

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de Master

Présenté par :

- OUALI Tayeb
- DRISSI Sara

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Complexes de lanthanides : de la chimie à la luminescence

Soutenu le : 25/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Ait Braham Leila	Chimie	Président
Mme Touati Djahia	Chimie	Examineur
Mme BELAID Sabrina	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

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

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

*Nous remercions Mme **Ait Braham Leila**, pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous remercions aussi Mme **Touati Djahia**, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous vifs remerciements à Mr **Hamdi Messaoud**, pour son aide si précieuse dans la réalisation de ce travail.*

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

Ouali Tayeb

Dédicaces

Je dédie ce travail :

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

A mes frères et mes sœurs

Toute ma famille

Tous mes amis

*Ma promotrice Mme **Belaide Sabrina***

Et tous ceux qui me connaissent

Ouali Tayeb

Liste des abréviations et symboles

ppm : Partie par million.

Tb : Terbium.

M : Métal.

L : Ligand.

S : Soufre.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

Cl : Chlore.

Br: Brome.

I: Iode.

Ln : Lanthanide.

Y : Yttrium

Er : Erbium

Tb : Terbium.

NC :Nombres de coordination.

Xe : Xénon.

n : Nombre entier.

^c : Les calculs tiennent compte des effets du mélange de l'état fondamental avec des termes de plus haute énergie.

exp : Expérimental.

calc : Calculé.

μ : Moment magnétique.

Nbre : Nombre.

UV : Ultraviolet.

VIS : Visible.

RX : Rayons X.

IR : Infra-rouge.

⁰C : Celsius.

eV : électronvolt.

Å : ångström.

A.TE.E : Absorption – Transfert d'énergie – Emission.

A : Absorption.

¹S : états excitésingulets.

¹T : état excité triplet.

TE : Transfert d'énergie.

E : émission.

CIS : Croissement inter-système.

R : Distance.

R₀ : Distance deFörster.

e : Exponentielle.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

IRM : Imagerie par résonance magnétique.

Yb (TFC)₃ : Ytterbium tris[3-(trifluorométhylhydroxyméthylène)-(+)-camphorate].

CDCl₃ : Trichloro(deutério)méthane.

Liste des figures

Figure 01 : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$	3
Figure 02 : complexe (tétraamminecuivre(II))	5
Figure 03 : complexes monométallique $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$	5
Figure 04 : complexes bimétallique	6
Figure 05 : complexes tri-métallique	6
Figure 06 : complexe agrégat	6
Figure 07 : ligands bidentés (Ethylène diamine)	7
Figure 08 : ligands poly-dentés	8
Figure 09 : complexes avec unligand chélatant	8
Figure 10 : ligand pontant	9
Figure 11 : isométrie géométrique	14
Figure 12 : isométrie optique	15
Figure 13 : complexes chélatés	18
Figure 14 : complexes de platine	19
Figure 15 : classification périodique des éléments chimiques.	22
Figure 16 : conversion de l'énergie d'excitation dans les solides	28
Figure 17 : diagramme d'énergie partiel de l'ion Eu^{3+}	29
Figure 18 : diagramme d'énergie des ions lanthanides en solution aqueuse	30
Figure 19 : spectre d'émission de quelques lanthanides	31
Figure 20 : principe de l'effet d'antenne (A.TE.E.)	32
Figure 21 : représentation schématique des mécanismes de Dexter et de Förster	33
Figure 22 : facteurs influençant la luminescence des ions $\text{Ln}(\text{III})$ photosensibilisés par un chromophore	35
Figure 23 : exemples de ligands acycliques	37
Figure 24 : exemple d'un ligand de type cryptant	38
Figure 25 : exemple de ligand macrocyclique	38

Liste des tableaux

Tableau 01 : la nomenclature des complexes de Werner	4
Tableau 02 : les préfixes pour les ligands	10
Tableau 03 : le nom des ligands.....	10
Tableau 04 : quelques noms de complexes	11
Tableau 05 : abondance des lanthanides.	23
Tableau 06 : abondance typique des lanthanides dans les minerais	24
Tableau 07 : rayons ioniques des ions Ln^{3+} en fonction du nombre de coordination.	25
Tableau 08 : configuration électronique des lanthanides	25
Tableau 09 : propriétés magnétique (à 300 K) de certains composés des lanthanides	27

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I

Les complexes

I.1 Historique : 3

I.2 Complexes de Werner : 3

I.3 Définition : 5

I.4 Formation d'un complexe : 5

I.5 Type de liaisons : 5

I.6 Types de complexes: 5

I.7 Ligands : 7

I.8 Nomenclature des complexes : 9

I.9 La formule : 11

I.10 La solvatation : 11

I.11 La géométrie : 12

I.12 Les isoméries 14

I.13 La réactivité des complexes : 16

I.14 Réactions des complexes : 16

I.15 Stabilité des complexes : 17

I.16 Les différentes applications des complexes de coordination : 19

Chapitre II

Les ions lanthanides et la luminescence

II.1 Les lanthanides 22

II.1.1 Généralités 22

II.1.2 Abondance des lanthanides	23
II.1.3 Minerais de lanthanide.....	23
II.1.4 Propriétés fondamentales.....	25
II.1.4.1 Le nombre de coordination et le rayon ionique	25
II.1.4.2 Structure électronique.....	25
II.1.4.3 Degré d'oxydation	26
II.1.4.4 Chimie de coordination des lanthanides.....	26
II.1.5 Propriétés magnétiques.....	26
II.2 Luminescence des Terres rares	27
II.2.1 Définition de la luminescence	27
II.2.2 Origine des propriétés spectroscopiques des lanthanides.....	28
II.2.3 Effet d'antenne	31
II.2.3.1 Principe de l'effet d'antenne	31
II.2.3.2 Les mécanismes de transfert	32
II.2.3.3 Rendement quantique	34
II.2.3.4 temps de vie de luminescence	34
II.2.3.4 Processus de désactivation non radiative	34
II.2.3.4.1 Quenching de la luminescence.....	35
II.2.3.4.2 Etat LMCT	36
II.2.3.4.3 Transfert d'énergie en retour.....	36
II.2.4 Chromophores organiques aux complexes de lanthanides (III).....	36
II.2.4.1 Les ligands acycliques d'ions lanthanides.....	37
II.2.4.2 Les ligands cryptants des ions lanthanides.....	37
II.2.4.3 Les ligands macrocycliques d'ion lanthanides	38
II.2.5 Utilisation des complexes de lanthanides en bioanalyse.....	39
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	43

Introduction générale

Introduction générale

Les complexes de coordination sont considérés comme des matériaux hybrides "organique-inorganique", ils font l'objet d'un intérêt sans cesse croissant car ils permettent d'allier à la fois les propriétés d'un matériau inorganique et celles d'un composé organique. Une étude préalable des interactions entre ces deux matériaux permet de cibler des applications précises pour les complexes obtenus et ouvre ainsi un vaste champ d'investigations pour le chimiste [1][2][3].

Les propriétés luminescentes des lanthanides font l'objet de plusieurs travaux, en effet tous les ions lanthanides excepté le lanthane La(III) ($4f^0$) et le lutécium Lu(III) ($4f^{14}$) sont luminescents. Cette luminescence est due aux transitions électroniques f-f, mais celles-ci étant interdites par la règle de Laporte, l'intensité de la luminescence est faible pour ces ions. Il est possible d'augmenter celle-ci par effet d'antenne, en les associant à des ligands organiques qui ont un fort coefficient d'absorption molaire [4][5][6].

Ce mémoire constitue une contribution pour une meilleure compréhension de ces phénomènes d'optiques, des complexes de lanthanides. Il est composé d'une introduction et d'une conclusion et de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux définitions et aux généralités concernant les complexes de coordination de façon générale : les ligands, la nomenclature des complexes, la solvataion, la géométrie, l'isomérisation, la réactivité des complexes, les réactions des complexes, la stabilité des complexes, et leurs différentes applications.

Le deuxième chapitre décrit la chimie des lanthanides et leurs propriétés luminescentes, le principe de l'effet d'antenne, Les mécanismes de transfert d'énergie, le rendement quantique et le temps de vie de luminescence, ainsi que les processus de désactivation non radiative.

Chapitre I

Généralités sur les complexes de coordination

I.1 Historique :

Alfred Werner (1866-1919) est un chimiste inorganicien suisse, alsacien de naissance, le premier chimiste inorganicien récompensé du prix Nobel de chimie en 1913. Werner est l'un des fondateurs de la chimie de coordination, il fut le premier à proposer une explication logique de la structure des différents isomères des complexes. En 1893, il a découvert que le nombre de groupements fixé sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation, il proposa que les métaux possèdent deux types de valences ;

- La valence primaire qui est la formule de l'ion et qui correspond à son nombre d'oxydation
- La valence secondaire qui correspond aux nombres de groupements liés sur l'ion métallique [7](Figure 1).

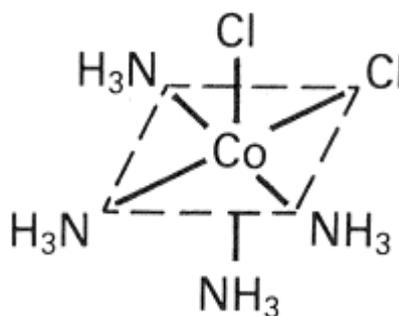


Figure 1: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]^+$.

- La valence primaire : 3
- La valence secondaire : 6

Un autre exemple sur les valences primaires et secondaires du complexe tétrachlorodiaquacuire(II) de sodium $[\text{Cu}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Na}_2$

- La valence primaire : 2
- La valence secondaire : 6

I.2 Les complexes de Werner :

Après l'hypothèse de la valence, Werner avait découvert quatre complexes de chlorure de cobalt (III) avec l'ammoniac nommé selon leur couleur (**Tableau 1**)

Tableau 1 : la nomenclature des complexes de Werner :

Complexe	couleur	Ancien nom
$\text{CoCl}_3,6\text{NH}_3$	jaune	Complexe lutéo
$\text{CoCl}_3,5\text{NH}_3$	Pourpre	Complexe purpuréo
$\text{CoCl}_3,4\text{NH}_3$	Vert	Complexe praséo
$\text{CoCl}_3,4\text{NH}_3$	violet	Complexe violéo

Les deux composés $\text{CoCl}_3,4\text{NH}_3$ ont la même formule empirique (qui s'appuie sur l'expérience et l'observation et non pas sur la théorie) mais ont des propriétés différentes à commencer par la couleur.

De plus il a remarqué que la réactivité des ions chlorure diffère pour ces quatre composés et que si l'on y ajoute du nitrate d'argent on aura des quantités différentes de chlorure d'argent précipité

- (1) $\text{CoCl}_3,6\text{NH}_3 + \text{Ag}^+_{\text{en excès}} \rightarrow 3 \text{AgCl}_{(s)}$
- (2) $\text{CoCl}_3,5\text{NH}_3 + \text{Ag}^+_{\text{en excès}} \rightarrow 2 \text{AgCl}_{(s)}$
- (3) $\text{CoCl}_3,4\text{NH}_3 + \text{Ag}^+_{\text{en excès}} \rightarrow 1 \text{AgCl}_{(s)}$

La réaction (3) se produit pour les deux complexes praséo et violéo. A partir de la relation entre le nombre de molécules d'ammoniac et le nombre d'équivalents de chlorure d'argent Werner, conclut que :

Les composés $\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}$; où $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, dérivent des composés $\text{M}(\text{NH}_3)_6$ par perte d'une molécule d'ammoniac. De ce fait Werner établit l'hypothèse ; que dans cette série de composés, le cobalt possède toujours une coordinence d'ordre 6. Quand le nombre de molécules d'ammoniac est élevé, elles sont remplacées par des ions chlorures se comportant comme s'ils étaient liés au cobalt par des liaisons covalentes non pas comme des ions chlorures libres.

Pour décrire la chimie des complexes du cobalt, on tient compte du degré d'oxydation du métal et aussi de sa coordinence. Werner a donc donné pour ces quatre sels les formules suivantes : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [8].

I.3 Définition :

Un complexe est une association formée à partir d'un ou plusieurs ions métalliques et des ions ou molécules appelées coordinats ou ligands [9]. On les appelle complexes parce qu'ils semblaient défier les règles habituelles de la valence. On utilise le terme composé de coordination pour désigner un complexe neutre ou un composé ionique dont au moins l'un des ions est un complexe [10].

Exemple : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ion tétraamminecuivre(II) dans la (figure 2)

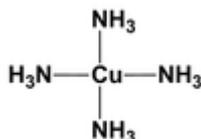


Figure 2 : complexe (tétraamminecuivre(II)).

I.4 Formation d'un complexe :

Lors de la formation d'un complexe on met en jeu une réaction entre un acide de Lewis (c'est une entité chimique possédant un atome qui a une lacune ou une case vacante capable d'accepter un doublet d'électron) et une base de Lewis (c'est une entité chimique dont l'un de ses constituants possède un atome ayant des doublets non liants ou alors des électrons libres) avec la formation d'une liaison forte [8].

La réaction de formation [9] : $\text{M} + \text{L} \leftrightarrow [\text{ML}]$

I.5 Le type de liaisons :

Le type de liaison formée qui existe lors de la formation d'un complexe est une liaison covalente de coordination ou liaison dative [8].

I.6 Types de complexes:

Le classement des complexes se fait par le nombre d'ions métalliques qu'ils comportent:

- **Complexe monométallique :** Dit aussi mononucléaire ; contenant un seul ion central [11] (figure 3)

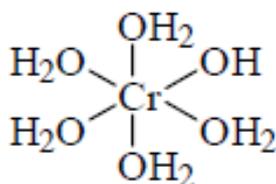


Figure 3 : complexes monométallique $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$.

➤ Complexe bimétallique :

Ce sont des complexes ayant deux ions centraux, on donne l'exemple représenté dans la (figure 4) [11].

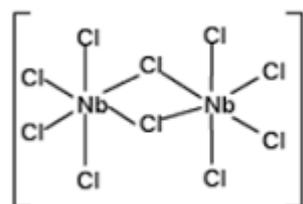


Figure 4 : Complexe bimétallique.

➤ Complexe tri-métallique :

Ce sont des complexes comportant trois ions centraux, un exemple est donné dans la (figure 5) suivante [11].

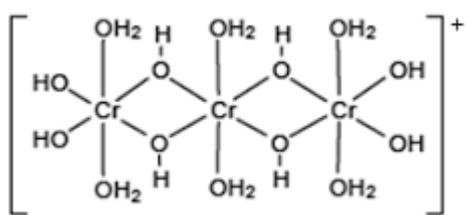


Figure 5 : Complexe tri-métallique.

➤ Complexe polymétallique :

Ce sont des complexes contenant plusieurs atomes centraux, dans ce type de complexes on trouve trois cas de liaisons possibles ; dans le premier cas les atomes métalliques sont liés par des ligands pontant, dans l'autre cas il y a des liaisons directes métal-métal, dans le dernier cas on trouve les deux types de liaisons.

Quand on a une liaison métal-métal on parle de complexe cluster-métallique (agrégat), (figure 6) lorsque c'est une liaison par pont on parle alors de complexe cage [10].

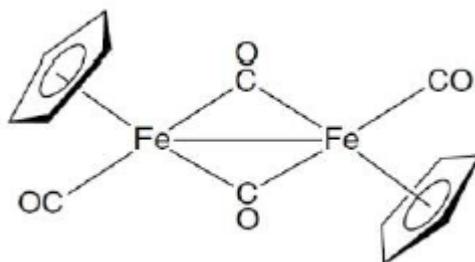


Figure 6 : complexe agrégat

I.7 Les ligands :

➤ Définition d'un ligand :

Un ligand peut être un atome, un ion ou une molécule qui se lie à l'atome central, c'est un composé qui est soit chargé négativement, soit neutre comportant des doublets non-liants[12].

On peut citer les exemples suivants :

- Ligands neutres comme : l'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3)
- Ligands avec une charge négative : les halogénures (Cl^- , F^-), sulfate (SO_4^{2-}).

➤ Classement des ligands :

Les ligands se classent selon le nombre d'atomes donneurs qu'ils contiennent :

❖ Mono-dentés :

Appelés aussi ligands à une seule dent, ce sont des ligands possédant un seul site de fixation à l'atome central [10].

Exemples : H_2O , NH_3 , Cl^- , OH^- , NO , CO

❖ Bidentés :

Ligands à deux dents ou contenant deux atomes donneurs pouvant se lier à l'atome central [10] (**figure 7**).

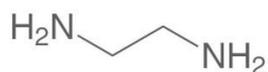


Figure 7 : ligands bidentés (Éthylène diamine).

❖ Poly-dentés :

Dits aussi ligands à plusieurs dents, ils possèdent plusieurs sites de fixation à l'atome central (**figure 8**).

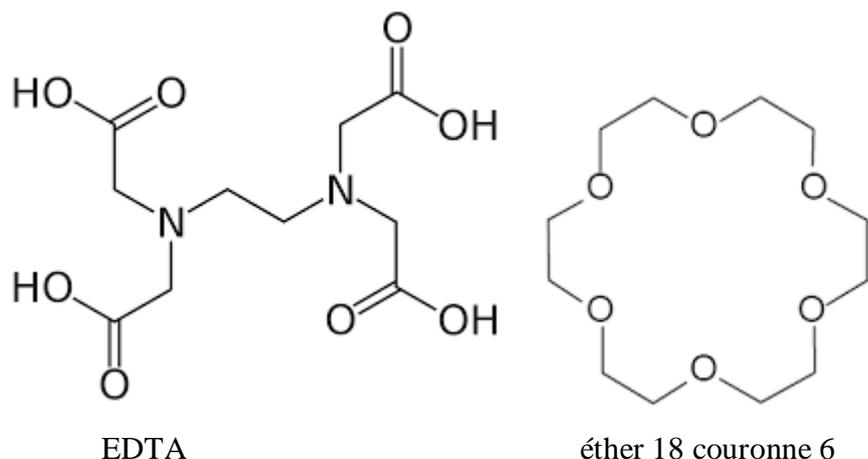


Figure 8 : ligands poly-dentés.

Dans la (**figure 8**) on trouve deux exemples sur les ligands poly-dentés le premier est l'EDTA (éthylènediamminetétraacétique), est le second est l'éther 18 couronne 6 [10].

➤ Autres types de ligands :

❖ Ligand chélatant :

Le mot chélate vient du grec qui signifie pince, les complexes chélatés sont des complexes où le ligand forme un cycle qui comprend l'atome central. Généralement ce sont les ligands poly-dentés qui donnent naissance à un chélate [10][12] (**figure 9**).

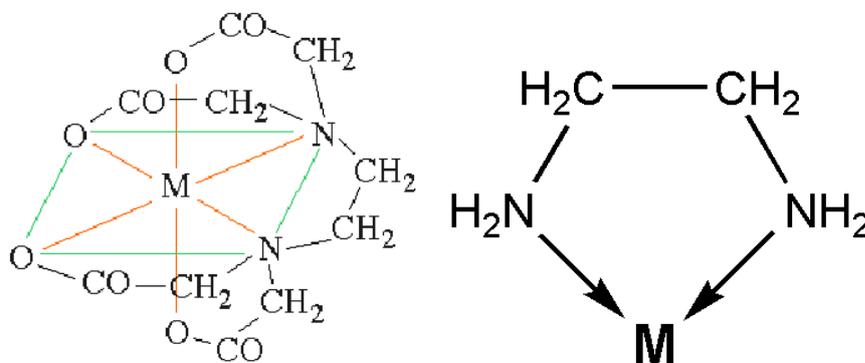


Figure 9 : complexes avec un ligand chélatant.

❖ Ligand pontant :

En se liant à plusieurs cations métalliques le ligand forme un pont [8] (**figure 10**).

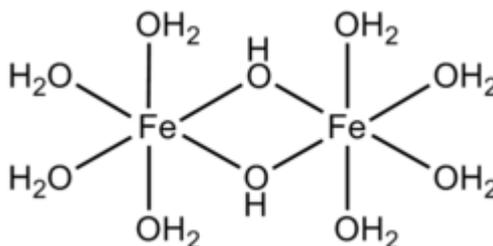


Figure 10 : Ligand pontant.

Quelques ligands formant des ponts les plus rencontrés : OH⁻, S₂²⁻, (CO₃)²⁻, (NH₂)⁻, (PO₃)⁴⁻

❖ Ligand ambidenté:

Un ligand ambidenté est un ligand possédant plusieurs atomes donneurs qui peuvent se lier à l'ion métallique

On cite le ligand thiocyanate (NCS⁻) qui peut se lier à l'atome métallique par l'atome N en donnant le complexe isothiocyanato, ou alors par l'atome S en donnant le complexe thiocyanato [10].

I.8 Nomenclature des complexes :

La nomenclature des complexes est éditée par l'IUPAC

➤ Les ligands :

- On nomme dans l'ordre alphabétique les ligands peu importe leur charge
- Le nombre de ligand est donné par ses préfixes grecs, comme le tableau ci-dessous nous l'indique (**tableau 2**)
- S'il y a des ligands pontant, ils sont indiqués par le préfixe (μ-) qui est placé devant le ligand concerné.

Tableau 2 : les préfixes pour les ligands [13].

préfixe	Signification
mono-	1
di-, bi-	2
tri-	3
tétra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
déca-	10
undéca-	11
dodéca-	12

Le tableau 3 regroupe le nom des ligands les plus usuels :

Tableau 3 : le nom des ligands [13].

Anion	Nom de l'anion	ligand	Nom du ligand
H^-	Hydruure	-H	Hydruro
Cl^-	Chlorure	-Cl	Chloro
O^{2-}	oxid	-O	Oxo
OH^-	hydroxide	-OH	Hydroxo
CN^-	cyanure	-CN	Cyano
SO_4^{2-}	sulfate	-OSO ₃	Sulfato
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfate	-SSO ₃	Thiosulfate
SCN^-	thiocyanate	-SCN	Thiocyanato
SCN^-	thiocyanate	-NCS	Isothiocyanato
NO_2^-	nitrite	-NO ₂	Nitro
NO_2^-	nitrite	-ONO	Nitrito
NH_3	ammino	-NH ₃	ammine
H_2O	aquo	-OH ₂	aqua

➤ **Le complexe:**

- Le nom de l'ion métallique est précédé par des préfixes grecs pour indiquer le nombre des ions centraux s'il y a plus d'un [13].
- On ajoute le suffixe « ate » au métal si le complexe est anionique
- Le nombre d'oxydation du métal est indiqué entre parenthèses pas un chiffre romain.

I.9 La formule :

- La formule d'un complexe est mise entre crochets
- L'ion métallique est placé en premier puis les ligands anioniques ensuite les ligands neutres.

Toute fois on trouve des complexes accompagnés par des contres ions, appelés aussi des sels stabilisants, pour équilibrer la charge du complexe [13].

On donne des formules et nom de certains complexes dans le tableau 4 :

Tableau 4 : quelques noms de complexes

Complexe	Nom du complexe
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	chlorure dehexaaquacuire (II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	chlorure de tertaaminediaquacobalt (III)
$[\text{Co}(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	chlorure de tetraamminedinitratocobalt (III)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{Cl})_4]$	tetrachloroaluminate (III) de sodium
$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	hexacyanocromate (III) de sodium
$[\text{FeI}_2(\text{CO})_4]^+$	l'ion tétracarbonylediodofer (III)
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	sulfate de pentaamminenitrocobalt (III)

I.10 La solvation :

La solvation est la réaction de formation d'un complexe à partir des molécules de solvant, si le solvant est l'eau on parle donc d'une réaction d'hydratation, lorsqu'un ion se trouve en solution sa charge électrique génère un champ électrostatique qui polarise les molécules autour de lui, on distingue deux zones :

➤ La première sphère de coordination :

Dite aussi la sphère de coordination interne, l'ion central chargé positivement est lié avec les ligands anioniques électrostatiquement, il peut aussi se lier par d'autres interactions faibles et avec les molécules du solvant, cette zone est toujours bien caractérisée [10].

➤ La deuxième sphère de coordination :

Ou alors sphère de coordination externe, les molécules du solvant ainsi que les ligands anioniques sont orientées par un champ électrique du cation, mais ils ne sont pas directement liés sur lui, ils peuvent parfois se lier par des liaisons d'hydrogène, cette zone est difficile à caractériser [10]

- Le solvant n'est pas influencé par le cation
- Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution il emporte avec lui ses deux sphères de coordinations.

I.11 La géométrie :

➤ La coordinence d'un complexe :

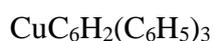
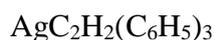
La coordinence dans un complexe est le nombre de ligands liés à l'atome central, la coordinence peut aller jusqu'à 12 selon la richesse structurale ainsi que la diversité chimique des complexes [10]

➤ Les facteurs déterminants la coordinence d'un complexe [10] :

- La taille de l'atome ou l'ion central
- Les interactions stériques entre les ligands
- Les interactions électriques.

➤ La coordinence (1) :

On considère les paires d'ions en phase gazeuse comme étant des exemples de la coordinence (1), peu d'exemples sont connus [8] :



➤ La coordinence (2) :

La géométrie de la coordinence (2) est une géométrie linéaire d'hybridation sp, on peut citer quelques complexes dicoordinés [8] :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$

➤ La coordinence (3):

C'est une coordinence rare, d'hybridation sp^2 , la plupart des composés qui semblent tricoordinés ou de coordinence (3) d'après leur stœchiométrie ne sont en réalité de coordinence plus élevées, on peut citer quelques exemple de coordinence (3) :

- Le perchlorate de tris(triméthylphosphinesulfure) cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{SPM}_3)_3] [\text{ClO}_4]$
- Le cyclo-tris(chloro- μ -triméthylphosphinesulfure) cuivre(I) $[\text{Cu}(\text{SP}(\text{CH}_3)_3\text{Cl})_3]$
- Ce sont des complexes présentant une géométrie d'un triangle équilatéral dont le métal est au centre, ou une géométrie pyramidale [8].

➤ La coordinence (4) :

C'est l'une des coordinences les plus importantes en chimie de coordination, dans ce type de coordinence on trouve deux cas de structures en formes tétraédriques et plans carrés [8].

▪ Les complexes tétraédriques :

D'hybridation sp^3 , sont favorisés par les contraintes stériques et aussi par les gros ligands comme : Cl^- , Br^- , I^- , par des petits ions métalliques. La substitution de ligands est facile, exemple [10] : $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

▪ Les complexes plans carrés :

D'hybridation dsp^2 , ils sont moins favorisés stériquement que les complexes tétraédriques. On donne comme exemple le complexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{Na}_2$ tétracyanonickelate(II) de sodium [8].

➤ La coordinence (5) :

C'est une coordinence aussi rare que celle d'ordre (3).

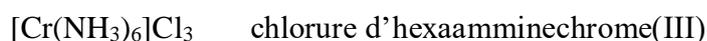
$[\text{Ni}(\text{PNP})\text{X}_2]$ où $\text{PNP}=(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{NRCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ pentacyanonickelate(II)

Les complexes pentacoordinés sont moins courants que les tétras et hexacoordinés, mais ils présentent un intérêt considérable et le nombre de composés de structures connues augmente rapidement, ils adoptent plusieurs géométries bipyramides trigonales normales ou déformées ou pyramidales à base carrée [8].

➤ La coordinence (6) :

D'hybridation d^2sp^3 ou sp^3d^2 , de géométrie octaédrique, c'est la coordinence la plus courante [8]. Exemple le complexe suivant :



➤ La coordinence (8):

La coordinence (8) est favorisée selon deux facteurs ; la taille du cation métallique; le cation devrait être assez gros pour qu'il puisse s'entourer de huit ligands sans encombrement.

Le second facteur est le degré d'oxydation du métal, le plus grand nombre des complexes octacoordinés est rencontré parmi les lanthanides [8].

➤ Les coordinences les plus élevées :

Les coordinences les plus élevées jusqu'à 12 sont rencontrés dans le cas des lanthanides [8].

I.12 Les isoméries

➤ Isométrie géométrique :

Elle est possible dans le cas des complexes de plans carrés ou octaédriques non pas dans les complexes tétraédriques. On utilise le descripteur *cis* si les ligands sont sur le même axe et le descripteur *trans* si les ligands sont dans des positions opposées. Comme la figure suivante nous la montre [14].

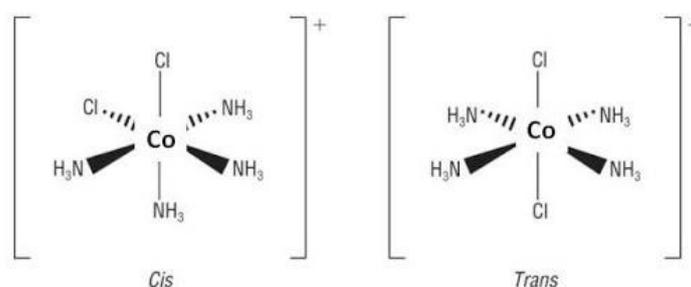


Figure 11 : isométrie géométrique.

➤ Isométrie optique :

Appelée aussi énantiométrie, elle a lieu quand l'image d'une molécule dans un miroir n'est pas superposable avec la molécule originale, ce type d'isométrie a fait l'objet de nombreuses recherches, possible dans le cas des complexes octaédrique [2]. La (figure 12) nous illustre un exemple d'isométrie optique.

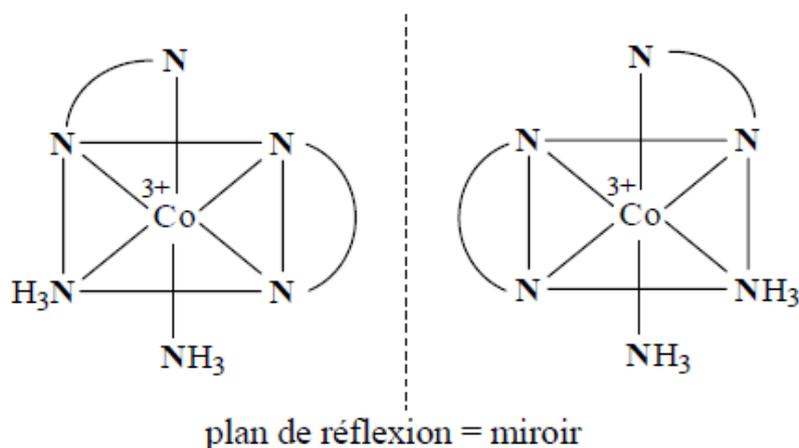


Figure 12 : isomérisation optique.

➤ **Isomérisation de position de coordination :**

C'est une isomérisation qui concerne les complexes di-mériques (bimétalliques), qui diffère par la répartition des ligands.

➤ **Isomérisation d'ionisation :**

Les isomères résultent de la différente distribution des ions entre ceux liés directement au métal et ceux qui sont des contre ions [12].

Exemple :

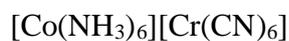
Isomère 1 : $[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$ NO_2^- : contre ion

Isomère 2 : $[\text{PtNO}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ Br^- : contre ion

➤ **Isomérisation de coordination :**

Elle est possible lorsque les anions et les cations d'un sel sont des complexes ; ils présentent une isomérisation due à l'échange de ligands entre le cation et l'anion [8].

- Isomère (1) : hexacyanochromate(III) d'hexaammincobalt(III)



- Isomère (2) : hexacyanocobaltate(III) d'hexaaminechrome(III)



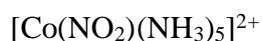
➤ **Isomérisation de solvation :**

C'est une isomérisation particulière de l'échange de ligands, mettant en jeu des molécules neutres du solvant [8].

On peut citer l'exemple : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$

➤ Isomérisation d'enchaînement :

Elle est rencontrée dans les complexes contenant des ligands ambidentés, c'est une isomérisation où un même ligand peut se fixer à l'atome central par de différents atomes [10].



- L'isomère (1) est de couleur rouge due à la liaison nitrito Co-O
- L'isomère (2) est de couleur jaune due à la liaison nitro Co-N (se forme à partir de la forme rouge instable)

➤ Isomérisation de ligands :

La plupart des ligands sont des composés organiques pouvant être des isomères, si deux ligands sont isomères, les complexes qu'ils forment avec le même ion métallique seront des isomères [8].

1,2-diaminopropane(propylènediamine)

1,3-diaminopropane(triméthylènediamine)

I.13 La réactivité des complexes :

Pour pouvoir étudier la réactivité des complexes Taube divise les complexes en deux types ; les complexes labiles et inertes [15].

➤ Les complexes labiles :

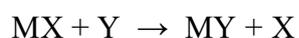
Un complexe est dit labile s'il réagit rapidement et facilement, en d'autre terme sa réaction de substitution de ligands est facile et se fait à une fréquence élevée [16][1].

➤ Complexes inertes :

Un complexe est dit inerte si sa réaction de substitution de ligands est soit lente à étudier ou alors difficile [16][1].

I.14 Réactions des complexes :

La formation d'un complexe avec un autre ligand est une réaction de substitution, c'est une réaction au cours de laquelle un ligand déjà présent est substitué par un nouveau ligand. Le groupe arrivant est appelé groupe partant de symbole X et le groupe substitué est appelé groupe entrant de symbole Y. Cette réaction de substitution est une réaction de déplacement de Lewis [10].

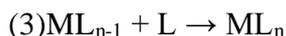


I.15 Stabilité des complexes :

➤ Equilibre de coordination :

❖ Stabilité des complexes en solution :

Le mécanisme général de formation de complexe ML_n



Les constantes successives de formations qui correspondent aux réactions sont

$$(1) K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

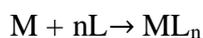
$$(2) K_f = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} = K_2$$

$$(3) K_f = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} = K_n$$

Ces constantes sont prises en compte lors de la recherche pour comprendre les différentes relations entre la structure et la réactivité.

Ces équilibres de formation sont des équilibres successifs, ils leur correspondent des constantes de formation successives (k_i)

On considère l'équilibre global de formation :



De constante globale de formation (β_n) : $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

La constante globale de formation est le produit des constantes de formation partielles :

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

Parfois nous avons besoin de la constante de dissociation (K_d) qui est l'inverse de (K_f), la constante de dissociation est considérée comme étant la constante d'instabilité

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

Ces constantes sont mesurées expérimentalement par des méthodes analytiques (potentiométrie, spectroscopie) associées à des logiciels de calculs, ces méthodes nous permettent de déterminer les courbes de répartition des espèces [1].

➤ Aspect thermodynamique :

$$\Delta G = -RT \ln(K)$$

Où :

- K : constante d'équilibre

- R : constante des gaz parfaits
- T : la température.

Pour qu'un complexe donné soit stable, il faut que : $K > 1 \rightarrow \Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La formation d'un complexe est favorisée si :

Soit $\Delta H \ll 0$

Soit $\Delta S \gg 0$

- $\Delta H \ll 0$: si la liaison métal-ligand est plus stable que la liaison métal-solvant, dans ce cas on parle de stabilisation enthalpique.
- $\Delta S \gg 0$: si la formation de la liaison métal-ligand génère beaucoup de désordre moléculaire, alors on parle de stabilisation entropique [1].

➤ Effet chélate :

Un effet chélate est une stabilité des complexes due à la présence d'un cycle chélate, c'est un effet entropique commun à tous les systèmes chélatés, mais parfois il arrive qu'une stabilisation supplémentaire résulte de variations d'enthalpie [8]. L'effet chélate est relié principalement aux différences d'entropie de réaction entre les complexes chélatés et les complexes non chélatés en solution diluée. Il a une grande importance pratique. Exemple :

Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, l'ion central Co^{3+} est entouré par six atomes d'azote de six molécules d'ammoniac et $K_s=10^{36}$, le complexe $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, où l'ion métallique Co^{3+} est entouré par six atomes d'azote de trois molécules de ligand et forme trois cycles chélatés [1]. (Figure 13).

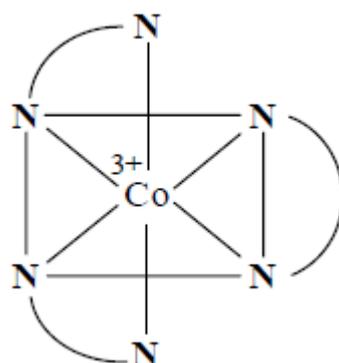


Figure 13 : complexes chélatés.

➤ Effet macrocycle :

Ce sont des espèces particulières des ligands poly-dentés où les atomes du ligand sont maintenus dans un grand cycle qui encercle l'atome métallique.

On donne l'exemple des polyéthers où les atomes d'oxygène sont séparés par des groupements méthylène, ils sont presque tous dans le même plan autour de l'atome central, le reste de la molécule est disposé comme une couronne. Tous les atomes d'oxygène sont orientés vers l'intérieur en direction du cation métallique, ces macrocycles ont la propriété de former des complexes stables avec les métaux alcalins [8].

I.16 Les différentes applications des complexes de coordination :

Les complexes de coordination sont utilisés dans divers domaines, on cite certains domaines :

➤ En médecine :

En thérapie anti-tumorale (anti-cancer) [17]. Le cisplatine ou le cis-diamminedichloroplatine(II) est le premier complexe de platine à avoir été utilisé en chimiothérapie, il présente un domaine d'activité très vaste, mais avec une certaine toxicité pour l'organisme qui limite son utilisation. Par la suite d'autre type de complexes de platine ont été testé comme le carboplatine, l'oxaliplatine et le nédaplatine, ils sont très utilisés en thérapeutique.

Dans la figure 12 : on trouve les structures du ; cis-platine, carboplatine, l'oxaliplatine et le nédaplatine

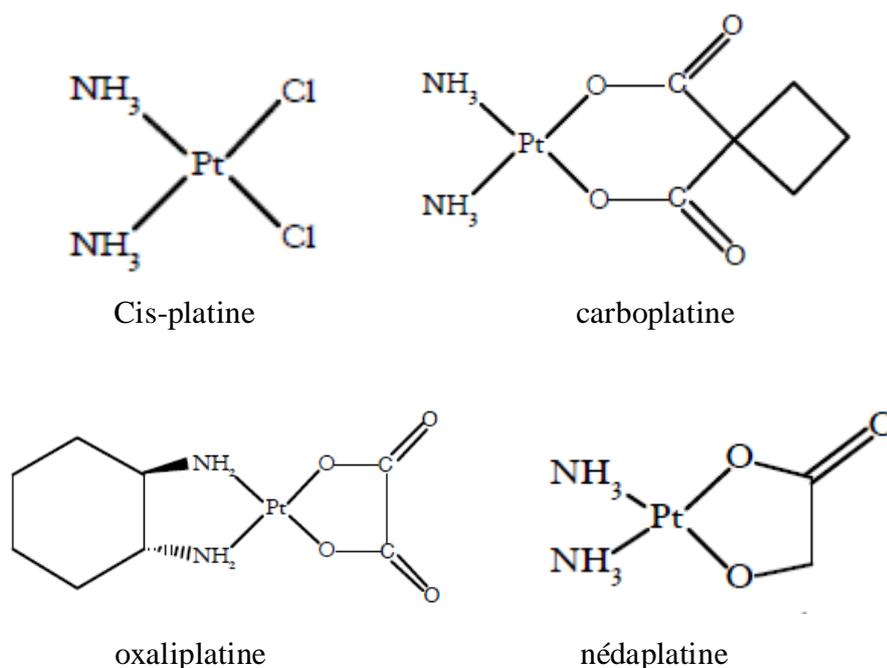


Figure 14 : complexes de platine.

On peut traiter aussi l'empoisonnement par ingestion de plomb ou autre métaux lourds, qu'on appelle le saturnisme, qui est l'intoxication au plomb qui résulte d'une contamination de l'organisme par voie digestive (ingestion) que l'on peut traiter par l'utilisation du complexe Ca-EDTA²⁺.

➤ **En chimie analytique :**

- Formation de complexe coloré, on suit la variation de densité optique à la longueur d'onde d'absorption $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$
- Masquage de cation ; $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion ferricyanure, Fe^{3+} , est masqué vis-à-vis des ions thiocyanates.
- Réaction de complexation ; utilisation d'agents chélatants (EDTA) pour doser les cations en solution.

➤ **En métallurgie :**

- Précipitation d'une espèce et le maintien d'une autre en solution.

➤ **En photographie :**

- L'image latente résultant de l'exposition est révélée par un réducteur (hydroquinone) ; $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}^0$ (noircissement)
- L'excès d'halogénure d'argent (non exposé et non révélés) est éliminé par complexation (complexe soluble) c'est la fixation :



Chapitre II

Les ions lanthanides et la luminescence

II.1 Les lanthanides

II.1.1 Généralités

Les lanthanides (Ln) forment une série de quinze éléments auxquels s'ajoutent le Scandium et l'Yttrium, puisqu'ils présentent des propriétés chimiques voisines. L'ensemble de ses 17 éléments constituent ainsi la famille dite des « terres rares ».

Chaque lanthanide occupe une place particulière au sein de la classification périodique de Mendeleïev (**figure 15**). Les Lanthanides ont été principalement découverts au 19^{ème} siècle. Ils ont été classés en famille à partir de 1940 grâce aux travaux de Seaborg [18].

Le terme de « terres rares » fait référence à la faible concentration de ces espèces dans les minerais. Cependant, ce qualificatif s'avère faux si l'on considère l'abondance sur terre de ces éléments, le thulium et le lutécium sont les lanthanides les moins abondants sur terre existent à une concentration supérieure à celle du Bismuth et de l'Argent [19].

Les premiers minerais furent découvertes en Suède par Cronstedt, en 1752, puis isolés par Gadolin (Suède, 1794) sous la forme d'un mélange d'oxydes appelé Ytterbia. Ce n'est qu'en 1842 que trois lanthanides (Y, Er, Tb) furent isolés de ce mélange [19].

1																	18	
2	H																	He
3	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
4	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
5	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
7	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
8	Fr	Ra																

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
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	Lw

Figure 15 : Classification périodique des éléments chimiques

II.1.2 Abondance des lanthanides

Le tableau 05 présente l'abondance des lanthanides dans la croûte terrestre et dans le système solaire dans son ensemble. (Bien que n'étant pas dans les mêmes unités, les valeurs de chaque liste sont cohérentes en interne.) Deux modèles se dégagent de ces données. Premièrement, les lanthanides plus légers sont plus abondants que les plus lourds; deuxièmement, que les éléments de numéro atomique pair sont plus abondants que ceux de numéro atomique impair.

Tableau05 : Abondance des lanthanides [19].

Lanthanides	croûte terrestre (ppm)	système solaire (par rapport à 10^7 atomes de Si)
La	35	4.5
Ce	66	1.2
Pr	9.1	1.7
Nd	40	8.5
Pm	0.0	0.0
Sm	7	2.5
Eu	2.1	1.0
Gd	6.1	3.3
Tb	1.2	0.6
Dy	4.5	3.9
Ho	1.3	0.9
Er	3.5	2.5
Tm	0.5	0.4
Yb	3.1	2.4
Lu	0.8	0.4
Y	31	40.0

II.1.3 Minerais de lanthanide

Les principales sources de lanthanides (**tableau 06**) sont les suivantes: Bastnasite LnFCO_3 ; Monazite (Ln, Th) PO_4 (plus riche en lanthanides antérieurs); Xenotime (Y, Ln) PO_4 (plus riche en lanthanides ultérieurs). En plus de ceux-ci, il existe des réserves de terres rares chinoises qui représentent plus de 70% du total mondial connu, principalement sous la forme de minerais ioniques des provinces du sud. Ces minerais chinois à absorption d'ions, granites altérés avec des lanthanides adsorbés à la surface des silicates d'aluminium, sont dans certains cas pauvres en cérium et riches en lanthanides plus lourds (Longnan) tandis que les gisements de Xunwu sont riches en métaux plus légers; la petite taille des particules les rend faciles

Chapitre II Les ions lanthanides et la luminescence

à extraire. Les minerais chinois en ont fait un acteur majeur de la chimie des lanthanides.

Tableau 06 : Abondance typique des lanthanides dans les minerais [19].

%	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	T m	Yb	Lu	Y
Monazite	20	43	4.5	16	0	3	0.1	1.5	0.05	0.6	0.05	0.2	0.02	0.1	0.02	2.5
Bastnasite	33.2	49.1	4.3	12	0	0.8	0.12	0.17	160	310	50	35	8	6	1	0.1
Xenotime	0.5	5	0.7	2.2	0	1.9	0.2	4	1	8.6	2	5.4	0.9	6.2	0.4	60.0

II.1.4 Propriétés fondamentales

II.1.4.1 Le nombre de coordination et le rayon ionique

Il existe plusieurs spécificités de la chimie de coordination de la famille des ions Ln^{3+} , par rapport à celle des éléments de transition. Tout d'abord, en raison de leur rayon ionique plus important, les nombres de coordination (NC) les plus fréquents des ions Ln^{3+} sont compris entre 8 et 10, par ailleurs, des valeurs de 3 à 14 ont déjà été observées le long de la série (NC~10 pour La^{3+} , NC~8 pour Lu^{3+}). Ceci est associé à une décroissance régulière du rayon ionique, liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p. Ce phénomène est appelé « contraction lanthanidique » [20][21] (**tableau 07**).

Tableau 07 : Rayons ioniques des ions Ln^{3+} en fonction du nombre de coordination [22].

lanthanide	CN=6	CN=7	CN=8	CN=9	CN=10	CN=12
La	1,032	1,100	1,216	1,27	1,160	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,04		
Lu	0,861		0,977	1,032		

II.1.4.2 Structure électronique

La configuration électronique des lanthanides correspond au remplissage progressif de la couche 4f qui est blindée par les couches externes 5s² et 5p⁶ [10] (**tableau 08**).

Tableau 08 : Configuration électronique des lanthanides

Lanthanide	Configuration électronique
La	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁰
Ce	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹
Pr	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ³
Nd	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁴
Pm	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁵
Sm	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁶
Eu	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁷

Gd	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁷
Tb	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁹
Dy	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹¹
Er	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹²
Tm	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹³
Yb	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴

II.1.4.3 Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation normal des ions lanthanides est (III), qui correspond à une configuration électronique de type [Xe] 5d⁰ 6s⁰ 4fⁿ mais quelques éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré d'oxydation inférieur ((II) pour l'euporium, l'ytterbium et le samarium), ou supérieur ((IV) pour le cérium, le praséodyme et le terbium). [10]

II.1.4.4 Chimie de coordination des lanthanides

Les ions lanthanides sont des acides « durs » selon la classification de Pearson donc ils présentent une excellente affinité pour les ligands composés d'atomes donneurs d'électrons comme l'oxygène et les halogènes et une affinité moyenne pour les atomes « mous » comme le soufre, le phosphore et les atomes d'azote aromatiques. Leurs orbitales 4f étant des orbitales profondes, les ions Ln(III) interagissent faiblement avec leur environnement. Ils possèdent une couche externe complète donc ne peuvent pas former des liaisons covalentes [23]. La liaison entre le métal et le ligand est purement électrostatique induisant des complexes de lanthanides sans préférence stéréochimique. La géométrie des complexes est essentiellement induite par des facteurs stériques, électrostatiques et la dureté des bases de Lewis du ligand [24].

II.1.5 Propriétés magnétiques

Le moment paramagnétique des ions lanthanides (**tableau 09**) peut être calculé à partir de l'expression suivante :

$$\mu = g[J(J+1)]^{1/2}$$

Où J est le nombre quantique de moment angulaire total et g le facteur de dédoublement de Landé pour l'électron.

Cette approche fonctionne parce que le couplage spin-orbite est important et que seul l'état fondamental est peuplé. Les effets du champ des ligands sont faibles parce que les

orbitales 4f n'entrent pas effectivement en interaction avec les ligands du complexe. Pour le Sm^{3+} et l' Eu^{3+} , le couplage spin-orbite n'est pas assez important pour empêcher l'occupation du premier état excité à température ambiante, mais si on inclut cette occupation dans le calcul, on obtient de bons résultats [8].

Tableau 09 : propriétés magnétique (à 300 K) de certains composés des lanthanides [8].

Métal Central	Nbre D'électrons f	Etat fondamental	Composé	$\mu(\text{expt})$ MB	$\mu(\text{calc})$ MB
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	$\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,28	2,54
Pr^{3+}	2	3H_4	$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3,40	3,58
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3,50	3,62
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,58	1,6c
Eu^{3+}	6	7F_0	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3,42	3,61c
Sm^{2+}	6	7F_0	$\text{SmBr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3,57	3,61c
Gd^{3+}	7	$^8S_{3/2}$	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7,91	7,94
Eu^{2+}	7	$^8S_{3/2}$	EuCl_2	7,91	7,94
Tb^{3+}	8	7F_6	$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9,50	9,72
Dy^{3+}	9	$^6J_{15/2}$	$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	10,4	10,63
Ho^{3+}	10	5I_8	$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	10,4	10,60
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9,4	9,57
Tm^{3+}	12	3H_6	$\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7,1	7,63
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,86	4,50

II.2 Luminescence des Terres rares

La luminescence des terres rares a fait l'objet, tant au plan fondamental qu'appliqué, d'un volume considérable de travaux et reste au centre des préoccupations d'un grand nombre de laboratoires [25].

II.2.1 Définition de la luminescence

On définit la luminescence comme un phénomène dans lequel est engendré un rayonnement non thermique. Ce rayonnement représente, en termes simplifiés, la restitution d'une fraction d'énergie absorbée issue d'une source indépendante (**figure 16**).

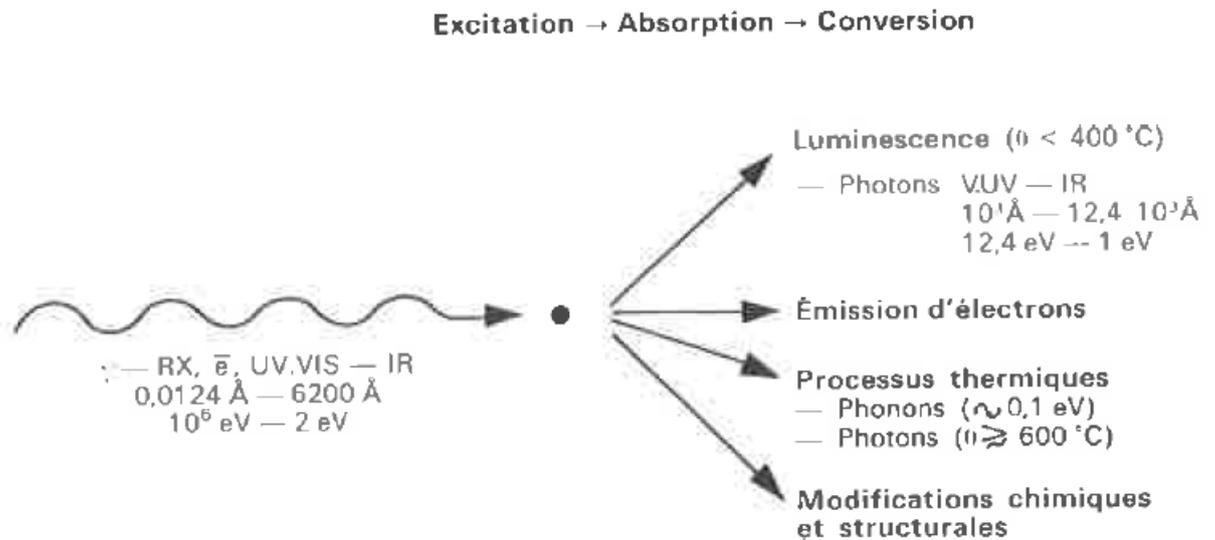


Figure 16 : Conversion de l'énergie d'excitation dans les solides.

Par conséquent, la luminescence met en jeu l'excitation d'une substance, et l'émission d'énergie radiative. Autour d'elle gravite toute une terminologie caractérisant l'émission (fluorescence/phosphorescence) ou l'excitation (radio, cathodo, photo, tribo luminescence) [25].

II.2.2 Origine des propriétés spectroscopiques des lanthanides

La compréhension de la luminescence des lanthanides nécessite la compréhension des niveaux énergétiques relatifs aux orbitales 4f des ions Ln(III). La configuration électronique (**Figure 17**) est d'abord divisée en termes en raison de la répulsion entre les électrons dans les orbitales dû aux interactions coulombiennes.

Les termes sont ensuite divisés en différents niveaux J à cause de couplage spin-orbite. Ces différents niveaux représentent les niveaux de l'ion libre et sont décrits par les symboles termes S, L et J avec la formule $^{2S+1}L_J$, où $2S + 1$ est la multiplicité de spin, L est le moment angulaire orbitalaire total, et J le moment cinétique total des électrons f [19].

La protection des orbitales 4f par les orbitales remplies 5s et 5p induit par des niveaux d'énergies J bien définis, et les transitions entre ces niveaux sont nettes, ce qui entraîne, des bandes d'émission spécifiques pour chaque lanthanide. Si l'ion lanthanide est dans un environnement de coordination, les niveaux J peuvent être encore divisés en sous-niveaux, en raison du champ électrique de la matrice [26].

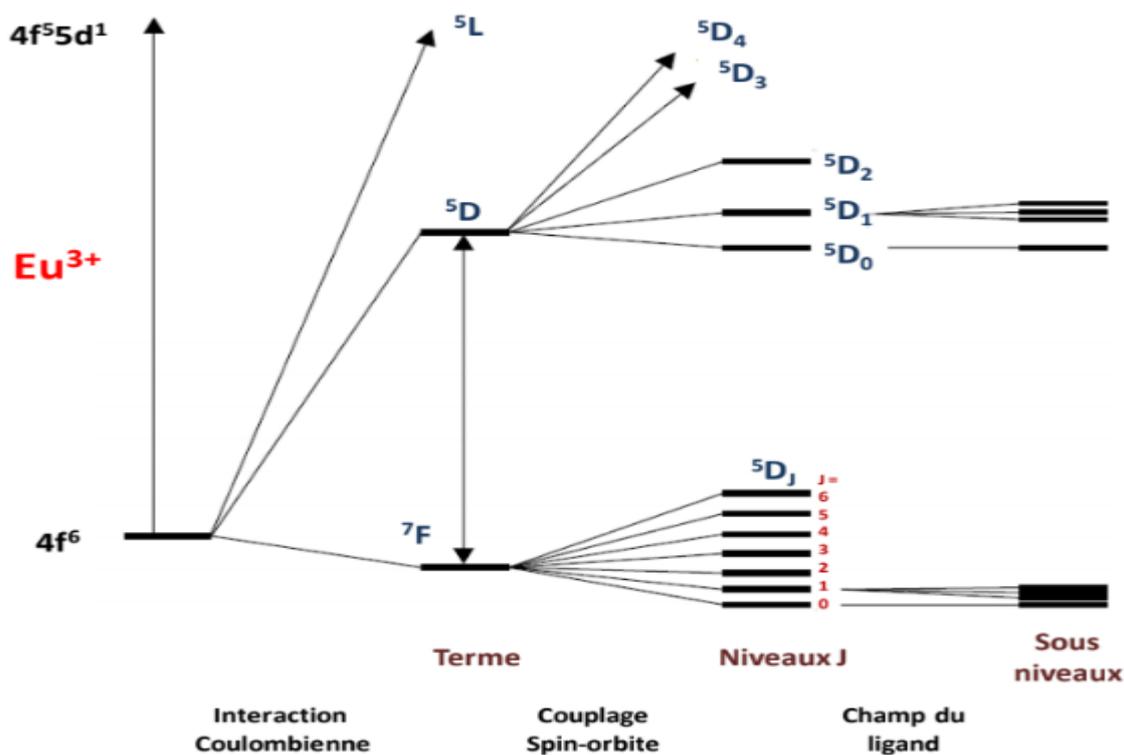


Figure 17 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Eu^{3+}

Pour avoir une bonne luminescence, l'écart d'énergie entre le niveau excité le plus bas et l'état fondamental ne doit pas être trop faible. Les ions les plus intéressants pour des applications seraient donc les ions Eu(III) et Tb(III) avec des différences d'énergie entre leurs niveaux excité le plus bas et l'état fondamental, sont respectivement de 12150 cm^{-1} , et 14800 cm^{-1} , l' Eu(III) émet dans le rouge, et le Tb(III) dans le vert (**figure 18**).

En effet, plus la différence entre ces deux niveaux est faible, plus l'état excité subit des désactivations non radiatives provenant des niveaux vibrationnels, qui sont nombreux dans les complexes organiques.

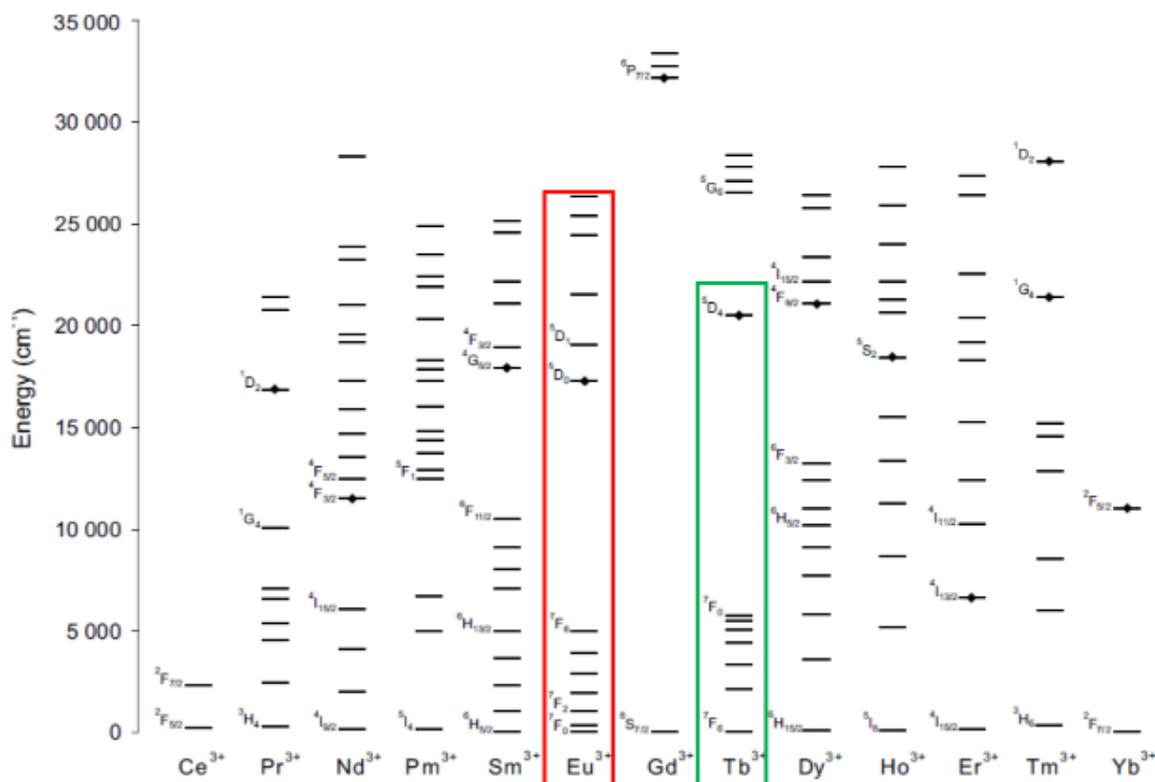


Figure 18 : Diagramme d'énergie des ions lanthanides en solution aqueuse

L'absorption d'un photon puis l'émission de lumière sont le résultat de deux types de transitions radiatives: les transitions dipolaires magnétiques de parité autorisée et les transitions dipolaires électriques de parité-interdite[27].

Toutes les transitions ne sont pas permises car elles doivent obéir à des règles de sélection. La plupart des transitions des ions Ln^{3+} impliquent la redistribution des électrons au sein de la sous-couche 4f (transitions f-f). Ces transitions impliquent donc des orbitales de même symétrie, et sont interdites selon la règle de parité de Laporte [19]. Ce qui induit que le retour à l'état fondamental des ions excités est un processus désavantagé et par conséquent les ions Ln(III) présentent aux états excités des temps de vie de luminescence longs.

La luminescence des lanthanides recouvre une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet à l'infrarouge (**Figure 19**). Elle présente un large déplacement de Stokes et leurs raies d'émission sont fines. Le lanthane, le lutécium et le prométhéum ne possèdent pas de propriétés de luminescence car il ne peut pas avoir de transitions électroniques pour les deux premiers (pas d'électrons dans l'orbitale f pour La(III)) et orbitale saturée pour le Lu(III)) et le Pm(III) est radioactif et instable.

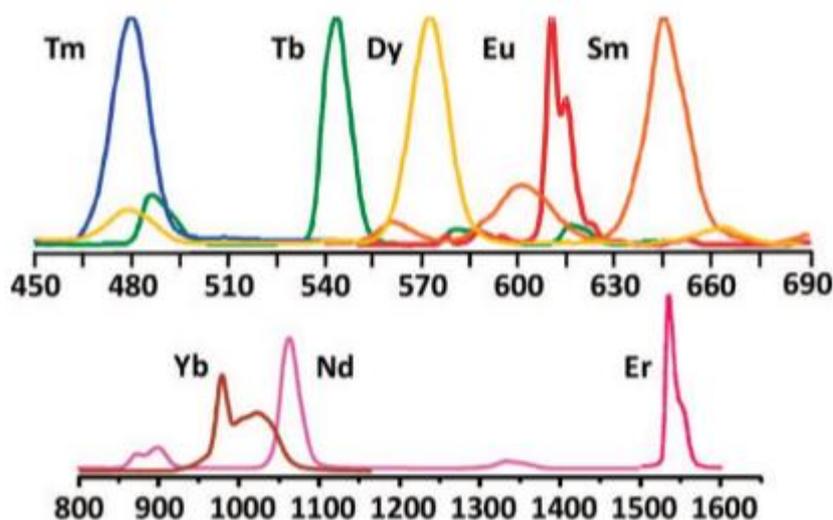


Figure 19 : Spectre d'émission de quelques lanthanides [26].

II.2.3 Effet d'antenne

Les ions Ln(III) possèdent un coefficient d'absorption molaire faible d'environ $1.M^{-1}.cm^{-1}$. Pour ces raisons, les lanthanides sont excités de manière indirecte à l'aide de ligand chromophorique. Il s'agit de l'effet d'antenne découvert pour la première fois par Weissman en 1942 [28].

II.2.3.1 Principe de l'effet d'antenne

Les coefficients d'extinction molaires des ions Ln(III) étant faibles. On peut toutefois les exciter de manière indirecte en les associant à un chromophore possédant un coefficient d'extinction molaire élevé. Ainsi l'excitation de ce dernier peut être suivie d'un transfert d'énergie vers le lanthanide, permettant ainsi le peuplement efficace des états excités du métal, ainsi que l'émission radiative à partir de ces états : c'est ce qu'on appelle l'effet d'antenne ou processus « A.T.E.E. » (Absorption – Transfert d'énergie – Emission) [29] (**Figure 20**).

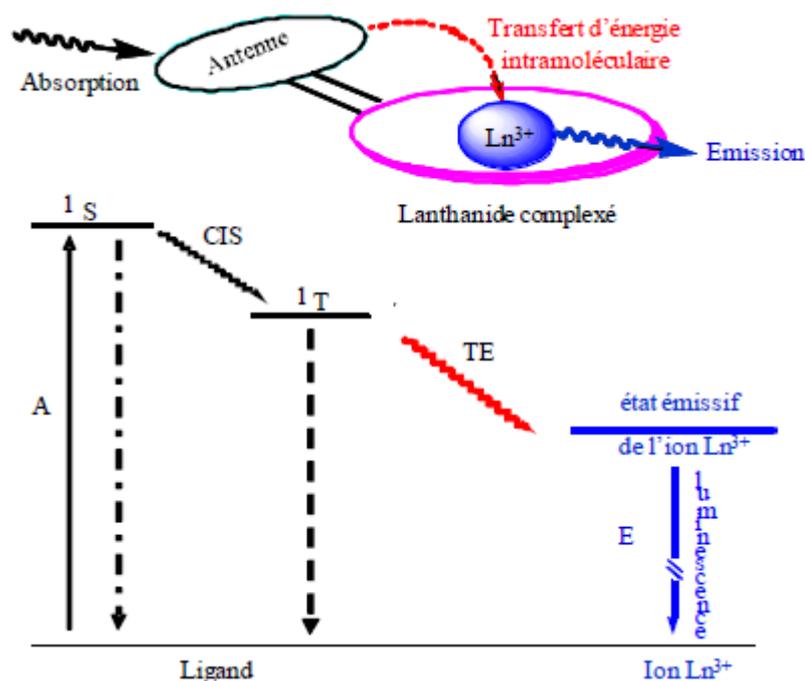


Figure 20 : principe de l'effet d'antenne (A.T.E.E.).

Le processus le plus souvent impliqué met en jeu l'état triplet du ligand. Il se déroule en quatre étapes illustrées à la (figure 20), sous forme d'un diagramme de Perrin-Jablonski simplifié. Le chromophore organique absorbe l'énergie lumineuse et peuple ses états excités singulets 1S . Le ligand est adapté si d'une part, un croisement inter-système permet le peuplement de son état excité triplet 1T et, d'autre part, un transfert d'énergie efficace a lieu de cet état triplet vers les états excités du lanthanide. Les états excités du lanthanide sont ensuite relaxés par un processus radiatif, conduisant à l'émission de la lumière [30].

II.2.3.2 Les mécanismes de transfert

Le transfert d'énergie de l'état triplet du ligand vers les états excités du métal est un phénomène très complexe qui implique plusieurs mécanismes. Deux mécanismes limites ont été proposés et sont représentés (Figure 21) : celui de Dexter (A) et celui de Förster (B).

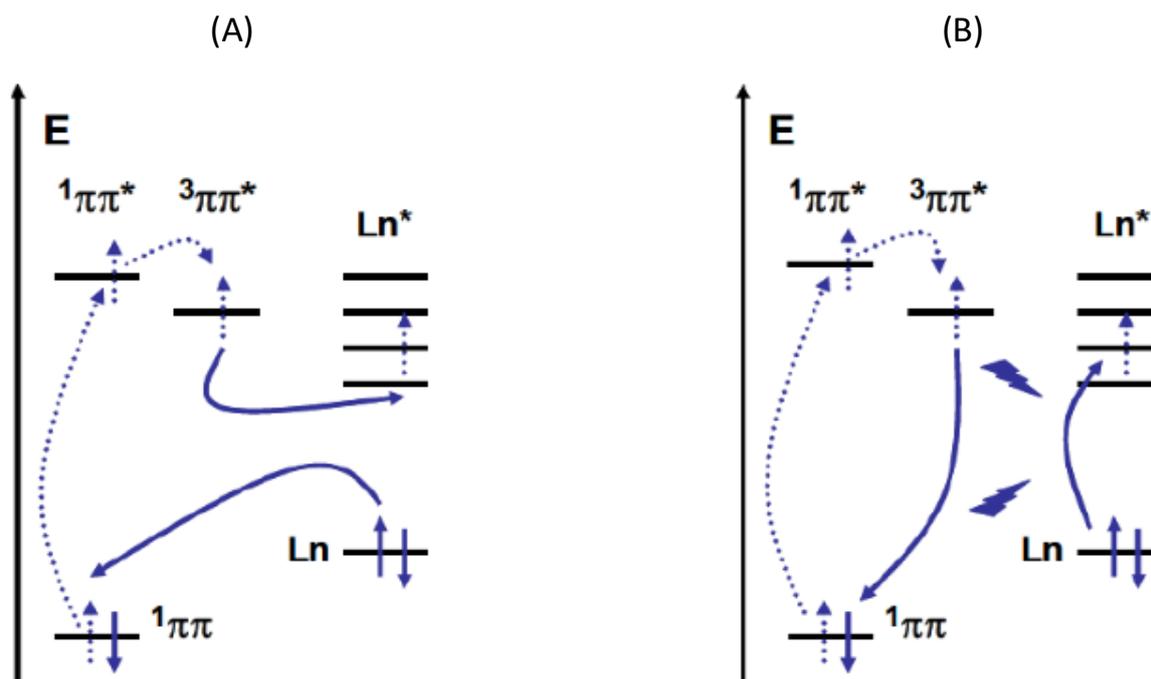


Figure 21 : Représentation schématique des mécanismes de Dexter et de Förster

Le mécanisme de Dexter[31] repose sur un échange électronique entre le ligand et le métal. Ce transfert nécessite un contact entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur. Ainsi, son efficacité dépend exponentiellement de la distance R entre le donneur et l'accepteur (e^{-R}). On peut considérer qu'il cesse d'être impliqué au delà de $R = 3 \text{ \AA}$

Le mécanisme de Förster [32] s'appuie sur le couplage entre le moment dipolaire associé à l'état triplet et celui des orbitales 4f. Dans le cas d'un mécanisme purement dipolaire, l'efficacité du transfert peut être estimée à partir de l'équation simplifiée suivante :

$$\eta_{et} = \frac{1}{1 + \left[\frac{R}{R_0} \right]^6}$$

Avec R la distance donneur-accepteur et R_0 la distance de Förster, correspondant à une efficacité de transfert moyenne de 50%. Elle dépend de plusieurs paramètres comme le rendement quantique du donneur (en absence d'accepteur), l'indice de réfraction du milieu étudié, l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Ainsi, les deux mécanismes impliquent l'intégrale de recouvrement spectrale. Leurs dépendances spécifiques envers

la distance donneur-accepteur R (i.e. e^{-R} pour l'échange électronique et R^{-6} pour le couplage dipolaire) limitent souvent le mécanisme de Dexter à des distances courtes où le recouvrement orbitalaire est significatif, alors que le mécanisme de Förster peut être efficace sur de plus longues distances.

II.2.3.3 Rendement quantique

L'efficacité du transfert d'énergie est évaluée par la mesure du rendement quantique,

Après une conversion interne appropriée en un état émissif, une luminescence centrée sur le métal est émise, le rendement quantique global Q_{Ln}^L :

$$Q_{Ln}^L = \frac{I_{Ln}(E)}{I_L(A)}$$

Où $I_{Ln}(E)$ représente le nombre de photons émis par l'ion métallique et $I_L(A)$ le nombre de photons absorbés par le ligand. L'absorption étant centrée sur le ligand tandis que l'émission est centrée sur Ln, il y a généralement un grand décalage de longueur d'onde entre l'absorption et l'émission [4].

II.2.3.4 temps de vie de luminescence

Le temps de vie de luminescence correspond au temps de vie de l'état excité, et ce dernier est égal à $\tau_{obs}=1/k_{obs}$ où k_{obs} est la constante de vitesse du dépeuplement de l'état excité [4].

II.2.3.4 Processus de désactivation non radiative

L'intégration d'un chromophore possédant un coefficient d'extinction molaire élevé est une condition nécessaire mais pas suffisante pour obtenir des complexes fortement luminescents. En effet, cette luminescence peut être affectée par plusieurs mécanismes de désactivation [4] (**Figure 22**) :

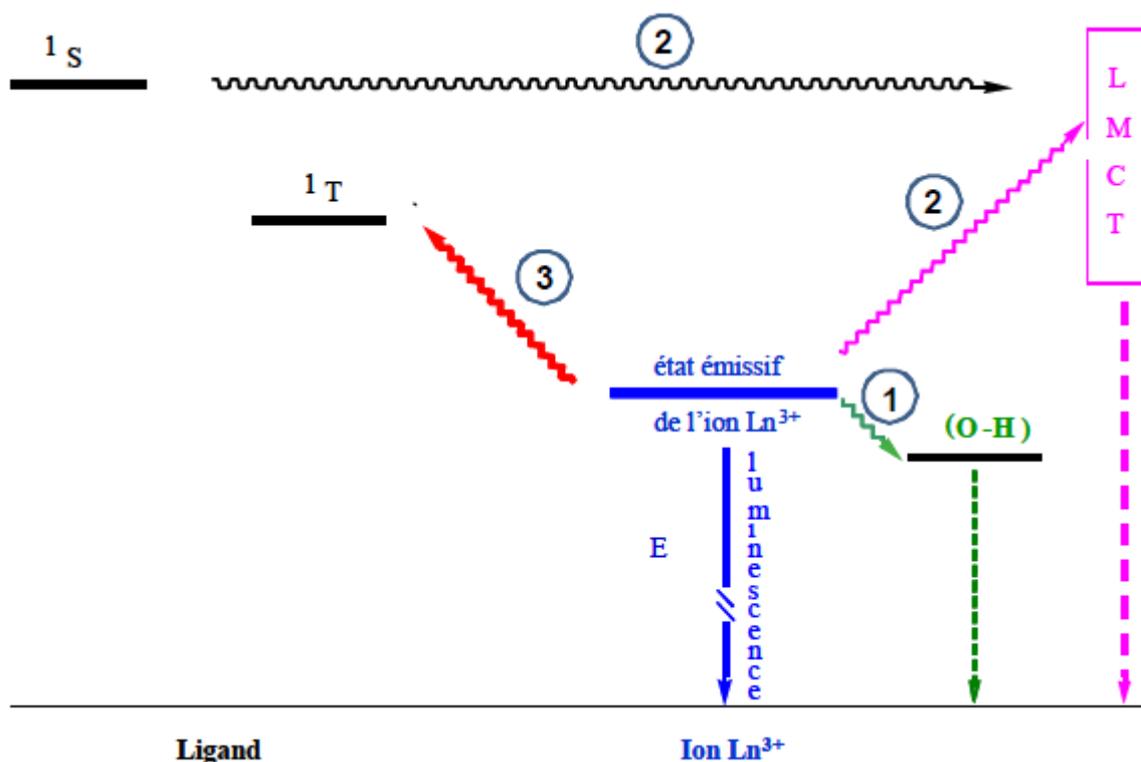


Figure 22 :Facteurs influençant la luminescence des ions Ln(III) photosensibilisés par un chromophore.

Il s'agit de la présence :

- 1) Quenching de la luminescence
- 2) D'état LMCT.
- 3) De transfert d'énergie en retour.

II.2.3.4.1 Quenching de la luminescence

Les molécules d'eau coordonnées en première sphère peuvent être responsable de désactivations non radiatives. La luminescence des lanthanides est très sensible au « quenching » ou piégeage induit par le couplage des niveaux d'énergie luminescentes avec les harmoniques des niveaux d'énergie vibrationnels des oscillateurs O-H de la molécule d'eau. Les oscillateurs C-H et N-H peuvent être aussi impliqués mais à moindre mesure [34].

L'effet des vibrations d'O-H sur le rendement quantique et la durée de vie sert à déterminer le nombre de molécules d'eau coordonnées q , La forme générale de ces relations est :

$q = A \times (\Delta k_{\text{obs}} - B)$ avec

$$\Delta k_{\text{obs}} = k_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{D}_2\text{O}} = 1/\tau(\text{H}_2\text{O}) - 1/\tau(\text{D}_2\text{O}) \quad (2)$$

où A et B sont des paramètres phénoménologiques dépendant de Ln [4].

II.2.3.4.2 Etat LMCT

L'état LMCT (Transfert de Charge Ligand Métal) est issu d'un transfert d'électron photoinduit du chromophore vers le métal. Ce processus, est favorisé par la présence de groupements donateurs d'électrons (comme les amines) sur le ligand, sont d'autant plus probables que le lanthanide utilisé est oxydant, et que le ligand est réducteur. Ce processus, principalement observé dans le cas de l'Eu(III) [35].

Ainsi, la formation d'un ion Eu^{2+} et d'un cation radical entraîne une désactivation non radiative des états excités de l'antenne. Il a été établi que la coordination d'anions fluorure à l'euprium permet de déplacer les états LMCT du ligand vers des niveaux d'énergie plus élevée, réduisant de ce fait ce processus de désactivation non radiative [36].

II.2.3.4.3 Transfert d'énergie en retour

La faible différence d'énergie entre les niveaux triplet du ligand et accepteur de l'ion Ln(III) est propice à un transfert en retour vers le ligand. Le phénomène est souvent de type vibrationnel. Son temps de vie dépend alors de la température.

Pour minimiser au maximum les désactivations non radiatives, la nature du ligand est déterminante. En effet, les désactivations entraînant une désexcitation importante des différents niveaux excités étant dues en grande partie à des interactions avec le solvant, il est primordial que le ligand assure une protection efficace contre ce type de désactivations. C'est pourquoi un grand intérêt est porté aux récepteurs pré-disposés, qui encapsulent l'ion lanthanide avant de s'y coordonner, ajustant ainsi au mieux la cavité formée. Quelques familles de composés ont été reconnues pour avoir cette qualité, à savoir les macrocycles flexibles (éther-couronnes) et les macrocycles portant des bras fonctionnalisés (cyclène et cyclam) [37][38].

II.2.4 Chromophores organiques aux complexes de lanthanides (III)

De nombreuses recherches se sont focalisées sur les ligands adaptés pour la complexation des ions lanthanides, en particulier, les ligands possédant des sous-unités azaaromatiques comme par exemple des ligands de type « pyridine ». Ces ligands ont montré leur importance lors de la photosensibilisation d'ion lanthanide [39][40].

II.2.4.1 Les ligands acycliques d'ions lanthanides

Cette famille de structures chélatantes d'ions lanthanides est une des plus décrites dans la littérature. Parmi les nombreux exemples disponibles, nous pouvons citer notamment les travaux de Latva et al qui concernent le développement de ligands comportant un ou plusieurs chromophores de nature hétérocyclique contenant un ou plusieurs noyaux pyridine et/ou pyrazole associés à des motifs carboxylates [40]. Ou bien encore, il existe des dérivés « phosphonates » décrit par K. Nchimi. Nano et al[41].

Un exemple de cette famille de ligand est illustré sur la figure suivante (**figure 23**).

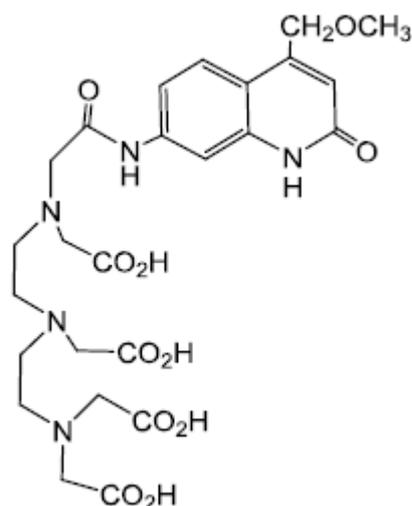


Figure 23 : Exemples de ligands acycliques [42].

II.2.4.2 Les ligands cryptants des ions lanthanides

Des cryptates qui peuvent encapsuler des ions lanthanides, formant ainsi des complexes luminescents stables, ont été étudiés. Cependant, en raison de leur synthèse plus délicate et de la difficulté à maîtriser la stœchiométrie métal-ligand, il s'agit de la famille de ligand la moins développée et décrite dans la littérature. Le ligand le plus connu est le cryptant tris-bipyridine (**figure 24**) décrit par J. M. Lehn [43].

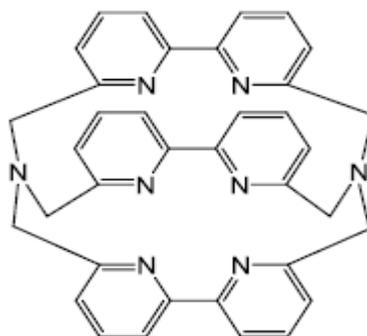


Figure 24. Exemple d'un ligand de type cryptant [44].

II.2.4.3 Les ligands macrocycliques d'ion lanthanides

Les ligands macrocycliques présentent l'avantage par rapport aux ligands acycliques d'apporter une rigidification à la structure chélatante (**figure 25**). Ils confèrent ainsi une plus grande stabilité aux complexes résultants via une « encapsulation » plus efficace de l'ion lanthanide (effet macrocyclique). Cependant, cette flexibilité réduite impose que la taille de la cavité soit adaptée à celle de l'ion lanthane étudié [45].

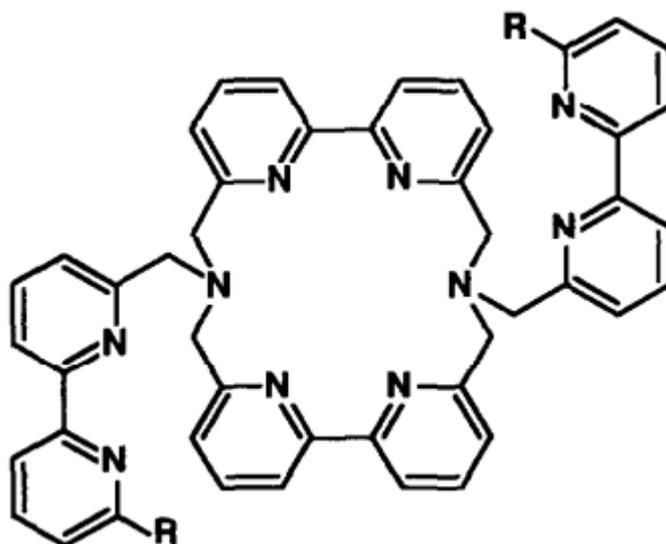


Figure 25. Exemple de ligand macrocyclique.

II.2.5 Utilisation des complexes de lanthanides en bioanalyse

Imagerie par résonance magnétique (IRM)

L'utilisation de complexes de gadolinium (III) pour aider au diagnostic dans ce domaine en pleine expansion de la médecine est désormais la plus importante.

Dans l'expérience IRM, un corps humain est placé sur une table horizontale qui est glissée au centre du champ magnétique du scanner IRM (essentiellement un spectromètre FTNMR pulsé). L'IRM repose sur la détection des signaux RMN des atomes d'hydrogène dans les molécules d'eau (qui représentent ~60% du corps humain) et distingue les molécules d'eau dans les tissus sains et malades (car les molécules d'eau dans les tissus cancéreux ont des temps de relaxation beaucoup plus longs). L'IRM fonctionne bien dans les tissus mous et a été utilisée en particulier pour identifier les lésions du cerveau et de la moelle épinière. Lorsque l'activité cérébrale se produit, le flux sanguin vers cette région augmente, ce qui provoque un changement de contraste entre les régions actives et inactives.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les complexes de lanthanides suscitent actuellement beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés optiques qui leur confèrent des applications dans le domaine de l'affichage, la détection et la lutte contre la contre-façon.

La majorité des ions lanthanides sont luminescents, mais leur luminescence reste faible à cause de l'interdiction des transitions f-f. Celle-ci peut être augmentée par effet d'antenne en complexant les ions lanthanides avec des ligands ayant un fort coefficient d'absorption comme les ligands avec un système π conjugué. Ainsi le ligand une fois excité, il absorbe l'énergie qu'il transfère à l'ion Ln qui se désexcite d'une manière radiative en émettant de la lumière.

Le choix du ligand est donc primordial dans la conception de complexe de lanthanide en vue d'une application en photoluminescence. En effet, un ligand avec un effet d'antenne important ne suffit pas à avoir une bonne luminescence, il doit également être encombrant pour pouvoir empêcher les molécules d'eau de se lier à l'ion Ln, car la présence de liaisons O-H au voisinage du lanthanide provoque l'extinction de la luminescence par désactivation non-radiative.

Actuellement la conception de nouveaux complexes de lanthanides avec des propriétés de luminescences bien ciblées (intensité et longueur d'onde d'émission) constitue le challenge de plusieurs équipes de recherche.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Les références

- [1] A. Mazeaud, Y. Dromzee, and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 39, 6152-6158, **2000**.
- [2] V. Soghomonian, Q. Chem, R. C. Haushalter, and J. Zubieta, *Angew. Chem.*, 107, 229-232, **1995**.
- [3] C. R. Mayer, P. Herson, and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 38, 4159-4163, **1999**.
- [4] J. C. G. Bünzli, *Coordination Chemistry Reviews*, 293–294, 19–47, **2015**.
- [5] Z. Wang and F. B. Y. Xing, “Rigid and Flexible Lanthanide Complexes With an Infinite Ln – O – Ln Framework : Synthesis, Structure and Properties,” *J. Inorg. Organomet. Polym.* vol. 20, pp. 242-249, **2010**.
- [6] Q. Zhang, W. Xiong, W. Xiong, and Q. Zhang, “Angewandte Surfactants as Promising Media for the Preparation of Crystalline Inorganic Materials,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 54, pp. 11616-11623, **2015**.
- [7] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boeck. Paris, Bruxelles, **1999**.
- [8] Huheey, Keiter, and Keiter, *chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, **1996**.
- [9] M. B. Fleury, *Cours de chimie analytique : complexes, composés peu solubles, cinétique*, Poly Technica. Paris **1997**.
- [10] D. F. Shriver and P. W. Atkins, *Chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, **2001**.
- [11] a) F. A. Cotton, Quadruple Bonds and Other Metal to Metal Bonds, *Chem. Soc. Rev.* 4, 27, (**1975**) ; *Acc. Chem. Res.* 2, 240, (**1969**) ;
- b) F. A. Cotton, R. A. Walton - *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, (**1982**).
- [12] Prof. Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de Chimie.

Références bibliographiques

- [13] J. F. Lambert, M. Jaber, T. Georgelin, mini manuel de Chimie inorganique, Dunod, , Paris, **2014**.
- [14] J. L. Brisset, A. A. M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, *Chimie analytique en solution*, Lavoisier ISBN, Paris, **2005**.
- [15] A. Ringbom, *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris, **1967**.
- [16] M. Bernard, Cours de chimie minérale, Dunold, Paris, **1994**
- [17] <http://doxa.u-pec.fr/theses/th0211095-3-Chapitre1.pdf>
- [18] G. T. Seaborg, *RadiochimicaActa*, 61, 115-122, **1993**.
- [19] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley. Uppingham, Rutland, UK, **2006**.
- [20] D. H. Templeton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (20), 5237, **1954**.
- [21] N. Weibel, *Thèse de doctorat en chimie*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **2005**.
- [22] S. Kobayashi, *In Lantnides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*, Springer-Verlag: Berlin, **1999**.
- [23] R. G. J. Pearson, *Am. Chem. Soc.*, 85 (22), 3533-3539, **1963**.
- [24] J. C. G. Bünzli, and C. Piguet, *Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymeric functional assemblies. Chemical Reviews*, 102(6), 1897-1928, **2002**.
- [25] P. Maestro, et P. Dougier, *L'actualité chimique* – Juin-Juillet, 15-26, **1982**.
- [26] J. C. G. Bunzli, *Chem. Rev.*, 110 (5), 2729-2755, **2010**.
- [27] S. V. Eliseeva, J. C. G. Bunzli, *Chem Soc Rev.*, 39 (1), 189-227, **2010**.
- [28] J. Charbonniere, *L. Curr. Inorg. Chem.*, 1 (1), 2-16, **2011**.
- [29] V. V. Utochnikova, A. S. Kalyakina, N. N. Solodukhin, A. N. Aslandukov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2320–2332, **2019**.
- [30] C. Yang, L. M. Fu, Y. Wang, J. P. Zhang, W. T. Wong, X. C. Ai, Y. F. Qiao, B. S. Zou, L. L. Gui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5010-5013, **2004**

Références bibliographiques

- [31] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys*, *21*, 836, **1953**
- [32] T. H. Förster, *Discussion Faraday Soc*, *27*, 7, **1959**.
- [33] J. C. G. Bünzli. *Coordination Chemistry Reviews* 293–294 (**2015**) 19–47.
- [34] A. P. D. Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev*, *97*, 1515, **1997**.
- [35] A. P. D. Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, *25*, 2116, **1996**.
- [36] N. Sabbatini, S. Perathoner, G. Lattanzi, S. Dellonte, V. J. Balzani, *Phys. Chem*, *91*, 6136-6139, **1987**.
- [37] J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Rev*, *102*, 1897, **2002**.
- [38] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev*, *28*, 347, **1999**.
- [39] R. M. W. Supkowski, J. DeW. Horrocks, *J. Inor. Chimacta*, *340*, 44-48, **2002**.
- [40] V. M. Mukkala, C. Sund, M. Kwiatkowski, P. Pasanen, M. Hogberg, J. Kankare, H. Takalo, *Helv. Chim. Acta*, *75*, 1621, **1992**.
- [41] M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, *Journal of Luminescence*, *75*, 149-169, **1997**.
- [42] P. Selvin, P. R. *Bioconjugate Chem*, *15*, 1088-1094, **2004**.
- [43] K. N. Nchimi, A. Lecointre, M. R. Figueroa, C. P. Iglesias, L. J. Charbonniere, *Inorg. Chem*, *50*, 1689-1697, **2011**.
- [44] B. Alpha, V. Balzani, J. M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, *26*, 1266-1267, **1987**.
- [45] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coordination Chemistry Reviews*, *123*, 201-228, **1993**.