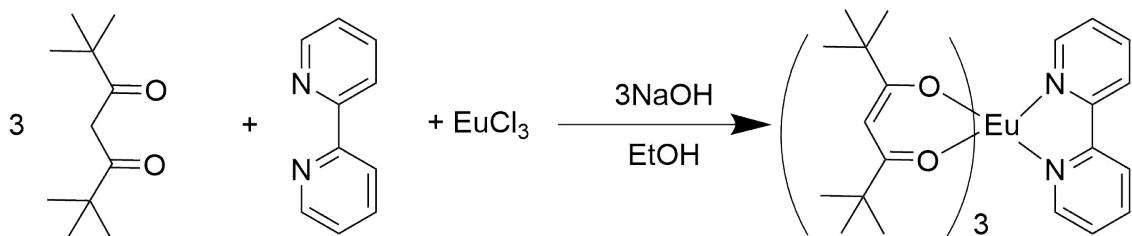


## LUMINESCENCE D'UN COMPLEXE D'EUROPIUM

**Référence :** Gruber page 157 mais on a du faire quelques changements au niveau de l'acquisition du spectre de fluorescence.



## 1 Protocole

### 1.1 Produits

Composé	M (g/mol)	n (mmol)	Eq.	Toxicité
2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadione (tmh)	184,28	2.07	3.07	Non toxique
NaOH 0.1M	40.00	2	2.94	Non toxique
2,2'-bipyridine (bpy)	156,18	0.70	1.03	Toxique par ingestion ou contact avec la peau
EuCl <sub>3</sub>	366,41	0.68	1	Non toxique
Ethanol	/	/	/	Inflammable, irritant pour les yeux

### 1.2 Matériel

- Lampe UV pour CCM
- Cuve 4 faces pour le fluorimètre
- Micropipette 500 µL

### 1.3 Manipulations

#### Synthèse :

1. Dans un erlenmeyer de 50ml, ajouter 8ml d'éthanol 95%, 432 µL de 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadione (tmh) et 20ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 0.1M.
2. Dans un erlenmeyer, dissoudre complètement 110mg de 2,2'-bipyridine (bpy) dans 8ml d'éthanol.
3. Ajouter le contenu du bêcher au ballon, rincer le bêcher avec une faible quantité d'éthanol. Puis agiter le mélange **30min**.
4. Dans un erlenmeyer dissoudre complètement 260mg de chlorure d'euroeuropium hexahydraté avec 5ml d'eau distillée.

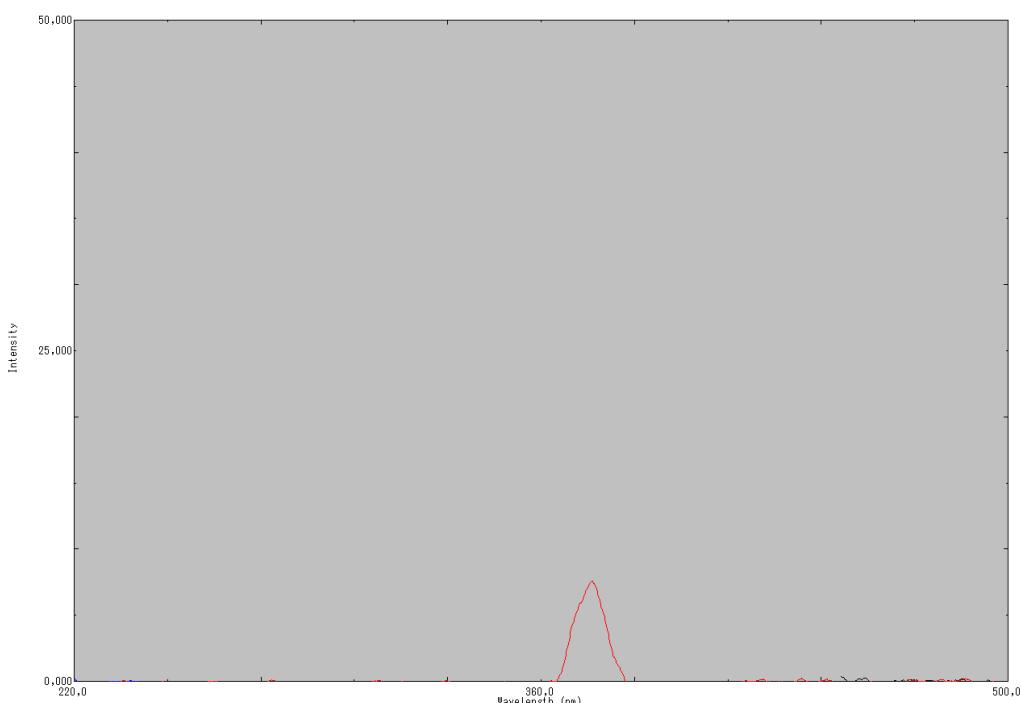
5. Ajouter lentement le contenu du erlenmeyer dans le ballon, puis agiter pendant 5min.
6. Essorer le précipité obtenu et le laver 3 fois avec 10ml d'eau froide.
7. Sécher le produit à l'étuve.

On pourra vérifier avec la lampe UV que la poudre obtenue émet une lumière rouge et comparer avec le sel d'euroium. Éviter d'utiliser une torche UV qui émet une lumière bleue et qui pourrait croire que l'euroium pourrait émettre sans ligand.

#### **Fluorimétrie :**

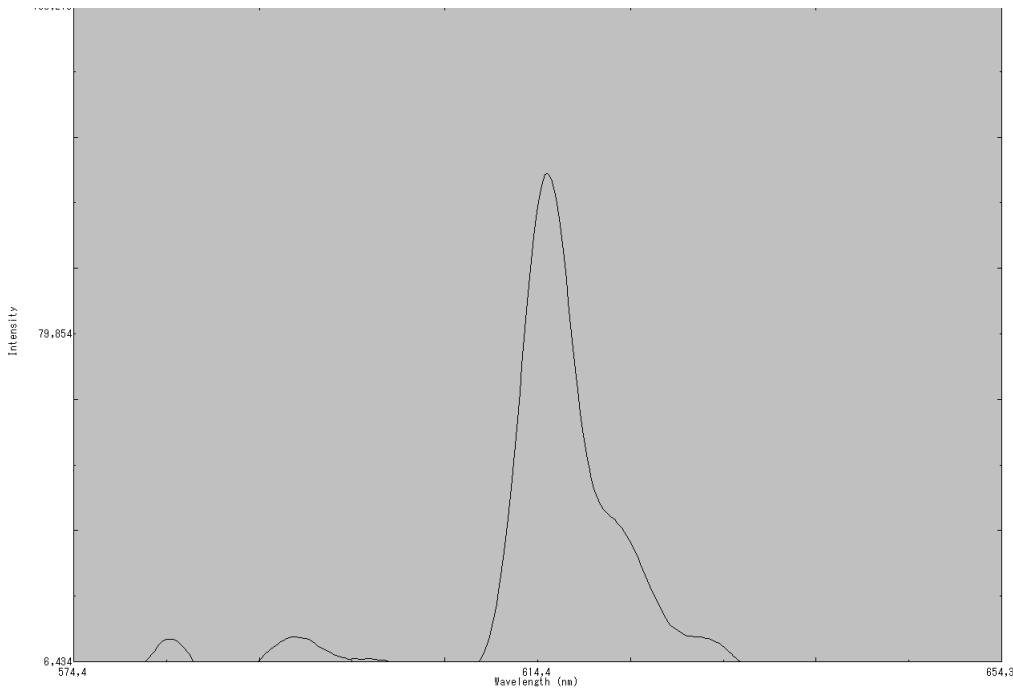
1. Dissoudre environ 10 mg du solide obtenu dans un minimum d'**éthanol absolu**. Vérifier à la lampe UV utilisé pour la CCM que la solution émet une lumière rouge. Si on ne voit pas d'émission, on peut essayer de concentrer en rajoutant du solide.
2. Réaliser un spectre d'excitation de la solution avec les paramètres suivants :
  - Longueur d'onde d'émission : 750 nm
  - Plage de longueur d'onde d'excitation : 200-400 nm
  - Scan rate : rapide
  - Largeur des fentes : 3mm pour la fente d'émission et d'excitation.

Un spectre d'excitation permet de déterminer pour quelle longueur d'onde d'excitation l'intensité émise à une longueur d'onde fixé est maximale. On obtient le spectre :



3. Réaliser un spectre d'émission de la solution avec les paramètres suivants :
  - Longueur d'onde d'excitation : 365 nm
  - Plage de longueur d'onde : 500-900nm
  - Scan rate : rapide
  - Largeur des fentes : 3mm pour la fente d'émission et d'excitation.
  - Si le spectre est moche, essayer de prendre des points à des intervalles de temps plus grand : un point tous les 0.5 s marche bien.

On a obtenu le spectre suivant :



Jouer sur la largeur des fentes pourrait permettre d'améliorer le spectre : plus les fentes sont étroite meilleures sera la résolution. Attention, les signaux à des multiples entier de la longueur d'onde d'excitation sont des harmoniques du monochromateur. Si ils sont trop important, on peut utiliser un filtre au niveau de la fente d'excitation qui coupe les longueurs d'onde au-dessus d'une certaine valeur de sorte à ne laisser passer que la longueur d'onde d'excitation et pas ses harmonique.

## 2 Exploitation

La luminescence des lanthanides possède des propriétés particulières :

- Les transitions impliquée dans la spectroscopie des lanthanides font intervenir des orbitales 4f qui peuvent être considérées comme des orbitales de coeur en comparaison des orbitales 5s et 5p pleines et 6s et 5d vacantes. Du fait de leur grand nombre de plan nodaux elles écrantent mal : elles sont très contractées. Ainsi, **les orbitales f sont très faiblement impliquées dans les liaisons chimiques**.
- Les liaisons dans les complexes de lanthanides sont des liaisons ioniques : les ligand interagissent avec une charge 3+. Ainsi, la non-directionalité des liaisons dans les complexes de lanthanides permet de coordiner plus de ligand que pour un complexe de métal de transition : généralement on a entre 8 et 12 ligands.
- Les orbitales f étant très faiblement covalentes, **l'éclatement du champs cristallin est négligeable devant le couplage spin-orbite**. EN spectroscopie, on regardera les transitions entre **états spectroscopiques**. Pour leuropium les états impliqués sont sur la figure 1.
- Les transitions responsables de l'absorption de la lumière sont interdite de spin et de symétrie : les coefficients d'absorption molaire sont très faible : l'état excité est faiblement peuplé : on ne voit pas d'émission.
- Afin de peupler suffisamment l'état  ${}^5D_0$ , on utilise un ligand qui va pouvoir absorber dans l'UV puis transmettre une partie de son excitation au lanthanide. On a ainsi

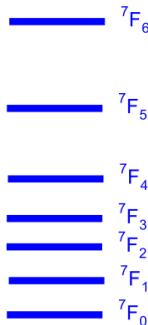


FIGURE 1 – Etats spectroscopiques de leuropium, intervenant dans la luminescence

un transfert d'énergie du ligand vers le métal. On parle d'**effet antenne**, figure 2

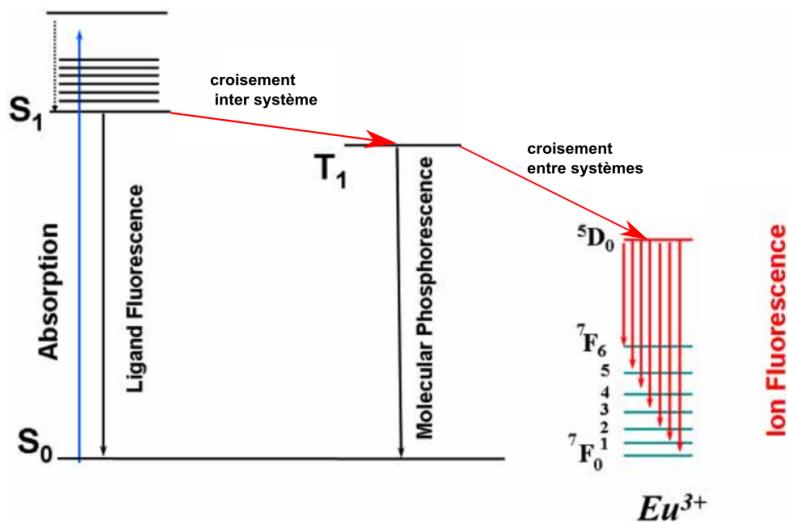


FIGURE 2 – Diagramme de Perrin-Jablonsky : le ligand absorbe dans l'UV puis transfère son énergie au lanthanide

- Comme les transitions restent interdites de symétrie et de spin, les temps de vie de fluorescence sont longs de l'ordre de la ms à la s. Dans ces conditions, la luminescence est très facile à quencher par choc avec d'autre molécules. Heureusement comme les orbitales f sont des orbitales de coeur, cet effet est limité. On cherchera néanmoins à éviter de coordiner des molécules d'eau au complexe en saturant la sphère de coordination du lanthanide.
  - Comme l'effet des ligands est négligeable la luminescence d'un complexe dépend très peu des ligands et est caractéristique du lanthanide utilisé : l'europium émet dans le rouge, le terbium dans le vert, le dysprosium dans le jaune.

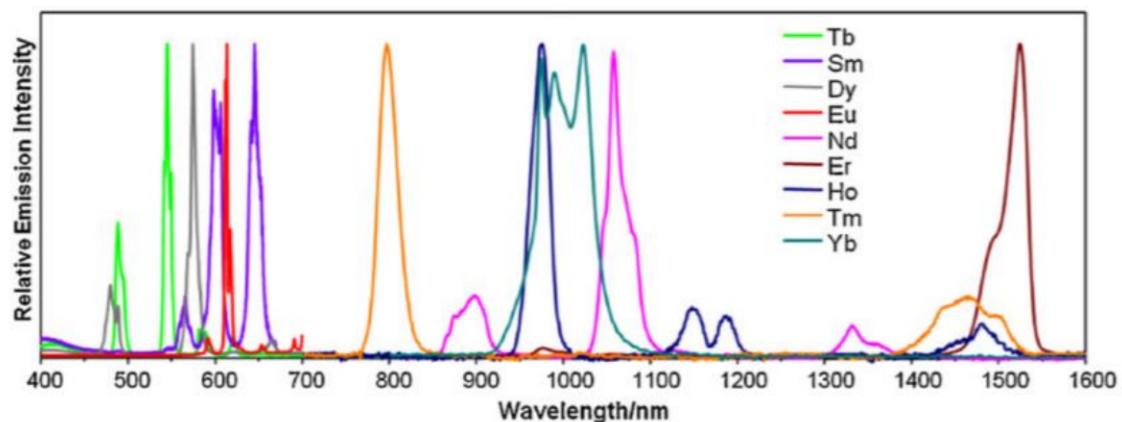


FIGURE 3 – Spectre de luminescence de plusieurs lanthanides