

1 – LANTHANIDES ET LUMINESCENCE

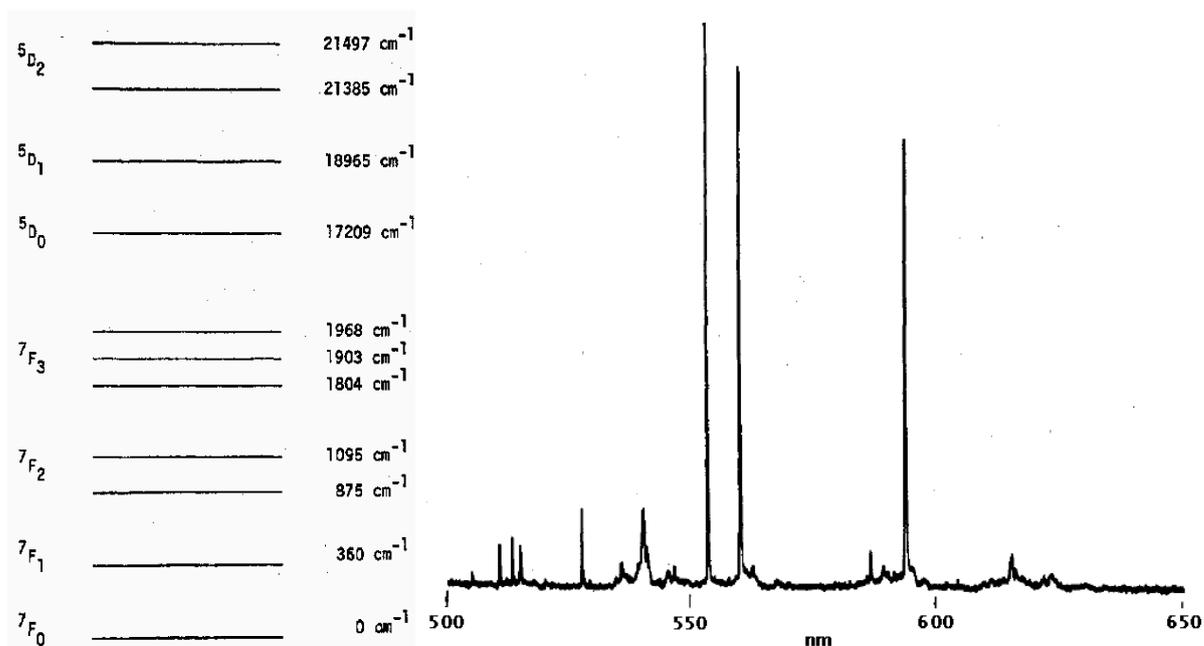
I. Luminescence des Lanthanides

1. Dans l'approche suivie dans le préceptorat sur les diagrammes de Tanabe-Sugano, on se place ici dans l'hypothèse d'un champ très faible, et on étudie ici l'Europium trivalent. Donner la configuration électronique de Eu^{III} et indiquer pourquoi, quelle que soit la nature du ligand, cet ion est toujours en champ faible.
2. Déterminer le terme spectroscopique fondamental de l'ion libre Eu^{III} .
3. La perturbation spin-orbite est celle qui intervient en priorité puisque l'ion ne ressent pas le champ de ligands. Indiquer les niveaux spectroscopiques du terme fondamental issus de cette perturbation. Donner leur ordre ainsi que la valeur de leur énergie sachant que l'énergie des niveaux $^{(2S+1)}\Gamma_J$ par rapport à l'énergie de $^{(2S+1)}\Gamma$ est donnée par la relation :

$$E_{\text{s.o.}} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite (facteur de Landé). $\lambda = 221 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion europium.

4. A la lumière naturelle et sous éclairage UV, le complexe d'yttrium elpasolite, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ est blanc. Cependant, dopé avec 1% d'europium et placé sous une lampe UV, on observe qu'il luminesce dans le visible. Le spectre d'émission mesuré à 77K et le diagramme (partiel) des niveaux d'énergie de l'elpasolite dopé, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Eu}$, sont donnés sur la figure suivante :

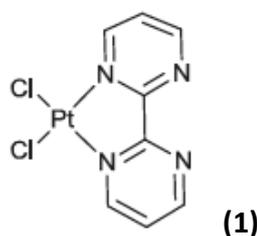


- a. Pourquoi peut-on substituer 1% des ions Y^{3+} par des ions Eu^{3+} ?
- b. Quel atome de la matrice fournit les électrons qui vont être piégés par l'Europium ?

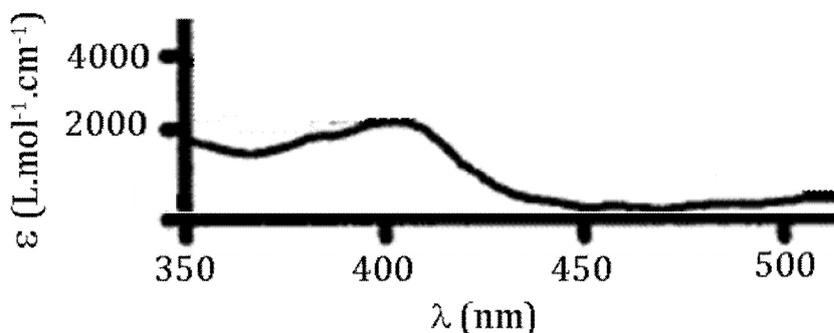
- c. A partir de quels états a lieu la luminescence (5D ou 7F) ? Le phénomène de désexcitation est-il de la fluorescence ou de la phosphorescence ?
- d. Pourquoi certaines raies sont-elles dédoublées, voire triplées ? Pour quelle raison observe-t-on ce phénomène sur ce spectre ?
- e. Sur le spectre, attribuer les différentes raies d'émission en indiquant les niveaux d'énergie impliqués.
- f. De quelle couleur sera la luminescence de l'elpasolite dopé ?

II. Complexe $[\text{Pt}(\text{bpym})_2\text{Cl}_2]$ (**1**)

Le complexe (**1**) est synthétisé à température ambiante à partir de K_2PtCl_4 et d'un équivalent de 2,2'-bipyrimidine (bpym).

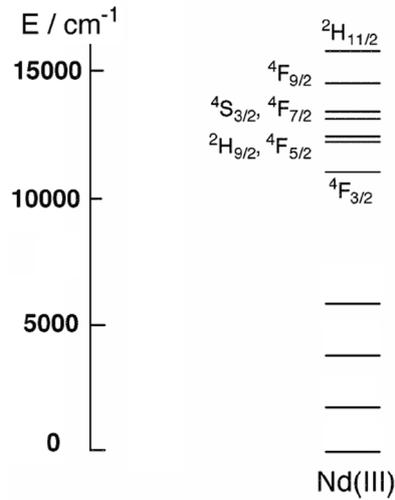


1. On donne le spectre UV-visible du complexe (**1**) réalisé sur une solution à 0.1 M dans le DMF. Indiquer, en le justifiant, la nature de la transition observée dans le visible et préciser la couleur de la solution.



2. Sous excitation à 410 nm, le complexe (**1**) luminesce à 600 nm.
 - a. Donner la couleur de la luminescence.
 - b. Comparer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Expliquer.
3. Le complexe (**1**) peut réagir avec un complexe de néodyme pour former le complexe binucléaire (**A**) de formule $[\text{Cl}_2\text{Pt}-(\mu\text{-bpym})\text{-Nd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Le spectre d'absorption de (**A**) est identique à celui du complexe (**1**) mais son spectre d'émission ne présente qu'une raie à 1061 nm.
 - a. Indiquer les degrés d'oxydation du platine et du néodyme dans le complexe (**A**).
 - b. Discuter de leur coordinence et de leur géométrie respective.
 - c. Représenter (**A**).

- d. Retrouver le terme spectroscopique fondamental du néodyme au degré d'oxydation défini à la question 3.a. et les niveaux d'énergie qui en sont issus lorsqu'on prend en compte le couplage spin-orbite.
- e. On donne les différents niveaux d'énergie du néodyme. En utilisant les données précédentes, compléter le schéma pour expliquer la luminescence du complexe (A).



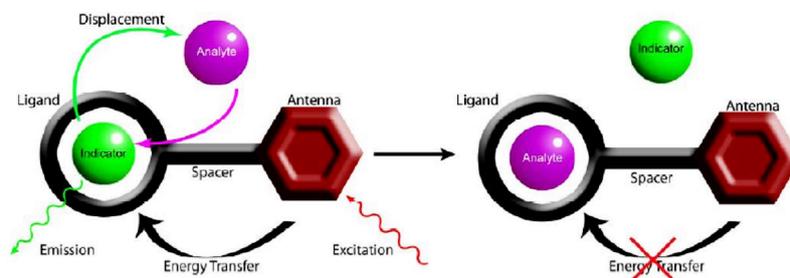
III. Capteur chimique de fer ferrique en milieu marin

K.M. Orcutt *et al.*, *Sensors*, 2010, 1326–1337

La mesure de traces d'analytes en milieu aqueux est très importante pour comprendre la productivité des océans. En océanographie, le fer ferrique (Fe^{3+}) est un élément-clé dans la régulation du mécanisme d'absorption de CO_2 par l'océan et la croissance des microorganismes (phytoplancton). Il a également été identifié comme agent responsable du développement d'algues toxiques.

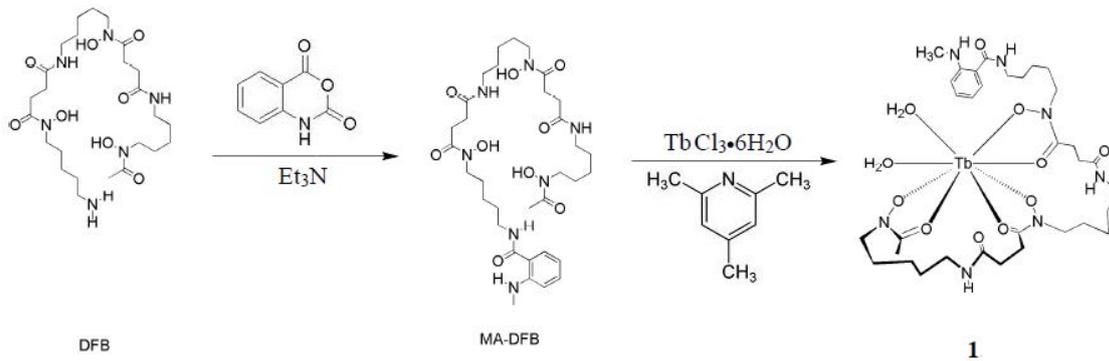
Dans l'eau de mer, le fer est essentiellement coordonné à des ligands organiques. Pour mesurer les traces de fer dans l'eau de mer, Karen Orcutt et son équipe ont proposé d'utiliser un test de déplacement sur un sidérophore luminescent. Un **sidérophore** est une molécule qui complexe spécifiquement le fer.

Le schéma de principe est le suivant :



Dans ce dispositif, l'antenne MA-DFB est excitée sous illumination et transmet en se désexcitant de l'énergie à l'ion terbium (indicateur), qui luminesce en se désexcitant à son tour. Ainsi, lorsque l'ion terbium est déplacé par l'ion fer (analyte), non luminescent, on observe une décroissance de la luminescence du dispositif.

La synthèse du sidérophore luminescent (**1**) est réalisée selon le schéma réactionnel suivant :



DFB : desferrioxamine B

MA-DFB : N-méthylanthranyl-desferrioxamine

TbCl₃·6H₂O : chlorure de Terbium hexahydrate, [Xe] 4f⁹ 6s²

1. Synthèse et propriétés du sidérophore luminescent **1**.

- a. Donner le degré d'oxydation et la configuration électronique du terbium dans **1**.
Justifier l'emploi de la 2,4,6-méthylpyridine dans la synthèse au lieu de la pyridine.
Discuter de la stabilité de **1**.

- b. Calculer le terme spectroscopique fondamental du terbium dans **1**.

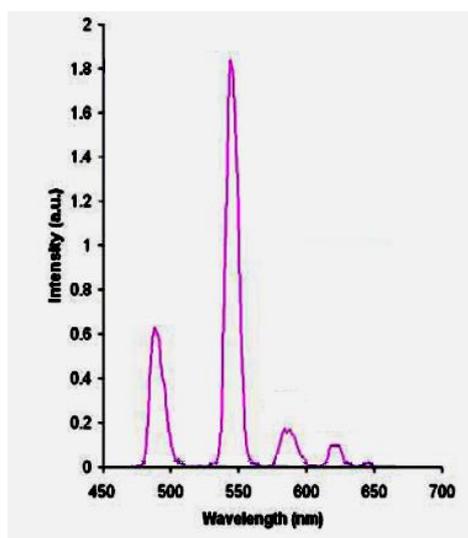
Indiquer les niveaux d'énergie issus de la perturbation du couplage spin-orbite : donner leur ordre et leur valeur en cm⁻¹, sachant l'énergie des niveaux ^(2S+1)Γ_J par rapport à l'énergie du niveau non perturbé est donnée par la relation :

$$E_{s.o.} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

et que le facteur de Landé pour le Terbium est $\lambda = -285 \text{ cm}^{-1}$.

Pour des raisons de commodités pour la suite du problème, on ramènera le niveau fondamental à 0 cm⁻¹.

- c. On donne le spectre d'émission de **1**, réalisé dans l'acétate d'éthyle, avec une longueur d'onde d'excitation de 340nm.



La longueur d'onde d'excitation vous paraît-elle adaptée ?

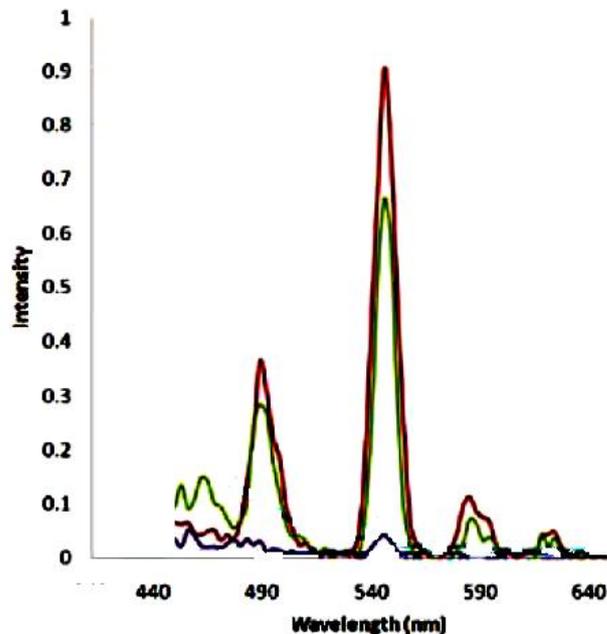
Sachant que le niveau luminescent est ⁵D₄ d'énergie 20500 cm⁻¹, attribuer les différentes raies d'émission en indiquant les niveaux d'énergie impliqués.

Préciser le type de luminescence et sa couleur.

2. Propriétés du sidérophore luminescent 1 dans l'eau

a. On donne le spectre d'émission de 1 dans le méthanol (rouge), dans un mélange méthanol/eau : 50/50 (vert) et dans l'eau (bleu).

Les éléments comme le terbium sont connus pour échanger rapidement les molécules d'eau de leur sphère de coordination avec des molécules de solvant.



Quelle est l'influence du solvant sur le spectre d'émission ? Est-ce un inconvénient pour le dispositif proposé par Karen Orcutt ?

b. L'eau semble donc intervenir dans le phénomène de luminescence de 1.

L'eau présente trois modes fondamentaux de vibration ν_0 à 3756 cm^{-1} , 3657 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} .



Calculer (en nm) les quatre premières harmoniques du mode (b). On rappelle qu'une harmonique est un multiple de la vibration fondamentale ν_0 . Ainsi, la première harmonique $\nu_1 = 2\nu_0$

Compléter le diagramme suivant en faisant apparaître les niveaux excités de l'antenne, du terbium (tels que définis en 1.b) et des harmoniques de l'eau. Proposer alors une explication pour les résultats expérimentaux de 2.a.

Indiquer sur ce diagramme le trajet des électrons au cours de l'utilisation du sidérophore 1 dans l'eau et dans le méthanol.

