéro atomique se produit une augmentation de la charge apparente du noyau. La force d'attraction entre le noyau et les

électrons devient plus importante, ce qui explique le phénomène de contraction lanthanidique précédemment introduit.

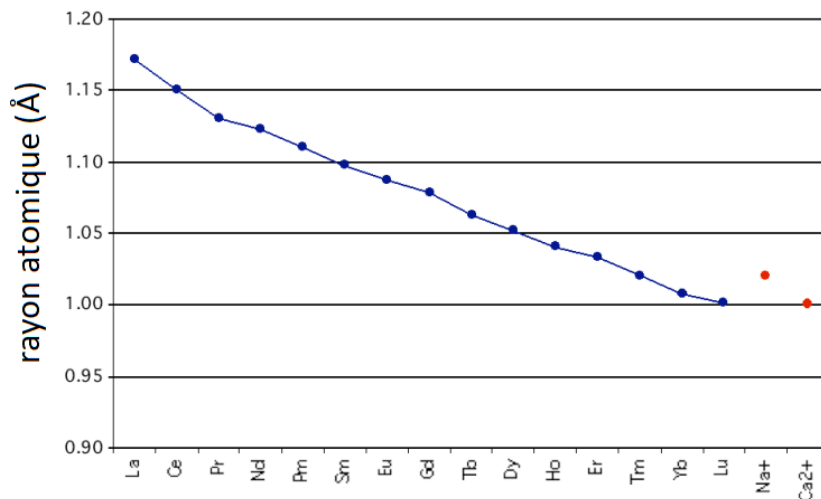


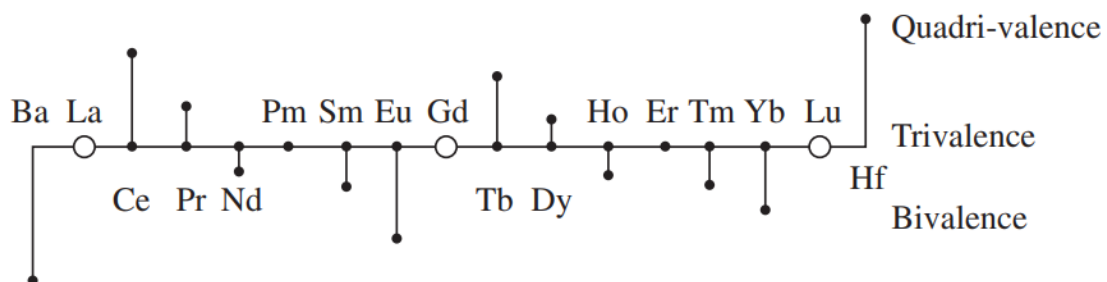
Figure I-2. Rayons atomiques des Ln (III).

Malgré cette différence de taille, les lanthanides ont des propriétés électroniques très similaires. Par exemple, ils perdent tous facilement trois électrons pour donner des ions trivalents Ln(III). Cet état d'oxydation pour lequel les lanthanides ont une configuration électronique à couche externe saturée est le plus stable et le plus fréquemment rencontré, malgré quelques exceptions pour le Cérium, [7] l'Europium [8], le terbium [9] ou le samarium [10], stables aux états d'oxydations (II) et (IV). (voir **figure I-3**)

Dans tous les cas, ce sont les électrons 4f des lanthanides qui leur confèrent des propriétés optiques et magnétiques particulièrement intéressantes.

Tableau I-1. Propriétés électroniques des éléments des lanthanides

Nom	Symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration électronique (Ln)	Configuration électronique (Ln ³⁺)
Lanthane	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
Prométhéum	Pm	61	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Thulium	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

**Figure I-3.** États de Valence des lanthanides.

b. Propriétés spectroscopiques :

La luminescence des ions lanthanides est attribuée aux transitions électroniques internes des électrons 4f. C'est la nature de ces orbitales atomiques qui est à l'origine de l'intérêt porté aux propriétés spectroscopiques des lanthanides :

➤ Les transitions *f-f* faisant intervenir des orbitales de même symétrie sont interdites par la règle de sélection de Laporte [11] ou règle de parité. Le retour à l'état fondamental des ions excités est un processus défavorisé, ce qui donne aux états excités des temps de vie de luminescence très longs.

➤ Les électrons 4f qui interviennent dans la luminescence des ions lanthanides sont proches du noyau et n'interagissent pas avec les orbitales moléculaires du ligand. Ils sont très peu perturbés par l'environnement et produisent en retournant à l'état fondamental des raies d'émissions fines et caractéristiques pour chacun des ions en fonction des niveaux d'énergie impliqués.

Parmi les quinze ions lanthanides, seuls trois n'ont pas leurs propriétés de luminescence décrites dans la littérature :

- Le Lanthane et le Lutécium : ces éléments ne peuvent pas abriter des transitions électroniques, puisque l'orbitale 4f est vide chez le premier, et saturée par des électrons appariés chez le second.
- Le Prométhéum : cet élément possède 4 électrons f non-appariés et est certainement fluorescent. Cependant, il est radioactif et ne possède pas d'isotope stable, ce qui rend complexe sa caractérisation spectroscopique.

Pour les autres principaux ions lanthanides luminescents, les niveaux énergétiques et les termes spectroscopiques en solution ont été déterminés à partir de la répulsion inter électronique (**figure I-4**).

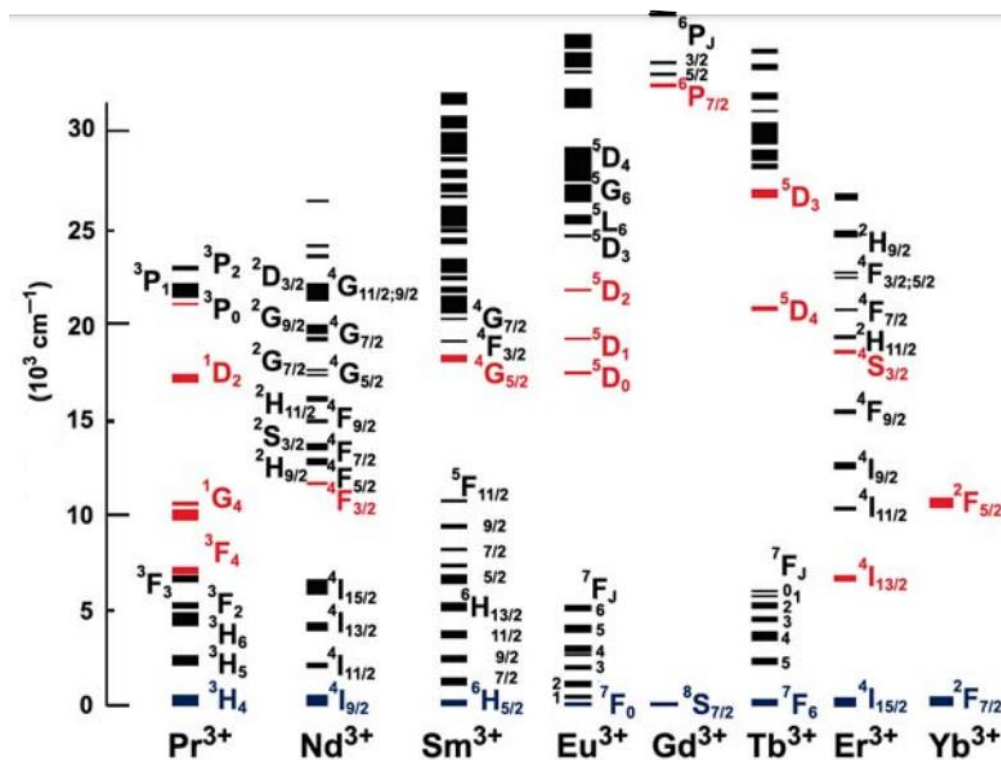


Figure I-4. Diagramme de Dieke des niveaux d'énergie de certains ions lanthanides trivalents.

[12]

Les lanthanides émettent à des longueurs d'ondes distinctives allant de la région visible du spectre électromagnétique à l'infrarouge lointain (entre 5 micromètres (μm) et 1 mm) (**figure I-5**). Excepté le Gadolinium dont le premier état excité est très haut en énergie et difficilement accessible en spectroscopie de luminescence classique.

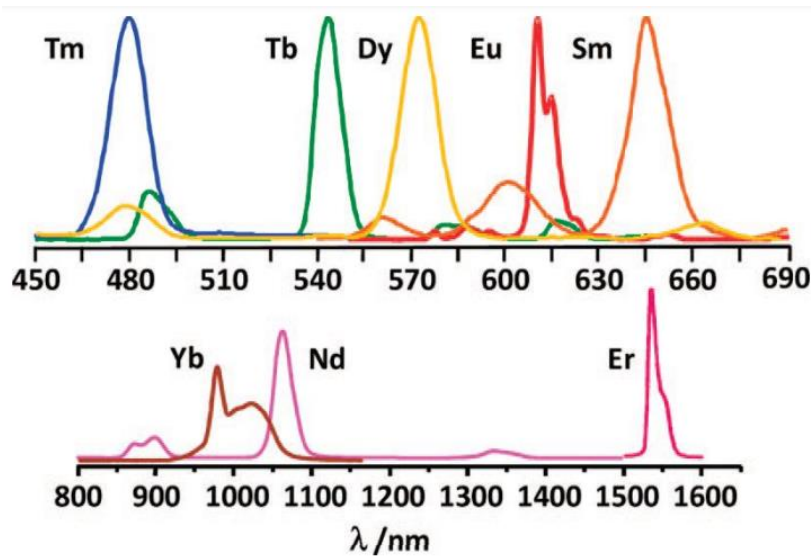


Figure I-5. Spectres d'émission normalisés de quelques ions lanthanides luminescents.[13]

Cette représentation normalisée des spectres d'émission souligne bien qu'en plus de leurs temps de vie élevés, les ions lanthanides ont une signature spectrale qui les distingue non seulement les uns des autres, mais également des autres complexes de métaux de transitions ou des fluorophores organiques.

c. Propriétés magnétiques :

Exception faite du Lanthane et du Lutécium, les lanthanides dont les électrons 4f sont célibataires ou partiellement appariés sont fortement paramagnétiques. Le gadolinium Gd^{+3} possède sept électrons non appariés qui lui confère un moment magnétique élevé et possède un temps de relaxation électronique long par rapport aux autres éléments f. À l'instar des propriétés de luminescence des lanthanides, leurs propriétés magnétiques sont très avantageuses, puisqu'elles ne sont pas affectées par leur environnement. Leur utilisation est d'ailleurs très prisée pour la fabrication de supraconducteurs,[14] d'aimants permanents, et pour des applications en imagerie (en tant que sondes magnétiques ou agents de contraste).

d. Photosensibilisation des lanthanides :

Les propriétés spectroscopiques avantageuses des lanthanides, notamment leur temps de vie de luminescence longs et leurs raies d'émission caractéristiques ont été présentées dans les paragraphes antérieurs. L'origine de ces singularités favorables réside dans le caractère interdit des transitions électroniques mises en jeu. Pour la même raison, l'accès à la luminescence des lanthanides dont les coefficients d'extinction molaire sont très faibles (inférieurs à $3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), [15] via une excitation directe est restreint par la nécessité d'utilisation de sources d'énergie puissantes telles les LASERS, avec des résultats parfois insatisfaisants. Cet obstacle peut cependant être surmonté par le recours à une excitation indirecte.

Certains chromophores organiques conjugués à hauts coefficients d'absorption molaire sont susceptibles de collecter des photons lorsqu'ils sont irradiés, ensuite de les transférer à des ions lanthanides lorsqu'ils sont suffisamment proches dans l'espace. Sous l'effet de cette photosensibilisation (effet d'antenne), les cations voient leurs niveaux d'énergie luminescents peuplés, et la molécule passe à un état excité. Le retour à l'état fondamental se traduit par l'émission caractéristique de l'ion métallique.

Cette sensibilisation par effet d'antenne est schématisée ci-dessous, (figure I-6).

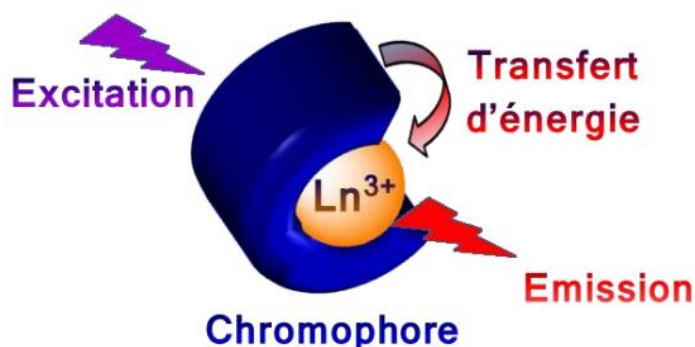


Figure I-6. Représentation de l'effet d'antenne.[13]

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, celle-ci peut se faire soit dans l'UV soit dans le visible. 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 , puisqu'une transition vers un état triplet impliquant une conversion de spin est défavorisée. Il est également possible

d'observer des transitions de type $S_0 \rightarrow S_2$, mais grâce à des phénomènes de conversion la molécule excitée retourne rapidement à l'état S_1 .

À partir de cet état il existe en général plusieurs chemins de désexcitation radiatifs ou non-radiatifs du ligand. On peut observer la luminescence du ligand à travers l'émission d'un photon lors du retour à l'état fondamental S_0 . Cependant la transition $S_1 \rightarrow S_0$ peut également se produire de manière non-radiative par conversion interne.

Par ailleurs, les composés organiques coordonnés aux lanthanides peuvent passer de leur état singulet S_0 à un état triplet T_1 plus faible en énergie lors d'un croisement intersystème. Ce processus implique une conversion de spin et peut être facilité par effet d'atome lourd lorsque les niveaux d'énergies du ligand et la distance entre le chromophore et l'ion lanthanide sont en adéquation, il peut se produire un transfert d'énergie de T_1 vers les niveaux d'énergie luminescents des ions lanthanides.

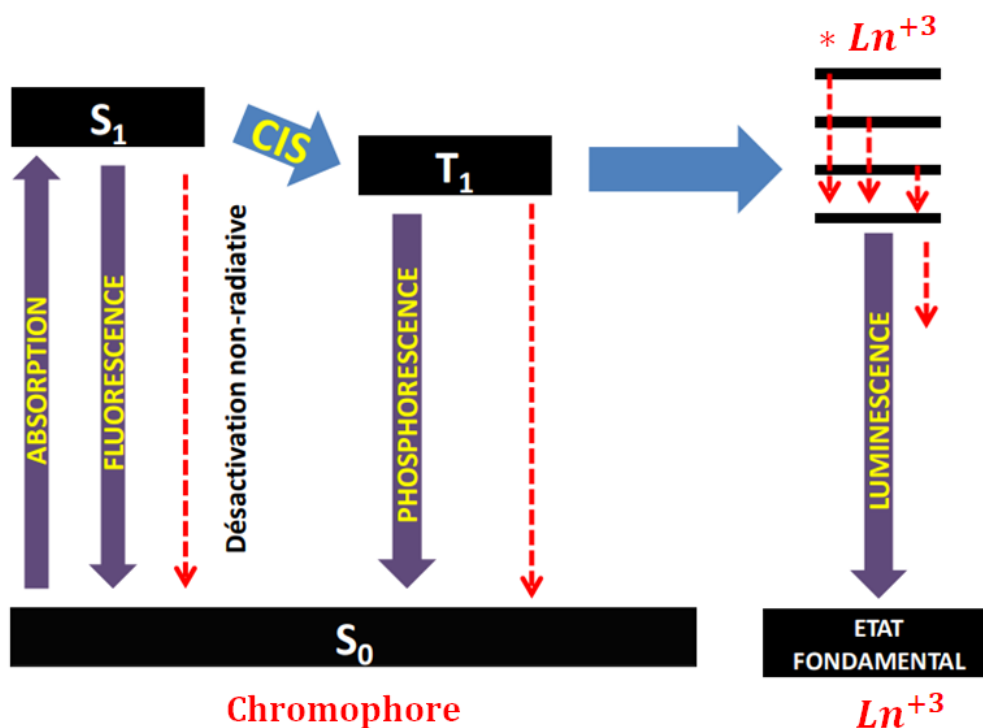


Figure I-7. Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié schématisant l'effet d'antenne.[13]

La représentation de l'ensemble des mécanismes envisageables lors de ce processus de sensibilisation des lanthanides à l'aide du diagramme de Jablonski (**figure I-7**) souligne l'existence de nombreuses autres voies de désexcitation compétitives susceptibles en fonction de la nature du système d'amoindrir l'efficacité de l'effet d'antenne. Cette efficacité est

appréciée quantitativement à travers de la détermination du rendement quantique de luminescence (Φ).

Si la différence d'énergie entre les niveaux impliqués est trop grande (idéalement elle doit être inférieure à 5000 Cm^{-1}),[16] le processus de transfert d'énergie est défavorisé par rapport à la luminescence du ligand à partir de son état triplet (phosphorescence). Cependant si cette différence d'énergie est trop faible (inférieure à 1850 Cm^{-1}),[17] on observe également une mauvaise sensibilisation du lanthanide, à cause d'un transfert d'énergie en retour vers l'état T1.

Pour la sensibilisation des lanthanides qui émettent dans des régions différentes du spectre électromagnétique, les niveaux d'énergie sollicités sont différents d'un cation à un autre. La nécessité d'avoir à chaque fois une adéquation énergétique entre l'ion et l'antenne explique le développement de plusieurs familles de ligands selon que l'on recherche une sensibilisation dans le visible (Eu, Tb) ou dans l'infrarouge (Nd, Er, Yb).

e. Caractéristiques stériques, géométriques et de coordination :

La variation du rayon ionique des lanthanides trivalents, gouvernée par le phénomène de contraction lanthanidique précédemment explicité va influencer la formation de leurs complexes, notamment leur géométrie de coordination et leur réactivité :[18] les éléments en début de séries sont les plus gros et ont des nombres de coordination plus élevés en solution. Ce phénomène est pertinemment illustré à travers l'étude de quelques complexes de lanthanides avec des ligands de type cyclopentadiényle pour lesquels des travaux ont permis de mettre en évidence plusieurs structures et une corrélation certaine vis-à-vis de la taille des cations (**figure I-8**).[19]

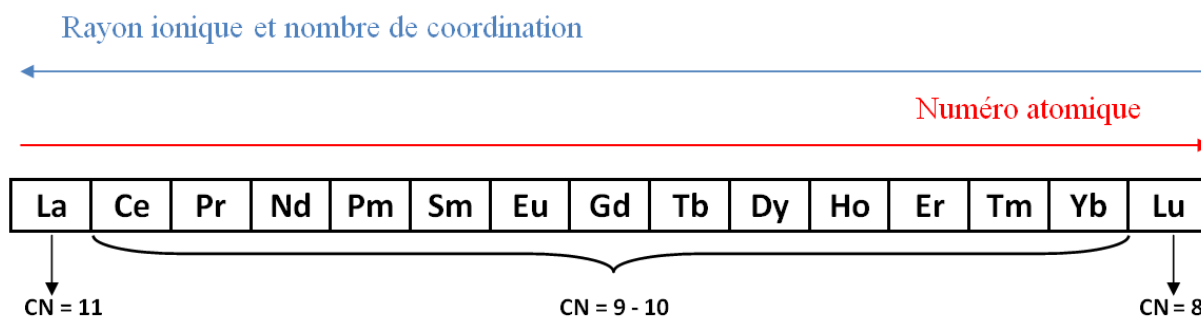


Figure I-8. variation de rayon ionique, nombre de coordination et numéro atomique des lanthanides.

Comme cela a déjà été souligné en amont, contrairement aux éléments d les ions lanthanides sont très peu influencés par leur environnement électronique. Le champ des ligands n'impose pas de contraintes aux directions des orbitales, par conséquent il en résulte une absence de géométries de coordination préférentielles au sein de leurs complexes de coordination. Le motif de coordination est surtout influencé par des facteurs stériques.

En revanche, la nature des liaisons entre les lanthanides et leurs ligands est essentiellement ionique. C'est une interaction qui est d'autant plus forte que le ligand associé a un caractère électro-négatif et dur. En effet, les lanthanides sont très électro-positifs, et selon la classification de Pearson, ce sont des acides « durs ». [20-21] Ils ont une affinité plus importante à l'égard de ligands à atomes riches et donateurs d'électrons (O, Halogènes) que pour des ligands à atomes « mous » (S, P).

C'est ainsi qu'on assiste à l'émergence de ligands assez variés en fonction de l'application visée par l'utilisation des ions lanthanides. Par exemple, pour la formation de complexes suffisamment stables en milieux aqueux, sont privilégiés les ligands à bases dures tels que les dérivés carboxyliques ou phosphoniques, puisqu'ils sont susceptibles de déplacer les molécules d'eau pour lesquelles les cations Ln(III) ont une forte affinité.

4. Propriétés électroniques et luminescents de Cérium :

La réaction d'oxydoréduction du cérium permet d'obtenir deux états de valence stables, à savoir Ce^{+3} et Ce^{+4} , dont l'équilibre dépend du matériau hôte ainsi que des conditions de synthèse.[22]

On sait depuis longtemps que le cérium (III) possède un état excité le plus bas qui est de nature $4f^0 5d^1$. [23] L'émission de Ce^{+3} a des durées de vie plus courtes que celles des autres lanthanides (environ 10^{-7}s) mais des intensités d'émission élevées car les transitions f-d sont autorisées par Laporte contrairement aux transitions f-f interdites observées pour les systèmes de lanthanides.[23] Ces caractéristiques ont conduit à l'application du Ce(III) dans les diodes électroluminescentes et dans la photocatalyse

Les complexes de Ce(IV) peuvent présenter une transition intense de transfert de charge ligand-métal (LMCT) et des états excités LMCT très réactifs qui peuvent être réglés par l'environnement du ligand et peuvent conduire à une application photocatalytique.[24]

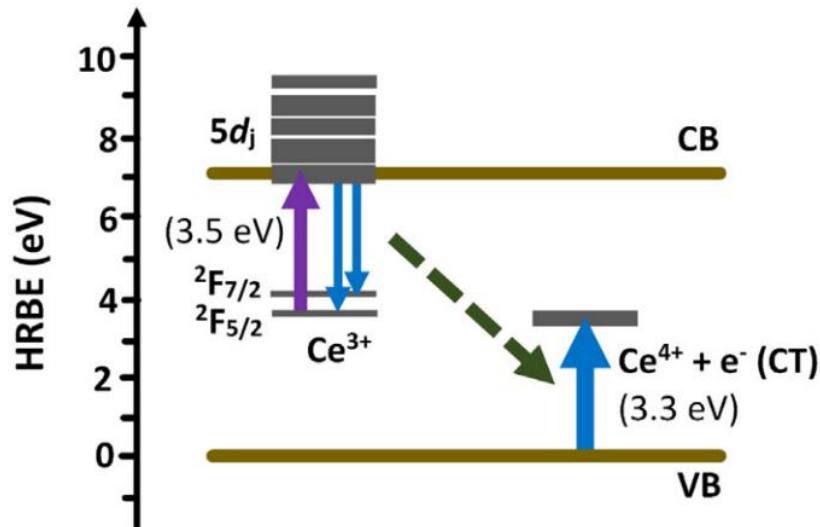


Figure I-9. Diagramme de l'énergie de liaison des électrons référencés par l'hôte (HRBE) des ions Ce^{3+} [25]

Ce^{4+} , en raison de sa forte absorption par transfert de charge (CT) ($\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) dans la région spectrale UV-visible peut servir de centre d'extinction pour la luminescence de Ce^{3+} selon le **figure I-9**. Il a été observé que la luminescence de Ce^{3+} s'améliorait de manière significative dans les verres préparés sous une atmosphère de synthèse réductrice, ce qui suggère une réduction efficace des ions Ce^{4+} à l'état Ce^{3+} . Le **figure I-10** montre le spectre d'absorption optique de CeO_2 synthétisé dans des conditions ambiantes (en vert) et CeF_3 en utilisant CO comme agent réducteur (en rouge). La présence de la transition 4f-5d signifie que le Ce^{4+} a été réduit en Ce^{3+} . [25]

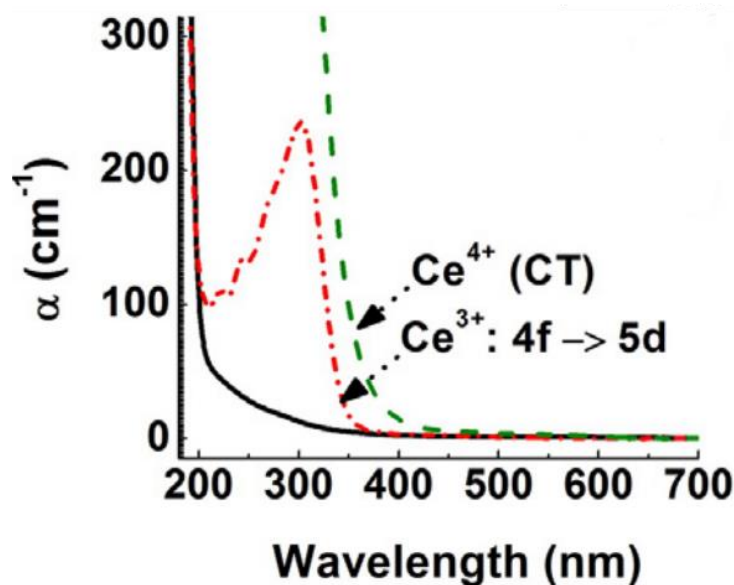


Figure I-10. Spectres d'absorption optique de CeO_2 et de CeF_3 . [25]

5. Application des complexes de lanthanides :

L'intérêt porté aux lanthanides dans le cadre de ma thèse est principalement motivé par leurs propriétés de luminescence et leurs transitions électroniques. Cependant d'autres caractéristiques associées à ces cations possèdent un fort potentiel pour le développement d'applications diverses.

a. Catalyse asymétrique :

Les lanthanides sont des acides de Lewis, et de cette propriété découle leur activité catalytique. Historiquement, cette application a été mise en évidence par Danishefsky et ses collaborateurs [26] en 1983 lors d'une réaction de Diels-Alder. C'est une cyclo-addition stéréo sélective et son activation par un complexe d'Europium (**figure I-11**) permet d'obtenir des excès énantiomériques de l'ordre de 60 %.

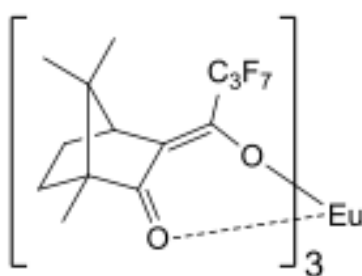


Figure I-11. Structure du complexe $[Eu(hfc)_3]_3$ dérivé du 3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-(+)- camphorate (hfc).

On peut cependant relever que le français Kagan fut l'un des pionniers de l'utilisation des lanthanides en synthèse organique, grâce à ses travaux novateurs sur la synthèse de l'iodure de Samarium (SmI_2) et l'étude de leurs applications en synthèse organique.[27,28] Par la suite, Kobayashi a également contribué au développement de catalyseurs à base de sels de terres-rares, dont des triflates ($Ln(OTf)_3$) modifiés par des ligands chiraux pour les réactions d'aldolisation en milieux aqueux.[29-33] Il existe enfin d'autres complexes de lanthanides qui ont démontré une bonne activité catalytique à l'égard des réactions stéréosélectives.[34-37]

b. Diagnostic biomédical :

L'imagerie médicale qui consiste en la visualisation des organes et des tissus est un outil de référence pour l'établissement de diagnostic, le suivi de l'évolution de maladies ou la mesure de l'efficacité d'un traitement. Parmi les techniques existantes aujourd'hui, l'imagerie par

résonance magnétique (IRM) est largement répandue, tandis que l'élaboration de sondes hautement luminescentes constitue un défi stimulant.[38] Des complexes à base d'ions lanthanides peuvent permettre le développement de ces deux applications.

Références:

- [1] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. In *Advanced Inorganic Chemistry*; Fifth ed.; John Wiley and Sons: New York, 1988.
- [2] Jørgensen, C. K. *Inorg. Chim. Acta* 1987, 139, 1.
- [3] Favre-Réguillon, A.; Sorin, A.; Pellet-Rostaing, S.; Bernier, G.; Lemaire, M. *C. R. Chimie* 2007, 10, 994.
- [4] Cháfer-Pericás, C.; Maquieira, A.; Puchades, R. *Trends Anal. Chem.* 2012, 31, 144.
- [5] Binnemans, K. *Chem. Rev.* 2009, 109, 4283.
- [6] Bünzli, J.-C. G. *Acc. Chem. Res.* 2005, 39, 53.
- [7] Buchler, J. W.; De Cian, A.; Fischer, J.; Kihn-Botulinski, M.; Paulus, H.; Weiss, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3652.
- [8] Garcia, J.; Allen, M. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012.
- [9] Josse, M.; Dubois, M.; El-Ghozzi, M.; Avignant, D. *J. All. Comp.* 2004, 374, 213.
- [10] Du, Z.; Zhang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* 2011, 40, 7639.
- [11] Schriver, D. F.; Atkins, P. W. In *Inorganic Chemistry*; Third ed.; Oxford University Press: New York, 1999.
- [12] Bünzli, J.-C. G. and C. Piguet (2005). "Taking advantage of luminescent lanthanide ions." *Chemical Society Reviews* 34(12): 1048-1077.
- [14] Yavari, A. R.; Weiss, F. *Europhys. Lett.* 1987, 4, 1315.
- [15] Bunzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 1048.
- [16] Comby, S.; Bünzli, J.-C. G. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: 2007; Vol. Volume 37.
- [17] Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. *J. Lumin.* 1997, 75, 149.
- [18] Kobayashi, S.; Nagayama, S.; Busujima, T. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 9221.
- [19] Kobayashi, S. In *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*; SpringerVerlag: Berlin, 1999.
- [20] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
- [21] Lehn, J.-M. In *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, 1995.
- [22] Bei, J., G. Qian, et al. (2007). "Optical properties of Ce³⁺-doped oxide glasses and correlations with optical basicity." *Materials Research Bulletin* 42(7): 1195-1200
- [23] Hazin, P. N., J. W. Bruno, et al. (1987). "Luminescence spectra of a series of cerium(III) halides and organometallics. Probes of bonding properties using 4f-5d excited states." *Organometallics* 6(5): 913-918.
- [24] Willauer, A., I. Douair, et al. (2022). "Structure, Reactivity and Luminescence Studies of Triphenylsiloxide Complexes of Tetravalent Lanthanides." *Chemical Science* 13.
- [25] Sontakke, A. D., J. Ueda, et al. (2016). "Effect of synthesis conditions on Ce³⁺ luminescence in borate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids* 431: 150-153.
- [26] Bednarski, M.; Maring, C.; Danishefsky, S. *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 3451.
- [27] Namy, J. L.; Girard, P.; Kagan, H. B. *Nouv. J. Chim.* 1977, 1, 5.
- [28] Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2693.
- [29] Kobayashi, S. *Chem. Lett.* 1991, 20, 2187.

- [30] Kobayashi, S.; Hachiya, I. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 1625.
- [31] Kobayashi, S.; Hachiya, I. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 3590.
- [32] Kobayashi, S. *Synlett* 1994, 689.
- [33] Kobayashi, S. *Eur. J. Org.Chem.* 1999, 15.
- [34] Evans, D. A.; Nelson, S. G.; Gagne, M. R.; Muci, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9800.
- [35] Giardello, M. A.; Conticello, V. P.; Brard, L.; Gagne, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10241.
- [36] Giardello, M. A.; Yamamoto, Y.; Brard, L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3276.
- [37] Uotsu, K.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *Tetrahedron-Assymetr.* 1995, 6, 71.
- [38] Thibon, A.; Pierre, V. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009, 394, 107

Chapitre II :
Partie expérimentale

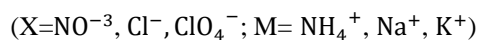
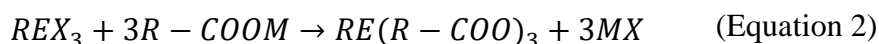
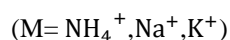
1. Introduction :

Nous nous intéressons à la synthèse de deux complexes basés sur une étude déjà faite [1] avec le cérium comme ion métallique, la phénanthroline comme co-ligand (et chromophore) et l'acide acrylique et l'acide succinique qui jouent le rôle de premiers ligands.

Ce chapitre couvre le principe de la synthèse des complexes, les produits utilisés et leurs propriétés physico-chimiques, la méthode de synthèse et enfin le mode opératoire suivi.

2. Principe de la synthèse des complexes :

D'après la littérature, la synthèse de complexes de terres rares et de carboxylates à partir de sels de terres rares se déroule comme suit :



La synthèse se fait en deux étapes : (i) la neutralisation de R-COOH avec une base, telle que l'ammoniaque, NaOH ou KOH (équation 1) et (ii) la réaction de la solution résultante avec les sels de terres rares (équation 2).[2] Les sels les plus couramment utilisés sont les nitrates, les chlorures et les perchlorates de terres rares, principalement en raison de leur bonne solubilité dans l'eau ou dans les solvants polaires. La synthèse peut être réalisée dans des conditions ambiantes ou par synthèse solvothermique.[2]

Il a été constaté que l'ajustement des ligands d'acide carboxylique a une influence sur l'intensité de la fluorescence, tandis que les propriétés luminescentes peuvent être améliorées en modifiant la structure moléculaire et le ligand électriquement neutre qui remplace les molécules d'eau.[1] Des résultats antérieurs permettent de conclure que la 1,10-phénanthroline est un meilleur ligand électriquement neutre que le 2,2-dipyridyle.[3]

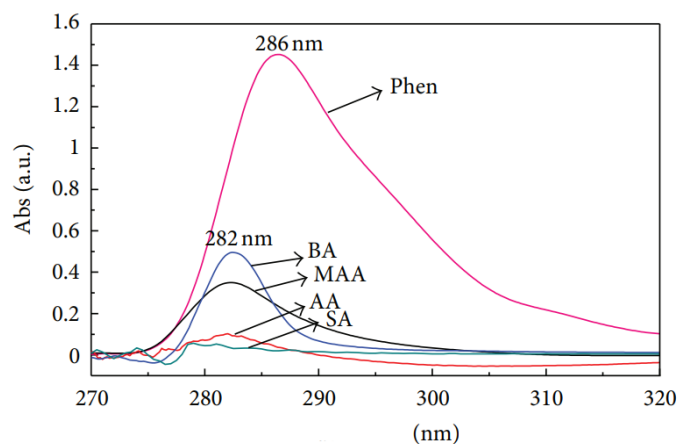


Figure II-1. Spectres d'absorption UV des ligands dans $\text{Eu}(\text{LC})_3\text{phen}$ ($\text{Lc} = \text{MAA}, \text{BA}, \text{AA}, \text{SA}$).[1]

Du point de vue de la chimie de coordination, en raison de leur caractère d'acide de Lewis dur et de leur grand rayon ionique, les ions $\text{Ln}(\text{III})$ préfèrent se lier à des donneurs de base de Lewis dure, tels que F, O et N, et avoir un nombre de coordination élevé. Les acides carboxyliques qui ont O comme atome coordinateur et des structures polyvalentes pour satisfaire l'exigence d'un CN élevé sont parmi les ligands les plus appropriés pour la coordination de RE (III) ions.[2] Le $\text{Ln}(\text{III})$ peut se coordonner avec jusqu'à huit groupes carboxylates avec des géométries de coordination irrégulières, dont certaines ont été observées à la Figure II-2.[2]

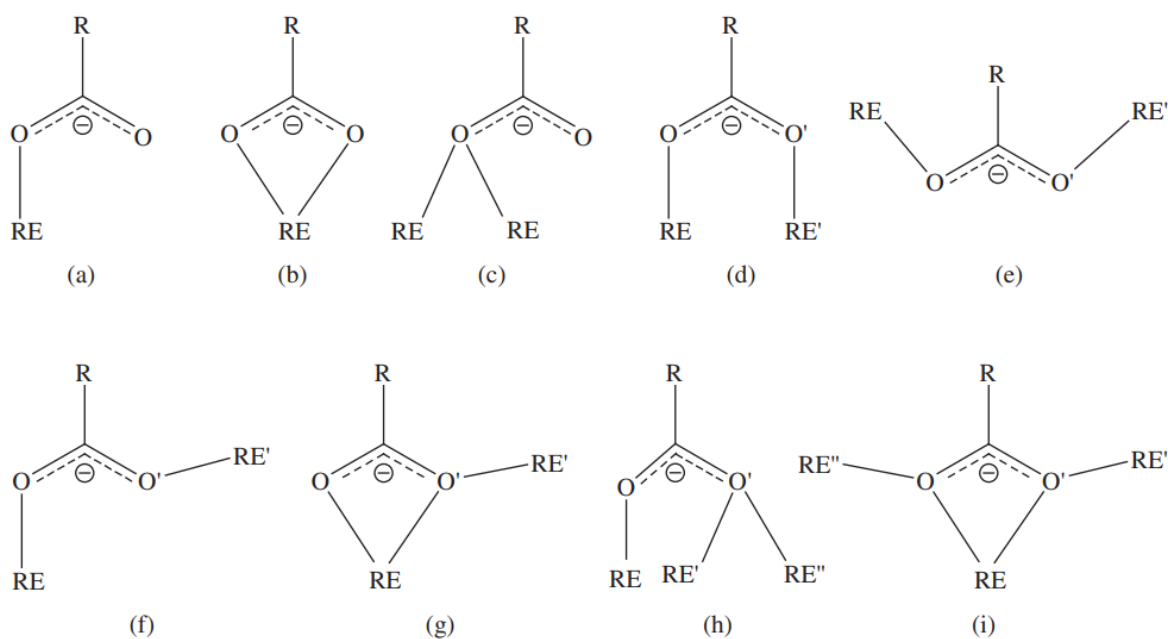



Figure II-2. Modes de coordination observés pour les complexes terre rare-acide carboxylique.

3. Réactifs chimiques utilisés dans la synthèse :

a. Chlorure de cérium :

Le chlorure de cérium (III) (chlorure céreux ou trichlorure de cérium) est un sel blanc hygroscopique. Exposé à l'air humide forme un hydrate de composition variable, mais dont la forme hexahydrate est identifiée et très soluble dans l'eau, tandis que la forme anhydre est soluble dans l'éthanol et l'acétone. Les propriétés chimiques et moléculaires du chlorure de cérium et tous les réactifs suivants sont rassemblées chacun dans son tableaux :

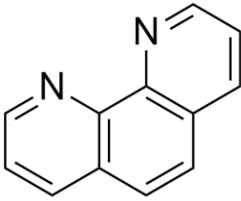
Tableau II-1. Propriétés physico-chimiques de chlorure de Cérium.

Formule chimique	CeCl ₃
Point de fusion	848°C
Poids moléculaire (g/mol)	246.47
Solubilité	insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'éthanol et l'acétone
Sécurité chimique	 Corrosive Irritant Environmental Hazard
Formule chimique	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Ce} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $

b. 1,10- Phénanthroline :

Le 1,10- Phénanthroline ou ortho phénanthroline est un composé organique formé de trois cycles aromatiques. 1,10 font référence à l'emplacement des atomes d'azote qui remplacent les CH dans l'hydrocarbure phénanthrolène. Il fait parti des ligands bidentates et considéré plus basique que 2,2-bipyridine.

Tableau II-2. Propriétés physico-chimiques de 1,10-Phénanthroline.





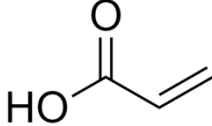
Formule chimique	$C_{12}H_8N_2$
Point de fusion	118,56°C
Poids moléculaire (g/mol)	180.20
PKa	4.84
Solubilité	très soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et l'acétone
Formule chimique	

c. Acide acrylique :

C'est un liquide incolore corrosif et sensible à la chaleur et la lumière. Il s'agit de l'acide carboxylique insaturé le plus simple, constitué d'un groupe vinyle relié directement à une terminaison COOH. Il se polymérise facilement en présence d'oxygène ou par contact avec les amines, l'ammoniac, oléum et acide chlorosulfonique, sels de fer et peroxydes. L'inhibiteur (généralement l'hydroquinone) réduit considérablement la tendance à la polymérisation. Il peut corroder le fer et l'acier.

Tableau II-3. Propriétés physico-chimiques de l'acide acrylique.



Formule chimique	$C_3H_4O_2$
Point d'ébullition	141°C
Poids moléculaire (g/mol)	118.09
PKa (25° C)	4.26
Densité (g/cm ³)	1.05

Solubilité	miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther, au benzène, au chloroforme et à l'acétone
Sécurité chimique	    Flammable Corrosive Irritant Environmental Hazard
Formule chimique	

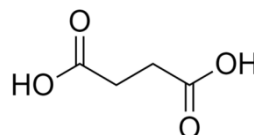
d. Acide succinique :

L'acide succinique est un acide dicarboxylique de formule chimique $(CH_2)_2(CO_2H)_2$ résultant de l'oxydation formelle de chacun des groupes méthyles terminaux du butane en groupe carboxyle correspondant. Il s'agit d'un solide blanc, inodore et au goût très acide, utilisé comme intermédiaire chimique, en médecine, dans la fabrication de laques et d'esters de parfum. Il est également utilisé dans les aliments comme séquestrant, tampon et agent neutralisant.

Tableau II-4. Propriétés physico-chimiques de l'acide succinique.

Formule chimique	$C_4H_6O_4$
Point d'ébullition	188°C
Poids moléculaire (g/mol)	118.09
PKa (25° C)	4.25
Solubilité	soluble dans l'eau, éthanol, méthanol, acétone et éthyle ester
Sécurité chimique	  Corrosive Irritant

 Formule chimique



e. hydroxyde d'ammonium :

C'est une solution aqueuse basique de l'ammoniac (NH_3). Elle a une odeur intense, piquante et suffocante. L'ammoniac d'origine est une base faible, mais en solution avec l'eau, la libération d'ions hydroxydes (OH^-) lui confère son caractère basique fort. Il est utilisé dans les produits détergents, les engrais, les textiles et les produits pharmaceutiques, aussi comme réfrigérant.

Tableau II-5. Propriétés physico-chimiques d'hydroxyde d'ammonium.

Formule chimique	NH_4OH
Point d'ébullition	38°C
Poids moléculaire (g/mol)	35.046
Densité (g/cm^3)	0,892–0,910
PKa (25°C)	9.25
Solubilité	miscible à l'eau et l'éthanol
Sécurité chimique	 Corrosive Environmental Hazard
Formule chimique	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right] \text{H}-\text{O}^-$

1. Méthode de synthèse des complexes :

a. Définition de Co-précipitation :

La méthode de la Co-précipitation est une méthode de synthèse en phase liquide consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble. La Co-précipitation est un processus rentable et rapide qui peut facilement être mis en œuvre à grande échelle pour des applications industrielles. Il s'agit d'une méthode efficace pour synthétiser des nanomatériaux sans avoir recours à des solvants organiques dangereux.[3]

b. Principe du Co-précipitation :

Les précurseurs se présentent généralement sous la forme de chlorure, de nitrate ou d'acétate. Un solvant tel que l'eau distillée, l'éthanol, le cyclohexane ou le N,N-diméthylformaldéhyde dissout les précurseurs pour former une solution. Sous agitation constante, un agent précipitant est lentement ajouté goutte à goutte, ce qui provoque la précipitation du composé souhaité. Le précipité est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau. Le précipité est ensuite séché dans une étuve.[4]

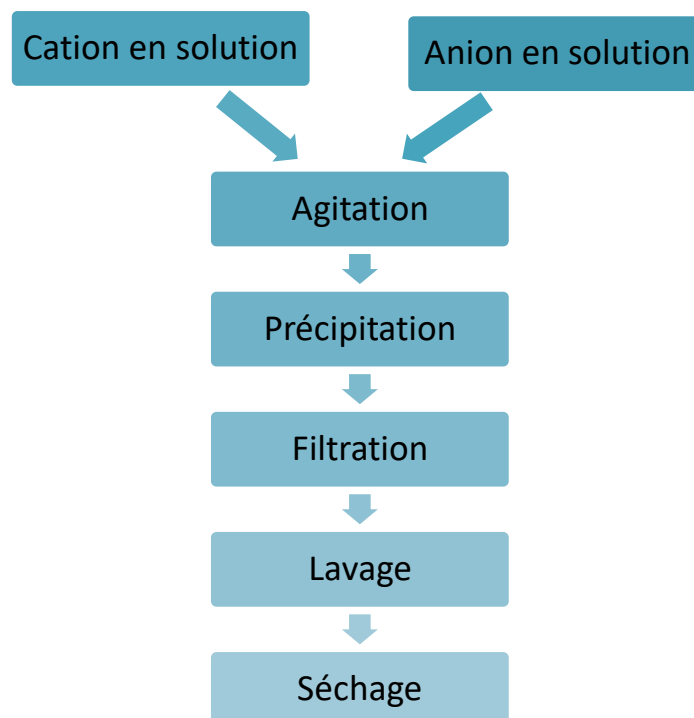


Figure II-3. Diagramme des étapes de la Co-précipitation.[5]

2. Mode opératoire :

Les échantillons ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation. Avec la méthode de synthèse du Ce(AA)phen, par exemple, 15ml d'acide acrylique dans de l'éthanol (1.5mol/L) a été ajouté goutte à goutte à la solution agitée de 30mL de chlorure de cérium dans de l'éthanol (0,25 mol/L), puis le pH du mélange a été ajusté à 6-7 à l'aide d'hydroxyde d'ammonium. Le mélange a été agité pendant 30 minutes, puis 15ml de solution de phénanthroline monohydratée dans l'éthanol (0,1 mol/L) a été ajoutée goutte à goutte.

La solution résultante a été agitée à température ambiante pendant 3 heures et a reposé toute la nuit. Le précipité a été filtré et lavé avec de l'éthanol 3 fois, et enfin séché à 80°C, pour obtenir du Ce(AA)phen. La méthode de préparation de Ce(AS)phen est la même avec une concentration d'acide différente (AS : 0.375 mol/L).

3. Méthodes d'analyses et instruments :

Les spectres FT-IR des deux complexes $Ce_x(AS)_yPhen_z$ et $Ce_x(AA)_yPhen_z$ ainsi que du chlorure de cérium ont été effectués dans la région 400-4000 cm^{-1} par Shimadzu 8300 avec des plaques de KBr. Les spectres d'absorption des complexes ont été effectués par Shimadzu UV-2401 PC dans du DMSO à température ambiante.

Références:

[1] Zhang, J., L. Zhang, et al. (2013). "Influence of Different Carboxylic Acid Ligands on Luminescent Properties of $\text{Eu}(\text{Lc})_3$ phen (Lc = MAA, AA, BA, SA) Complexes." Journal of Nanomaterials : 768535.

[2] Bian, Z. and C. Huang (2008). Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications: 391-420.

[3] Vinayak V. Pathak , Ashita Rai , Sudhish K. Shukla , Saloni Jangra , Shiksha Tiwari, Functionalized Nanomaterials Based Devices for Environmental Applications, 11 - Prospects of iron oxide nanomaterial for remediation of wastewater.

[4] Nanomaterials for Green Energy, 2018, Govind B. Nair 1, Vijay B. Pawade 2, Sanjay J. Dhoble 1 ; Chapter 13 - White Light-Emitting Novel Nanophosphors for LED Applications.

[5] Srivastava, A. and A. Katiyar (2022). 10 - Zinc oxide nanostructures. Ceramic Science and Engineering. K. P. Misra and R. D. K. Misra, Elsevier: 235-262.

Chapitre III :
Résultats et discussion

1. Introduction:

Les produits obtenus après séchage sont des solides sous forme de poudre de couleur jaunâtre comme indiqué dans les photos. Ce chapitre montre les spectres FT-IR et UV et discute leurs interprétations pour la caractérisation des complexes.

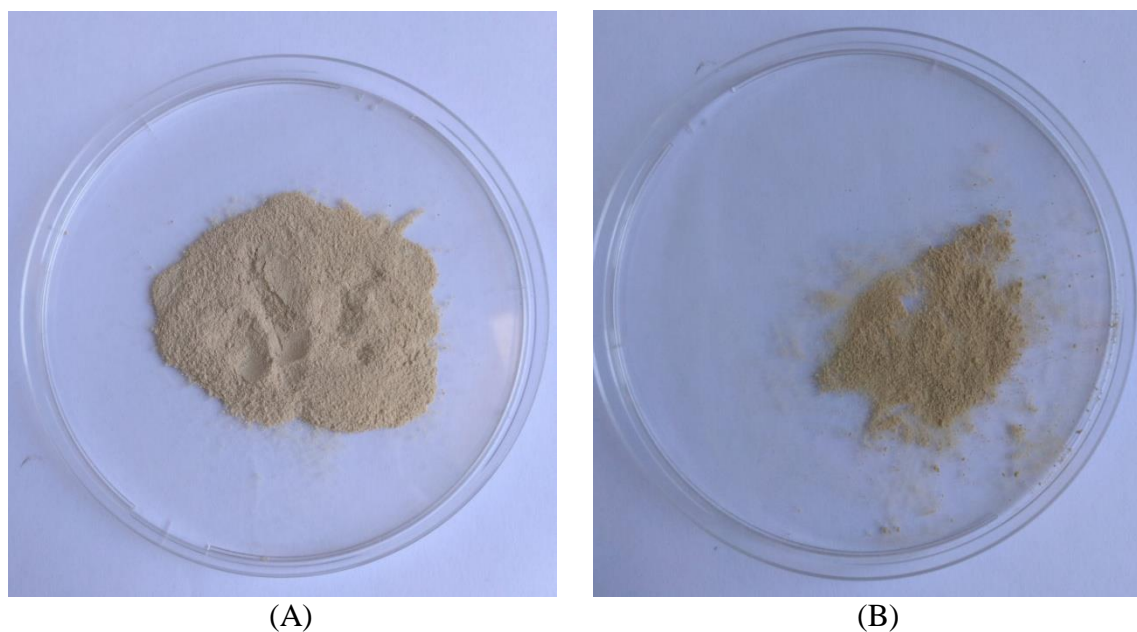


Figure III-1: les deux complexes en formes solide ou (A): $Ce_x(AS)_yPhen_z$ et (B): $Ce_x(AA)_yPhen_z$

- les produits sont un peu soluble dans le DMSO et totalement soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique.
- selon des résultats des complexes des lanthanides avec les acides carboxyliques et le 1,10-phénanthroline [1], la structure de notre produit est prévue d'être semblable à celle-ci :

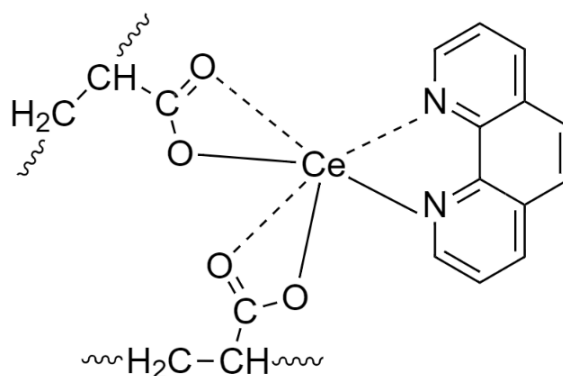


Figure III-2. Structure prévue des complexes (A) et (B).

1. Interprétation des spectres FT-IR :

La figure III-1 présente les spectres FT-IR du chlorure de cérium et des deux complexes. Les déplacements des fonctions sont indiqués dans le tableau III-1. Il est important de noter que les indices x , y et z ne sont pas nécessairement les mêmes dans les deux complexes.

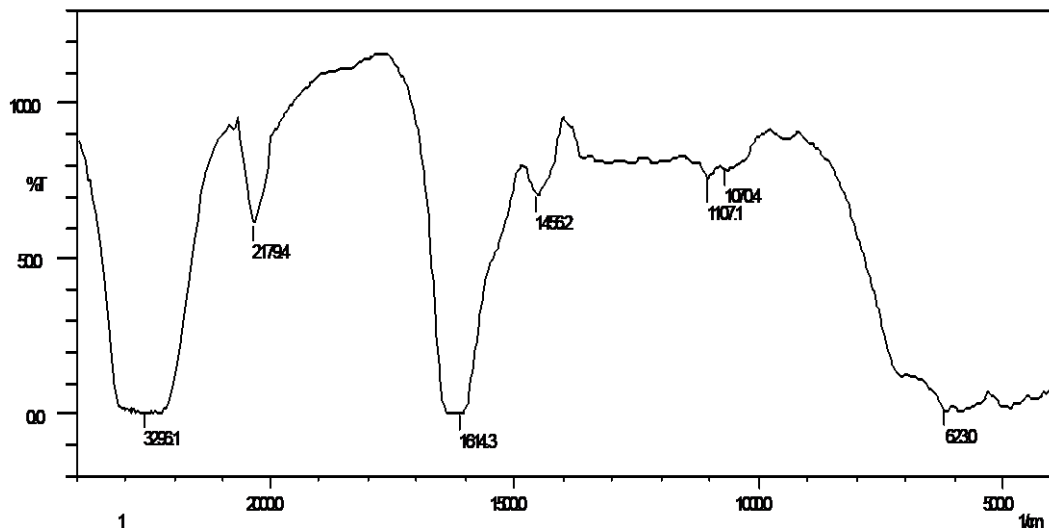


Figure III-3. Spectre IR de chlorure de Cérium.

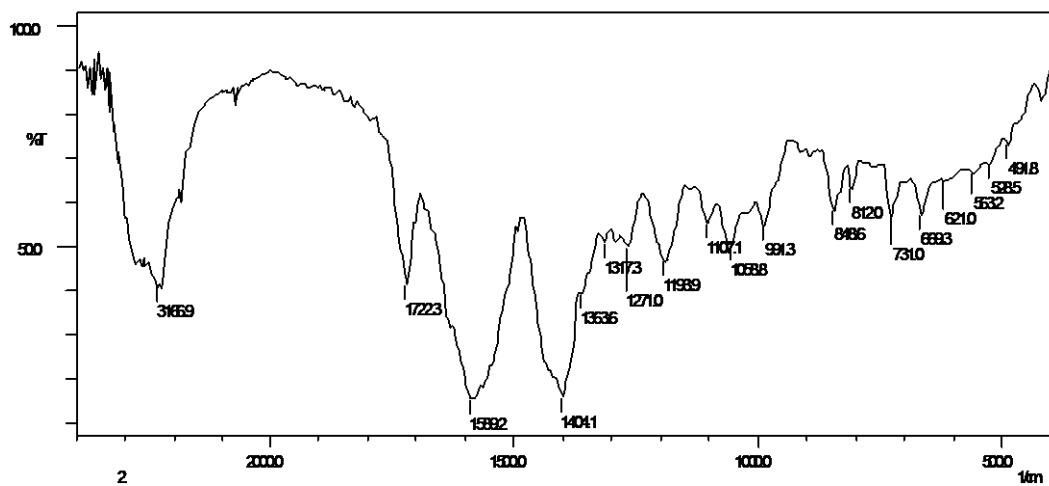


Figure III-4. Spectre IR de $Ce_x(AA)_yPhen_z$ (B).

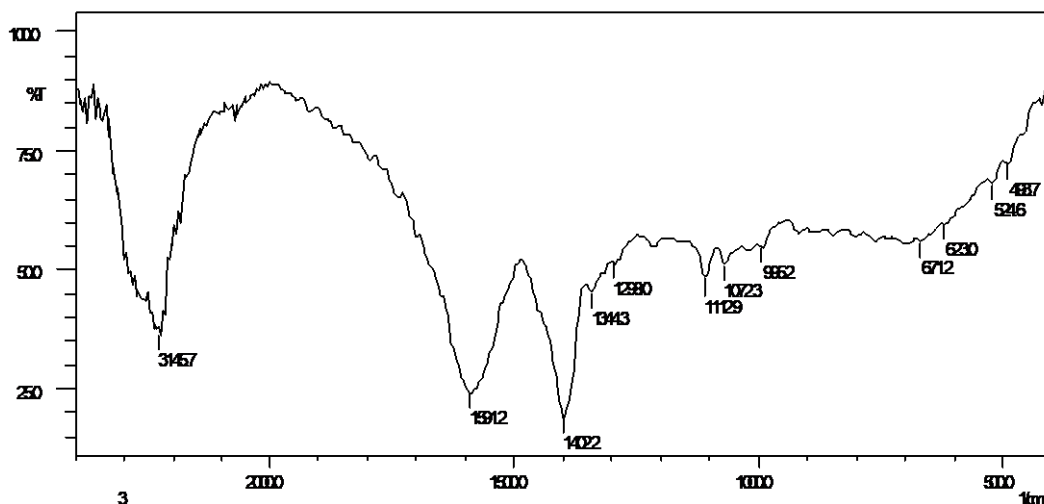


Figure III-5. Spectre IR de $Ce_x(AS)_yPhen_z$ (A).

Le spectre de $CeCl_3$ montre une bande d'absorption forte et large vers 3296 cm^{-1} due à la présence de l'absorption vibratoire de l'eau ainsi que le pic à 1614 cm^{-1} indiquant la présence du groupe hydroxyle associé au mode de déformation de la molécule d'eau absorbée par le chlorure de cérium.[2] Le pic à 623 cm^{-1} indique la présence de l'étirement Ce-O.[3] Alors que les bandes à 2179 , 1456 cm^{-1} sont généralement attribués aux vibrations $\nu_{C\equiv N}$ et ν_{C-H} ce qui signifie que le chlorure de cérium n'était pas pure.

Tableau III-1. Bandes FT-IR caractéristiques (cm^{-1}) du $CeCl_3$ et les deux complexes.

composés	ν_{O-H}	ν_{COO^-}	ν_{Ce-OH}	ν_{C-H}	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C=O}$	ν_{Ce-N}	ν_{Ce-O}
$CeCl_3$	3296	-	1614	1456	2179	-	-	623
$Ce_x(AA)_yPhen_z$	3166	1404,1589	-	-	-	1722	491	669
$Ce_x(AS)_yPhen_z$	3145	1402,1591	-	-	-	-	493	671

Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates (ν_{COO^-}) sont comprises 1400 et 1405 cm^{-1} et entre 1589 et 1592 cm^{-1} dans (A) et (B) pour les élongations symétrique et asymétriques respectivement, [4] ce qui indique que les groupes carbonyles ont été coordonnés avec l'ion cérium.[5] Dans le cas de l'acide acrylique, nous pouvons voir une bande à 1722 cm^{-1} du groupe carbonyle ($\nu_{C=O}$), ce qui peut indiquer que quelques groupements carbonyle n'ont pas participé à la complexation.

Les bandes de 1,10-Phénanthroline apparaissent comme des bandes de déformation aromatique (ν_{C-H}) entre $700-900\text{ cm}^{-1}$. Toutes ces bandes sont beaucoup plus faibles en (B) qu'en (A).

1. Interprétation des spectres d'absorption UV:

Le spectre du chlorure de cérium correspond aux résultats trouvés précédemment [6] avec deux bandes principales à 311 et 253 nm.

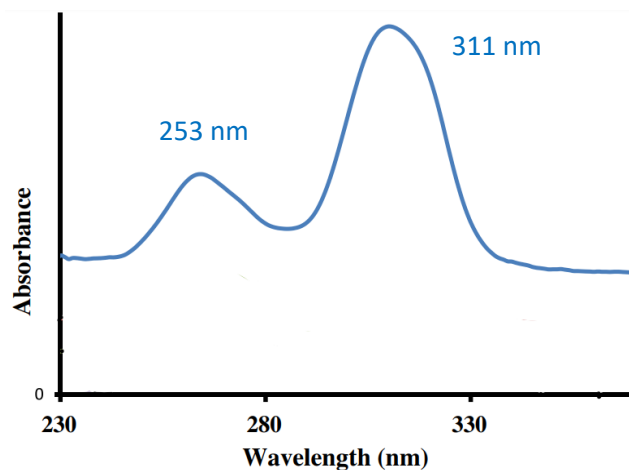


Figure III-6 : Spectre d'absorption UV du $CeCl_3$ dans le KBr.

Les spectres d'absorption des deux complexes montrent une bande intense à 266nm dans (B) et 265nm dans (A) qui est attribuée à l'absorption de la 1,10-Phénanthroline.[7]

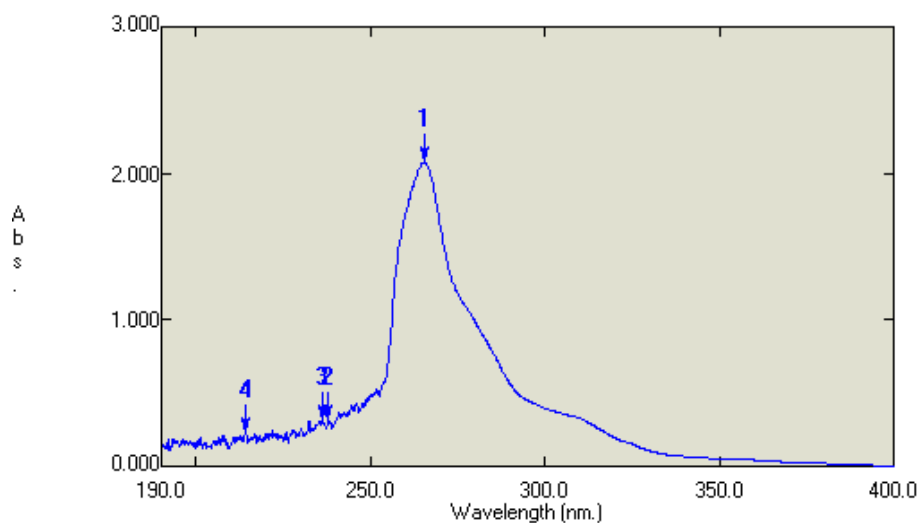


Figure III-7. Spectre UV de $Ce_x(AS)_yPhen_z$ dans le KBr (A).

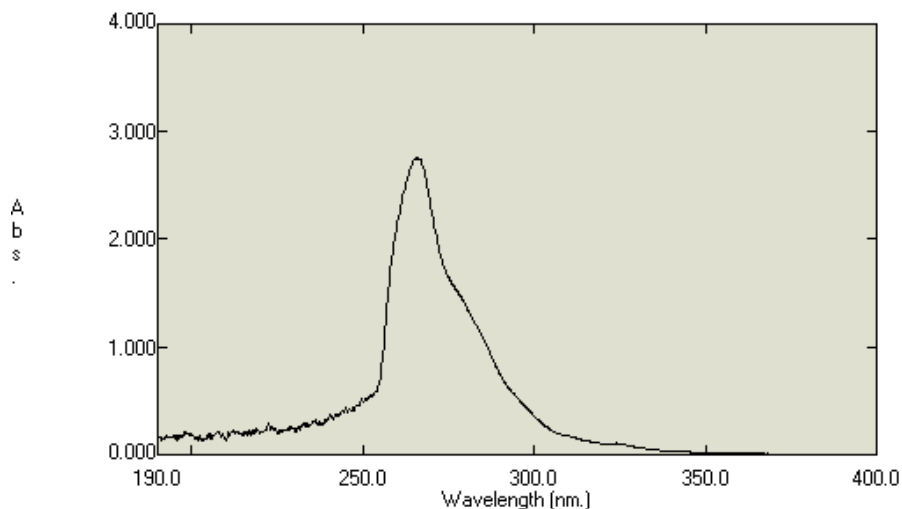


Figure III-8. Spectre UV de $Ce_x(AA)_yPhen_z$ dans le KBr (B).

Le cérium (III) présente généralement une bande d'absorption à 200-300 nm (selon le milieu) en raison de sa transition atomique $\pi \rightarrow \pi^*$. [8,9,10] Comme indiqué dans la littérature, cette transition conduit à sa luminescence à 355-370 nm et 420-450 nm avec la transition $5d \rightarrow 4f$. [11] Comme l'absorption des terres rares est faible, elle est masquée par l'absorption du ligand. [12] Dans le cas de (A) on peut voir une absorption faible à environ 310nm juste avant la bande intense alors que le composé (B) montre une bande à 323nm.

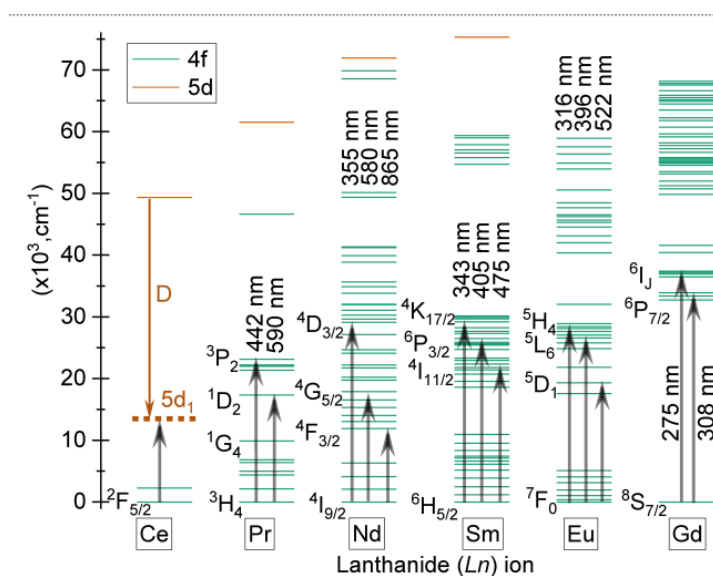


Figure III-9 : Diagramme des niveaux d'énergie des terres rares (dans le vide). [8]

Références :

- [1] Xu, Q., J. Tang, et al. (2013). "Eu³⁺-induced aggregates of diblock copolymers and their photoluminescent property." Journal of Colloid and Interface Science 394: 630-638.
- [2] Lucas et al., 2004.
- [3] Sriramula, V. and K. Reddy (2017). "Rare Earth Nitrate Complexes with an ONO Schiff Base Ligand: Spectral, Thermal, Luminescence and Biological Studies." Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 36: 101-109.
- [4] ANANA, Hayet (2020). Composés à base de lanthanides: élaboration, caractérisation structurale et propriétés.
- [5] Yu, L. and H. Liu (2010). "The Progress of Photoluminescent Properties of Rare-Earth-Ions-Doped Phosphate One-Dimensional Nanocrystals." Journal of Nanomaterials 2010: 461309.
- [6] Forcha, D., K. J. Brown, et al. (2013). "Luminescence, absorption, and Stern–Volmer studies of cerium chloride and nitrate compounds in acidic and neutral aqueous, and non-aqueous solutions." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 103: 90-95.
- [7] Santos, J., D. Viégas, et al. (2019). "Reduced Graphene Oxide-Supported Nickel(II)-Bis(1,10-Phenanthroline) Complex as a Highly Active Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction." Electrocatalysis 10: 1-13.
- [8] Sharma, S., T. Behm, et al. (2020). "Library of UV-Visible Absorption Spectra of Rare Earth Orthophosphates, LnPO₄ (Ln = La–Lu, except Pm)." Crystals 10: 593.
- [9] H. L. Greenhausi, A, M. Feibush, and Louis Gorden. Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Cerium(III) VOL. 29, NO. 10, OCTOBER 1957.
- [10] Vidya Sagar Babu, S. and K. H. Reddy (2017). "Rare Earth Nitrate Complexes with an ONO Schiff Base Ligand: Spectral, Thermal, Luminescence and Biological Studies." Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 36(4): 101-109.
- [11] N.G. Kobylinska, Oksana.A. Dudarko, I.V. Melnyk, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, Luminescence performance of Cerium(III) ions incorporated into organofunctional mesoporous silica, Microporous and Mesoporous Materials (2020).
- [12] Zhang, J., L. Zhang, et al. (2013). "Influence of Different Carboxylic Acid Ligands on Luminescent Properties of Eu(Lc)₃phen (Lc = MAA, AA, BA, SA) Complexes." Journal of Nanomaterials: 768535.

Conclusion:

Nous avons synthétisé deux complexes à base de cérium, le 1,10-phénanthroline et deux acides carboxyliques différents : $Ce_x(AA)_yPhen_z$ et $Ce_x(AA)_yPhen_z$. Les indices x, y et z indiquent que les formules exactes des produits sont inconnues à cause de l'absence des analyses nécessaires.

- A partir des résultats obtenus à partir des spectres UV, l'absorption des complexes est largement due à l'absorption des ligands.
- Les bandes des fonctions carboxylates dans les spectres FT-IR prouvent que la complexation a réussi mais n'était pas totale dans le cas du complexe à base de l'acide acrylique.
- par rapport aux résultats précédents, le cérium présente deux bandes de luminescence à 355-370 nm et 420-450 nm qui sont attribuées à sa transition $5d \rightarrow 4f$. Dans une étude réalisée sur des complexes d'Europium, le changement d'acides carboxyliques modifie l'intensité de la luminescence sans changer la position des pics d'émission.

Le cérium est le plus abondant dans la série des lanthanides tout en ayant la luminescence la plus intense, donc les complexes de cérium sont parfaits comme des composés luminescents.