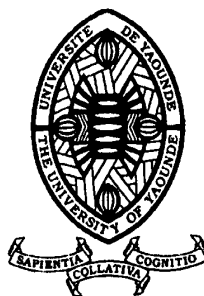


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE DÉPARTEMENT DE
CHIMIE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE
DEPARTMENT OF DEPARTMENT OF
CHEMISTRY

**OXYSULFURES DE LANTHANE(III) (La_2O_2S ET $La_2O_3S_2$) NON- DOPES ET DOPES AU STRONTIUM (II)
OBTENUS VIA SOL-GEL : SYNTHÈSE ET ÉTUDE
THERMOGRAVIMÉTRIQUE**

Mémoire présenté au Département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure
de Yaoundé en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur de l'Enseignement
Secondaire, Deuxième Grade(DI.P.E.S.II) en Chimie

Par :

NDEM MBANG Thierry Staphane
DI.P.E.S.I en Chimie

Sous la direction
Pr LAMBI John NGOLUI
Associate Professor



Année Académique
2015-2016



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com



À

Mes parents,

*MBANG Théophile et MBANG Thérèse Chantal,
Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.*



Je soussigné, **Pr. LAMBI John NGOLUI**, certifie que le mémoire intitulé « **OXYSULFURES DE LANTHANE(III) ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et La_2OS_2) NON-DOPÉS ET DOPÉS AU STRONTIUM OBTENUS VIA SOL-GEL : SYNTHÈSE ET ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE** » est le travail original de **NDEM MBANG Thierry Stéphane** réalisé dans le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'École Normale Supérieure de l'Université de Yaoundé I, sous ma supervision.

Pr. LAMBI John NGOLUI

Ph. D.(Ife), CChem., MRSC

Associate Professor

Department of chemistry

E.N.S. Yaoundé I

University of Yaoundé I

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire en particulier :

- **Le seigneur Dieu tout puissant** qui a permis la réalisation de ce travail.
- **Pr. LAMBI John NGOLUI**, mon directeur de mémoire, dont la constante disponibilité m'a assuré une initiation sans réserve à la recherche et une définition pratique de ce travail ;
- Tous les enseignants du Département de Chimie, de Physique et de science de l'éducation de l'E.N.S. de Yaoundé pour la qualité de la formation reçue ;
- L'équipe du Laboratoire de Chimie des matériaux de l'E.N.S. : **Dr KENFACK TSOBNANG Patrice** pour sa sympathie qui fait de ce laboratoire un lieu de travail agréable ; **Dr LONTIO FOMEKONG Roussin** pour le temps qu'il m'a accordé et pour son tempérament énergique communicatif bien utile, **TEDJIEUKENG KAMTA Hypolite Mathias** pour ses conseils et sa collaboration dans la rédaction de ce mémoire.
- Mes enfants **MBANG NDEM Dylan Ryan David**, **BEMOUYIME NDEM Dylane Ryana Raphaëla** et leur mère **AYISSI BELA Michelle Xaverie** qui ont consentis à beaucoup d'efforts lors de mes absences répétées pour les travaux au Laboratoire.
- Mes frères **BOUYOGO MBANG Éric Christian**, **ONAÏNA MBANG Didier Arnaud**, **KOUSSOU MBANG Claude Cédric**, **ONANA François Rodrigue** et mes amis **MBA Martin Fabrice** et **EVANG EVANG Raphaël** pour leur soutien affectif, et financier dans les tourments de la rédaction de ce mémoire.
- Mes camarades de laboratoire : **MAMA ELOUNDOU Germain**, **TOUPKA Azzi**, **SUENOU Ernest**, **CHEBOU Abigaël** et **NOUEMSI Nadège** pour nos multiples échanges et discussions constructives lors des manipulations.
- Tous mes camarades de la 55^{ième} promotion de l'E.N.S. Yaoundé I pour les travaux en groupe que nous avons menés ensemble.
- La grande famille **EMBOLO**, **NDEM** et **BELA** pour leurs conseils et leur assistance multiforme et permanent qui ont rendu ce travail moins difficile à réaliser.
- Mme **LAMBI EDITH** pour son assistance multiforme durant les séances de lectures et de corrections de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

| | |
|-------------------------------------|------------|
| DÉDICACE | I |
| CERTIFICATION | II |
| REMERCIEMENTS | III |
| ABSTRACT | IX |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS | X |
| LISTE DES FIGURES | XI |
| LISTE DES TABLEAUX | XII |

CHAPITRE 1 :INTRODUCTION GÉNÉRALEET REVUE DE LA

| | |
|---|----------|
| LITTÉRATURE | 1 |
| 1.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE. | 2 |
| 1.1.1. Motivation, justification et problématique de ce travail | 2 |
| 1.1.2. Objectifs du travail | 3 |
| 1.1.3. Méthodologie de la recherche | 4 |
| 1.1.4. Plan du travail | 5 |
| 1.2. REVUE DE LA LITTÉRATURE | 5 |
| 1.2.1. Généralités sur les terres rares | 5 |
| 1.2.1.1.Introduction | 5 |
| 1.2.1.2. Séparation des terres rares | 6 |
| 1.2.1.3.Domains d'application des lanthanides | 7 |
| 1.2.1.4.Applications liées aux propriétés optiques | 7 |
| 1.2.2. L'oleyamine | 8 |
| 1.2.3. Généralités sur l'acide acétylsalicylique (aspirine) | 9 |
| 1.2.3.1. Structure et synthèse | 9 |
| 1.2.3.2. Propriétés physiques et chimiques | 10 |

| | |
|--|-----------|
| 1.2.3.3. Propriétés médicinales et utilisation..... | 11 |
| 1.2.4. Généralités sur les acétylsalicylates métalliques..... | 11 |
| 1.2.5. Généralités sur les oxysulfures de terres rares | 13 |
| 1.2.5.1. Nanoparticules d'oxydes sulfurés de lanthane..... | 13 |
| 1.2.5.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de La_2OS_2 et La_2O_2S | 13 |
| 1.2.6. Les diéthylthiocarbamates métalliques | 14 |
| 1.2.6.1. Définition et structure..... | 14 |
| 1.2.6.2. Classification | 14 |
| 1.2.6.3. Synthèse de diéthylthiocarbamates métalliques..... | 15 |
| 1.2.6.4. Utilisations et applications des métaux de diéthylthiocarbamate | 15 |
| 1.2.7. Généralités sur les sulfures métalliques | 15 |
| 1.2.7.1. Définition et classification..... | 15 |
| 1.2.7.2. Méthodes de préparation des sulfures métalliques..... | 16 |
| 1.2.7.3. Propriétés physiques des sulfures métalliques | 16 |
| 1.2.7.4. Propriétés chimiques | 17 |
| 1.2.7.5. Application des sulfures métalliques..... | 18 |
| 1.2.7.6. Sulfure de lanthane | 18 |
| 1.2.8. Sol gel..... | 18 |
| 1.2.8.1. Caractéristiques de cette technique | 18 |
| 1.2.8.2. Étapes de préparation d'une poudre par «sol gel» | 18 |
| 1.2.8.3. Principe de la technique sol gel..... | 19 |
| 1.2.9. Le dopage..... | 20 |
| 1.2.10. L'analyse thermique : thermogravimétrie | 21 |
| CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE | 22 |
| 2.1. MATÉRIEL ET RÉACTIFS UTILISÉS | 23 |
| 2.1.1. Matériel | 23 |
| 2.1.2. Réactifs | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.2. SYNTHÈSES DES COMPLEXES | 24 |
| 2.2.1. Synthèse du diacétylsalicylate mono diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) ($As_2DLa-OAm$) <i>via</i> sol gel..... | 24 |
| 2.2.2. Synthèse du diacétylsalicylate mono diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) dopé au strontium(II) ($As_2DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$) <i>via</i> sol-gel..... | 25 |
| 2.3. CARACTÉRISATION DES COMPLEXES SYNTHÉTISÉS | 26 |
| 2.3.1. Tests de solubilité..... | 26 |
| 2.3.2. Spectre de Fourier Transformed Infra Ray (FTIR) | 27 |
| 2.3.3. Analyse qualitatives et quantitatives | 27 |
| 2.3.3.1. Analyses qualitatives..... | 27 |
| 2.3.3.2. Analyses quantitatives..... | 28 |
| 2.4. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES | 29 |
| 2.4.1. Décomposition thermique dans le chauffe-ballon | 29 |
| 2.4.2. Décomposition dans le four à moufle : Thermogravimétrie..... | 29 |
| 2.5. ANALYSES QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES RÉSIDUS DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE | 30 |
| 2.5.2. Analyse des résidus inorganiques..... | 30 |
| 2.5.2.1. Analyse qualitative | 31 |
| 2.5.2.2. Analyse quantitative | 31 |
| CHAPITRE 3 :RÉSULTATS ET DISCUSSION | 32 |
| 3.1. PRÉSENTATION ET DESCRIPTION DES PARTICULES DE LANTHANE(III) ($As_2DLa-OAm$, $AsD_2La-OAm$, $As_2DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ et $AsD_2La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$) | 33 |
| 3.2. CARACTÉRISATION DES COMPLEXES | 34 |
| 3.2.1. Tests de solubilité..... | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. Analyse qualitative..... | 36 |
| 3.2.3. Analyse quantitative..... | 36 |
| 3.3. ANALYSE DES SPECTRES IR DES COMPLEXES | 38 |
| 3.4. DECOMPOSITION DANS L’AIR..... | 43 |
| 3.4.1. Décomposition thermique des complexes dans un chauffe-ballon..... | 43 |
| 3.4.2. Décomposition thermique des complexes dans le four à moufle (thermogravimétrie) | 45 |
| INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES | 61 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES..... | 62 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 65 |
| ANNEXES | 68 |
| 2.2.3. Synthèse du mono acétylsalicylate bis diéthylthiocarbamate et d'oleylamine de lanthane(III) (AsD ₂ La-OAm) <i>via</i> sol-gel..... | 68 |
| 2.2.4. Synthèse du mono acétylsalicylate bis diéthylthiocarbamate | 69 |
| et d'oleylamine de lanthane(III) dopé au strontium(II)..... | 69 |
| (AsD ₂ La _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm) <i>via</i> sol-gel..... | 69 |

RÉSUMÉ

Dans ce travail les oxysulfures de lanthane(III) non-dopés ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et La_2OS_2) et dopés de 0,01 % de Sr ($(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ et $(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{OS}_2$) ont été synthétisés par la décomposition thermique des précurseurs correspondants ($\text{As}_2\text{DLa-OAm}$, $\text{AsD}_2\text{La-OAm}$, $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$ et $\text{AsD}_2\text{La}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$). Ces précurseurs ont été préalablement synthétisés par co-précipitation assistée de sol-gel et d'oleylamine en milieu aqueux. Les rendements étaient supérieurs à 75 %. Les précurseurs ainsi obtenus ont été caractérisés par les tests de solubilité, la spectroscopie IR et par les analyses thermiques (changement de phase et thermogravimétrie). Le spectre IR a montré que les groupements fonctionnels attendus dans les complexes synthétisés étaient tous présents.

Au vu des résultats de la thermogravimétrie les quatre complexes étudiés ont présenté trois paliers de perte de masse. Pour $\text{As}_2\text{DLa-OAm}$ et $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, les 3 paliers correspondent, respectivement, au départ de CO_2 et xanthone (1^{er} palier) ; de $2\text{CH}_3\text{COOH}$, CO_2 , xanthone, $2\text{CH}_3\text{COOH}$ et CS_2 (2^{ième} palier) ; et finalement une molécule de $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CS}$ et 2OAm ($2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) (3^{ième} palier). Pour $\text{AsD}_2\text{La-OAm}$ et $\text{AsD}_2\text{La}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, les 3 paliers correspondent, respectivement, au départ de CS_2 et $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CS}$ (1^{er} palier); de CS_2 , $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CS}$, CO_2 et xanthone (2^{ième} palier); et finalement de $2\text{CH}_3\text{COOH}$ et 2OAm ($2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) (3^{ième} palier). Les résidus (produits) de décomposition thermique obtenus lors de l'analyse thermique de ces quatre complexes sont les suivants : pour $\text{As}_2\text{DLa-OAm}$ et $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, les produits de composition sont les dioxysulfures de lanthane(III), $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (non-dopé) et $(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ (dopé au 0,01 % Sr). Pour $\text{AsD}_2\text{La-OAm}$ et $\text{AsD}_2\text{La}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, les produits sont les oxydisulfures de lanthane(III), La_2OS_2 (non-dopé) et $(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{OS}_2$ (dopé au 0,01 % Sr). Les identités des produits de composition comme présentés ci-dessus sont basées sur le rapprochement entre les valeurs des % expérimentaux et théoriques.

Ces résultats indiquent que la décomposition thermique de ces complexes peut constituer un procédé fiable de production de couches minces des oxysulfures métalliques par la MOCVD avec des applications en électronique, optique etc. ...

Mots clés : Précurseurs, oxysulfures, sol-gel, dopé et non-dopé, caractérisation



ABSTRACT

In this work, the oxysulfides of lanthanum(III) non-doped ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et La_2OS_2) and doped with 0,01 % Sr [$(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ and $(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{OS}_2$] have been synthesized by the thermal decomposition of the corresponding precursors ($\text{As}_2\text{DLa-OAm}$, $\text{AsD}_2\text{La-OAm}$, $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$ and $\text{AsD}_2\text{La}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$). These precursors had been previously synthesized by co-precipitation supported by the sol-gel technique and the oleylamine ligand. Yields greater than 75 % were obtained. The precursors so obtained were then characterized by solubility tests, IR spectroscopy and thermal analyses (phase changes and thermogravimetry). IR spectroscopy showed that the functional groups expected in the complexes were effectively present.

The thermogravimetric studies indicate that all the four complexes studied show three weight loss portions. For $\text{As}_2\text{DLa-OAm}$ and $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, the 3 weight loss portions correspond, respectively, to the loss of CO_2 and xanthone (1st weight loss); loss of $2\text{CH}_3\text{COOH}$, CO_2 , xanthone, $2\text{CH}_3\text{COOH}$ and CS_2 (2nd weight loss); and finally, the loss of $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CS}$ and 2OAm ($2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) (3rd weight loss). For $\text{As}_2\text{DLa-OAm}$ and $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, the three weight loss portions correspond, respectively, to the loss CS_2 and $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CS}$ (1st weight loss); the departure of CS_2 , $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{CS}$, CO_2 and xanthone (2nd weight loss); and, finally, the loss of $2\text{CH}_3\text{COOH}$ and 2OAm ($2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) (3rd weight loss). The residues (products of thermal decomposition) for the four complexes are as follows: For $\text{As}_2\text{DLa-OAm}$ and $\text{As}_2\text{DLa}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, the products of decomposition are the dioxysulfides of lanthanum(III), $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (undoped) and $(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$ (doped with 0,01 % Sr). For $\text{AsD}_2\text{La-OAm}$ and $\text{AsD}_2\text{La}_{0,99}\text{-Sr}_{0,01}\text{-OAm}$, the products of decomposition are the oxydisulfides of lanthanum(III), La_2OS_2 (undoped) and $(\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,01})_2\text{OS}_2$ (doped with 0,01 % Sr). The identities of the products of decomposition as presented above are based on the closeness of experimental and theoretical % values of the decomposition residues.

These results show that the thermal decomposition of these complexes could constitute a viable route for the deposition of metal oxysulfides, in general, and the oxysulfides of La(III), in particular, via the MOCVD technique, with potential applications in optics and electronics.

KeyWords: Precursors, oxysulfides, sol-gel, doped and un-doped, characterization.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|----------------------------|---|
| ATD | : Analyse thermique différentiel ; |
| ATG | : Analyse thermique gravimétrique; |
| AS | : Acétylsalicylate; |
| As ₂ DLa-OAm | : diacétylsalicylate mono diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III); |
| AsD ₂ La-OAm | : Mono acétylsalicylate bis diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) ; |
| As ₂ DLa-Sr-OAm | : Bis acétylsalicylate mono diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) dopé au strontium(II); |
| AsD ₂ La-Sr-OAm | : Mono acétylsalicylate bis diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) dopé au strontium(II); |
| Cf. | : Confère; |
| D | : Diéthylthiocarbamate. |
| DRX | : Diffractométrie aux rayons X |
| FTIR | : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy; |
| i.e. | : C'est-à-dire; |
| IR | : Infra rouge ; |
| MEB | : Microscopie par balayage ; |
| MOCVD | : Metal Organic Chemical Vapour Deposition ; |
| OAm | : Oleylamine; |
| OAc | : Acideoléique; |
| OX | : Oxalate ; |
| SEM | : Scanning Electron Microscopy; |
| RMN | : Résonance magnétique nucléaire; |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 01 : Structure de l'acide acétylsalicylique | 9 |
| Figure 02 : Structure de l'ion acétylsalicylate | 12 |
| Figure 03 : Structure de l'acétylsalicylate métallique | 12 |
| Figure 04 : Structure de l'ion diéthylthiocarbamate..... | 14 |
| Figure 05 : Structure du diéthylthiocarbamate métallique | 14 |
| Figure 06 : Dispositif pour la prise des points de fusion | 27 |
| Figure 07 : Dispositif de décomposition dans le chauffe ballon. | 29 |
| Figure 08 : Dispositif de décomposition dans le four à moufle | 30 |
| Figure 09 : Photographie $As_2DLa-OAm$, | |
| Figure 10 : Photographie $AsD_2La-OAm$ | 33 |
| Figure 11 : Photographie $As_2DLa_{0,99}Sr_{0,01}-OAm$, | |
| Figure 12 : Photographie $AsD_2La_{0,99}Sr_{0,01}-OAm$ | 33 |
| Figure 13 : Spectre IR d' $As_2DLa-OAm$ | 38 |
| Figure 14 : Spectre IR d' $AsD_2La-OAm$ | 39 |
| Figure 15 : Spectre IR d' $As_2DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ | 40 |
| Figure 16 : Spectre IR d' $AsD_2La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ | 41 |
| Figure 17 : Courbe thermogravimétrique de $As_2DLa-OAm$ dans la zone 55,8-511,7 °C..... | 46 |
| Figure 18 : Courbe thermogravimétrique de $AsD_2La-OAm$ dans la zone 55,8-511,7 °C..... | 50 |
| Figure 19 : Courbe thermogravimétrique de $AsD_2La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ dans la zone 55,8-511,7 °C | 51 |
| Figure 20 : Courbe thermogravimétrique de $As_2DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ dans la zone 55,8-511,7 °C | 55 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 01 : Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique. | 6 |
| Tableau 02 : Liste des réactifs utilisés | 24 |
| Tableau 03 : Masses obtenues et les rendements des synthèses des différents complexes | 34 |
| Tableau 04 : Résultats des différents tests de solubilités des complexes synthétisés..... | 35 |
| Tableau 05 : Masses d'oxalates de lanthane précipitée et masses de strontium hydroxyde | 37 |
| Tableau 06 : Taux de Lanthane et de Strontium dans les complexes..... | 37 |
| Tableau 07 : Quelques bandes d'absorption d'As ₂ DLa-OAm..... | 39 |
| Tableau 08 : Quelques bandes d'absorption d'AsD ₂ La-OAm..... | 40 |
| Tableau 09 : Quelques bandes d'absorption d'As ₂ DLa _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm..... | 41 |
| Tableau 10 : Quelques bandes d'absorption d'AsD ₂ La _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm..... | 42 |
| Tableau 11 : Changement de phase du AS ₂ DLa-OAm | 43 |
| Tableau 12 : Changement de phase du ASD ₂ La-OAm..... | 44 |
| Tableau 13 : Changement de phase du AsD ₂ La _{0,99-0,01} Sr-OAm | 44 |
| Tableau 14 : Changement de phase du As ₂ DLa _{0,99} - Sr _{0,01} -OAm | 45 |
| Tableau 15 : Données thermogravimétriques d'As ₂ DLa-OAm dans la zone 55,8-511,7 °C..... | 47 |
| Tableau 16 : Données thermogravimétriques d'AsD ₂ La-OAm dans la zone 55,8-511,7 °C..... | 49 |
| Tableau 17 : Données thermogravimétriques d'AsD ₂ La _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm dans la zone 55,8-511,7 °C | 52 |
| Tableau 18 : Données thermogravimétriques d'AS ₂ DLa _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm dans la zone 55,8-511,7 °C | 54 |



CHAPITRE 1 :
INTRODUCTION GÉNÉRALE
ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE.

1.1.1. Motivation, justification et problématique de ce travail

Certaines recherches menées au laboratoire de chimie inorganique des matériaux à l'E.N.S. de Yaoundé consistent à synthétiser des matériaux de céramiques modernes possédant de nombreuses propriétés qui peuvent être : magnétiques, électroniques, optiques, finesse, semi-conductivité, supraconductivité, anticorrosion, luminescence, phosphorescence et les propriétés laser (Comoton., 1996). À travers des procédés tels que la solvo/hydrothermal (Zhang et al. 2010), le processus sol gel, la précipitation, la méthode par l'intermédiaire d'un mélange de surfactants (Wang et al., 2010) suivi d'une décomposition thermique (Niasari et al., 2008), le processus de changement de phase simple (Wang et al., 2008), dont la morphologie et la taille des particules dépendent énormément de la méthode de synthèse utilisée.

Notre laboratoire utilise fréquemment la précipitation et la Co-précipitation pour synthétiser les oxydes métalliques par métathèse suivi d'une décomposition thermique en vue de l'obtention des couches minces d'oxyde métalliques simples et mixtes et de sulfures métalliques simples et mixtes (MOCVD). Récemment, nous avons pensé qu'il serait mieux de synthétiser les complexes comportant deux ligands qui, par pyrolyse pourra donner un produit qui aura des propriétés des oxydes et celles des sulfures métalliques. Travail effectué par (MAGLA, 2014 ; ABOUNA., 2014) et de réduire la taille des particules obtenues par le procédé sol gel comme le démontre les travaux (EBEDE.,2015) et (MBEBI.,2014) sur la synthèse des oxydes de nickel NiO. Les particules La_2O_2S et La_2S_2O ayant déjà été synthétisées par la méthode de métathèse dans notre équipe de recherche (MAGLA., 2014 ; ABOUNA., 2014), l'innovation dans notre travail réside sur l'utilisation d'une autre voie de synthèse à savoir la co-précipitation assistée par sol-gel avec l'oleylamine comme surfactant de l'acétylsalicylate et le diéthylthiocarbamate de lanthane(III) comme précurseur.

La revue de la littérature montre que les oxysulfures métalliques sont synthétisés par des mélanges de sulfures et oxydes correspondants. Le tout placé dans des tubes de quartz scellés sous vide et soumis à des traitements thermiques dans un intervalle de Température comprise entre 600 et 1200 °C (Damien Pauwels, 2003). Ceci exige la mise en place d'un système de haute technologie. Dans ce travail, nous voulons introduire une autre méthode de synthèse de ces oxysulfures tout en réduisant considérablement la taille des particules à une température moyenne de 500 °C.

La **motivation** de ce travail vient du besoin de synthétiser pour la première fois des complexes comportant deux ligands (diéthylthiocarbamate et acétylsalicylate) par la méthode co-précipitation assistée de sol gel avec pour surfactant l'oleylamine qui, par décomposition thermique donnerons des oxysulfures métalliques aux propriétés intéressantes. L'optimisation de ces propriétés pourrait nous permettre d'apporter une contribution à la révolution de quelques domaines de pointe comme l'industrie chimique (réactifs, catalyse, céramiques etc.), l'électronique (semi-conducteur), des propriétés magnétiques (cartes de crédits etc.).

La **justification** de ce travail vient des applications de ces oxysulfures métalliques en électronique, optique, électro-optique, nanotechnologie et bien d'autres.

La **problématique** est de trouver une nouvelle voie de synthèse, de réduire la taille des particules et en fin d'améliorer ainsi que de modifier leurs propriétés à travers le dopage au strontium(II) des oxysulfures de lanthane(III) dans le but d'augmenter leur surface d'absorption et de réduire considérablement la quantité nécessaire pour la formation des couches minces.

1.1.2. Objectifs du travail

Les objectifs que vise ce travail sont de deux ordres : les objectifs à court terme et les objectifs à long terme.

Objectifs à court terme

Ce travail vise à :

- Synthétiser les complexes de diéthylthiocarbamate acétylsalicylate de lanthane(III), diéthylthiocarbamate acétylsalicylate de lanthane(III) dopé au strontium(II) tous associés à l'oleylamine.
- Caractériser chacun de ces complexes ;
- Effectuer les décompositions thermiques à l'air libre de ces complexes ;
- Analyser les différents produits de décomposition.

Objectifs à long terme (but)

L'objectif à long terme de ce travail est la production et la caractérisation des couches minces d'oxysulfures métalliques correspondant respectivement au diéthylthiocarbamate acétylsalicylate métallique non dopés et dopés au strontium(II) via sol gel avec comme surfactant l'oleylamine qui, par décomposition thermiques des précurseurs donneront les oxysulfures suivants La_2O_2S , La_2OS_2 , $(La_{0,99}Sr_{0,01})_2O_2S$ et $(La_{0,99}Sr_{0,01})_2OS_2$.

1.1.3. Méthodologie de la recherche

La méthodologie est la suivante :

- Les complexes de diéthylthiocarbamate acétylsalicylate de lanthane(III) et diéthylthiocarbamate acétylsalicylate de lanthane(III) non-dopé et dopé au strontium(II) seront préparés par co-précipitation en solution aqueuse via sol gel avec l'oleylamine comme surfactant ;
- Les complexes synthétisés seront caractérisés par : les tests de solubilité, la détermination du taux métallique, l'analyse infrarouge et l'analyse qualitative et quantitative ;
- La décomposition thermique de chacun des complexes se fera qualitativement dans le chauffe-ballon et quantitativement dans le four à moufle (changement de phase et thermogravimétrie) ;

- Les produits de décomposition seront analysés par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique par balayage (SEM).

1.1.4. Plan du travail

Ce travail est reparti comme suit :

Le chapitre 1 qui est **l'introduction générale et revue de la littérature**, donne la motivation, la justification, la problématique, les objectifs, la méthodologie et les généralités de ce travail.

Le chapitre 2 qui est la **partie expérimentale**, présente le matériel et les réactifs, et donne les procédures de synthèse, de caractérisation, de décomposition thermique à l'air libre et l'analyse des produits de décomposition de nos différents oxysulfures métalliques.

Le chapitre 3 présente les différents résultats obtenus et leurs interprétations. Enfin la quatrième partie intitulée **Conclusion générale et perspectives** résume le travail, donne les conclusions majeures tirées et quelques perspectives afin de mieux parfaire ce travail dans l'avenir.

1.2. REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.2.1. Généralités sur les terres rares

1.2.1.1. Introduction

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants). Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau ; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures quine diffère que d'un élément au suivant par addition d'un électron dans la couche profonde 4f (d'où le nom d'éléments 4f que leur donnent parfois les physiciens).

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

LEGENDE :

- Métaux (bleu)
- Métalloïdes (orange)
- Non-métaux (vert)
- Métaux alcalins (bleu clair)
- Métaux alcalino-terreux (bleu foncé)
- Métaux de transition (bleu gris)
- Lanthanides (bleu très foncé)
- Actinides (bleu noir)
- Métalloïdes (orange)
- Chalcogènes (vert clair)
- Halogènes (vert foncé)
- Gaz nobles (bleu très clair)

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa) :

- Ne - gaz
- Hg - liquide
- Fe - solide
- Tc - synthétique

TABLEAU PÉRIODIQUE :

| PERIODE | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 1 H 1.0079 HYDROGÈNE | 2 He 4.0026 HÉLIUM | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 3 Li 6.941 LITHIUM | 4 Be 9.0122 BÉRYLLIUM | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 11 Na 22.990 SODIUM | 12 Mg 24.305 MAGNÉSIMUM | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 19 K 39.098 POTASSIUM | 20 Ca 40.078 CALCIUM | 21 Sc 44.956 SCANDIUM | 22 Ti 47.867 TITANE | 23 V 50.942 VANADIUM | 24 Cr 51.996 CHROME | 25 Mn 54.938 MANGANÈSE | 26 Fe 55.845 FER | 27 Co 58.933 COBALT | 28 Ni 58.693 NICKEL | 29 Cu 63.546 CUIVRE | 30 Zn 65.38 ZINC | 31 Ga 69.723 GALLIUM | 32 Ge 72.64 GERMANIUM | 33 As 74.922 ARSENIC | 34 Se 78.96 SÉLÉNIUM | 35 Br 79.904 BROME | 36 Kr 83.798 KRYPTON |
| 5 | 37 Rb 85.468 RUBIDIUM | 38 Sr 87.62 STRONTIUM | 39 Y 88.906 YTRIUM | 40 Zr 91.224 ZIRCONIUM | 41 Nb 92.906 NIOBIUM | 42 Mo 95.96 MOLYBDÈNE | 43 Tc (98) TECHNÉTIUM | 44 Ru 101.07 RUTHÉNIUM | 45 Rh 102.91 RHODIUM | 46 Pd 106.42 PALLADIUM | 47 Ag 107.87 ARGENT | 48 Cd 112.41 CADMIUM | 49 In 114.82 INDIUM | 50 Sn 118.71 ÉTAIN | 51 Sb 121.76 ANTIMOINE | 52 Te 127.60 TELLURE | 53 I 126.90 IODE | 54 Xe 131.29 XÉNON |
| 6 | 55 Cs 132.91 CÉSILIUM | 56 Ba 137.33 BARYUM | 57-71 La-Lu Lanthanides | 72 Hf 178.49 HAFNIUM | 73 Ta 180.95 TANTALE | 74 W 183.84 TUNGSTÈNE | 75 Re 186.21 RHÉNIUM | 76 Os 190.23 OSMIUM | 77 Ir 192.22 IRIDIUM | 78 Pt 195.08 PLATINE | 79 Au 196.97 OR | 80 Hg 200.59 MERCURE | 81 Tl 204.38 THALLIUM | 82 Pb 207.2 PLOMB | 83 Bi 208.98 BISMUTH | 84 Po (209) POLONIUM | 85 At (210) ASTATE | 86 Rn (222) RADON |
| 7 | 87 Fr (223) FRANCIUM | 88 Ra (226) RADIUM | 89-103 Ac-Lr Actinides | 104 Rf (267) RUTHÉRFORIUM | 105 Db (268) DUBNIUM | 106 Sg (271) SEABORGIUM | 107 Bh (272) BOHRMIUM | 108 Hs (277) HASSIUM | 109 Mt (276) MEITNERIUM | 110 Ds (281) DARMSTADTIUM | 111 Rg (280) ROENTGENIUM | 112 Cn (285) COPERNICIUM | 113 Uut (...) UNUNTRIUM | 114 Fl (287) FLEROVIUM | 115 Uup (...) UNUNPENTIUM | 116 Lv (291) LIVERMORIUM | 117 Uus (...) UNUNSEPTIUM | 118 Uuo (...) UNUNOCTIUM |

LANTHANIDES :

| 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
|--------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| La 138.91 LANTHANE | Ce 140.12 CÉRIUM | Pr 140.91 PRASEODYME | Nd 144.24 NÉODYME | Pm (145) PROMÉTHIUM | Sm 150.36 SAMARIUM | Eu 151.96 EUROPIUM | Gd 157.25 GADOLINIUM | Tb 158.93 TERBIUM | Dy 162.50 DYSPROSIUM | Ho 164.93 HOLMIUM | Er 167.26 ERBIUM | Tm 168.93 THULIUM | Yb 173.05 YTTÉRIUM | Lu 174.97 LUTÉTIUM |

ACTINIDES :

| 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Ac (227) ACTINIUM | Th 232.04 THORIUM | Pa 231.04 PROCTACTINIUM | U 238.03 URANIUM | Np (237) NEPTUNIUM | Pu (244) PLUTONIUM | Am (243) AMÉRICIUM | Cm (247) CURIUM | Bk (247) BERKÉLIUM | Cf (251) CALIFORNIUM | Es (252) EINSTEINIUM | Fm (257) FERMIUM | Md (258) MENDELÉVIUM | No (259) NOBÉLIUM | Lr (262) LAWRENCIUM |

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009). La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Tableau 1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique

1.2.1.2. Séparation des terres rares

La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique malgré l'efficacité des techniques d'échanges d'ions et d'extraction par solvants ; cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications. Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites "classiques". Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des valences différentes de 3 et, d'autre part, de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des méthodes d'oxydation ou de réduction sélective tandis que les seconds peuvent être extraits, du

moins partiellement, par les *méthodes de fractionnement* (précipitation ou cristallisation).

Les sels de terres rares utilisés sont presque toujours des nitrates, bien que certains sels complexes tels que les citrates aient donné des résultats encourageants. En tout cas, le facteur de séparation n'est élevé qu'avec des solutions aqueuses de force ionique élevée, c'est-à-dire fortement acides et très concentrées. Cette dernière condition est évidemment favorable au traitement de grandes quantités de produits et explique le développement qu'a pris rapidement le **procédé d'extraction par solvants** pour la séparation des lanthanides à l'échelle industrielle. C'est l'extraction liquide-liquide qui se prête le mieux à une continuité totale des fractionnements, avec la mise en œuvre des techniques de reflux, faciles à pratiquer entre deux liquides.

1.2.1.3. Domaines d'application des lanthanides

L'utilisation des lanthanides a d'abord fait appel à des mélanges, tels que le mischmétal (mélange des métaux de lanthanides du groupe cérique) utilisé en alliage avec 30 % de fer pour la fabrication des pierres à briquets. Les domaines d'applications se sont multipliés lorsque qu'il a été possible de bien séparer les terres rares et de nos jours ces applications sont de très haute valeur ajoutée.

1.2.1.4. Applications liées aux propriétés optiques

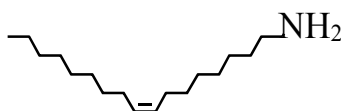
Pour le cérium $[Xe]6s^25d^14f^1$, l'électron *f* apparaît dans la configuration de base de l'atome neutre. Le cérium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons *6s* et de l'électron *5d*. Dans la plupart des combinaisons chimiques, la valence trois prédomine pour les ions lanthanides. Dans le cas du gadolinium (milieu de la série) la configuration de base est $[Xe]6s^25d^14f^7$, et par conséquent, le métal est "naturellement" trivalent (comme le lanthane et le lutétium).

Un autre domaine privilégié de la luminescence des terres rares est celui de la radiographie médicale. L'image radiologique est transformée en image optique par

un écran renforceur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, lumière à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles qu'aux rayons-X. Cela conduit de nos jours au développement de l'imagerie médicale.

1.2.2. L'oleylamine.

L'Oleyleamine est une amine primaire de l'alcène (9Z) –Octadecene et semblable en structure à l'acide oléique d'acide gras. C'est un liquide légèrement jaune de formule moléculaire C₁₈H₃₇N insoluble dans l'eau, de densité 0,813g/cm³ et son point de fusion est 21°C. Le nom reconnu par l'IUPAC est : (Z)-Octadec-9-enylamine, mais il peut aussi avoir d'autres dénominations telles que 9-Octadecenylamine ou 1-Amino-9-octadecene et dont la structure est :



L'Oleyleamine (OAm) est un autre alkyl amine fondamental de longue chaîne, tel que l'hexadecylamine (HDA) qui peut agir comme donneur d'électron à températures élevées. (Rubioetal,1995). Le point d'ébullition

Élevé d'OAm (3500°C) autorise la possibilité d'employer les fortes conditions

de chauffage si nécessaire. Il est fortement corrosif et cause aisément des brûlures de la peau. Le matériel de protection personnel approprié est recommandé chaque fois qu'on utilise ce produit chimique (Borgesetal.,2011). C'est un réactif commun dans la synthèse chimique des particules qui peut fonctionner comme dissolvant pour le mélange de la réaction et comme agent coordonné pour stabiliser la surface des particules. Cependant, l'OAm seul ne peut réagir comme un disolvant pour beaucoup de composés organiques et inorganiques, mais il peut aussi devenir un surfactant et même un réducteur doux.

De façon intéressante, l'OAm commercial a un coût beaucoup inférieur que les alkylamines pur communément utilisées, pourtant quelques inquiétudes

concernant la pureté (avec seulement 70% de pureté) et les reproductibilités des réactions sont relevés. Bien que l'OAm présente une basicité et affinité semblable à celles des métaux à travers son groupe fonctionnel NH₂, la résultante morphologique et cristalline de particules produites peut être considérablement différente (Mourdikoudis et *al.*,2013). Dans le contexte de compréhension du mode de liaison d'OAm avec des particules de surface, la spectroscopie FTIR est devenue un outil de caractérisation fondamental (Siesler et *al.*,2002).

1.2.3. Généralités sur l'acide acétylsalicylique (aspirine)

1.2.3.1. Structure et synthèse

La structure (Compton, 1996 ; Hill, 1984) de l'acide acétylsalicylique est donnée par la **figure 1** :

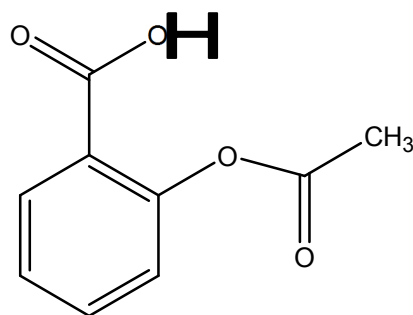
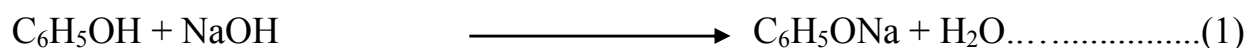
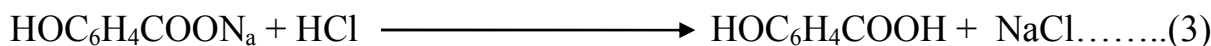
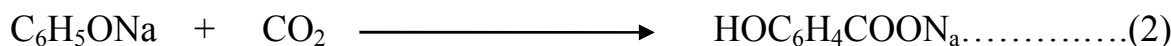


Figure 1 : Structure de l'acide acétylsalicylique

L'aspirine est préparée commercialement à partir du phénol, sur la base de la synthèse de Kolbe, (Finar, 1996 ; Takop, 1998) comme l'indique les équations (1), (2), (3) et (4) suivantes :



Phénol



Acide salicylique



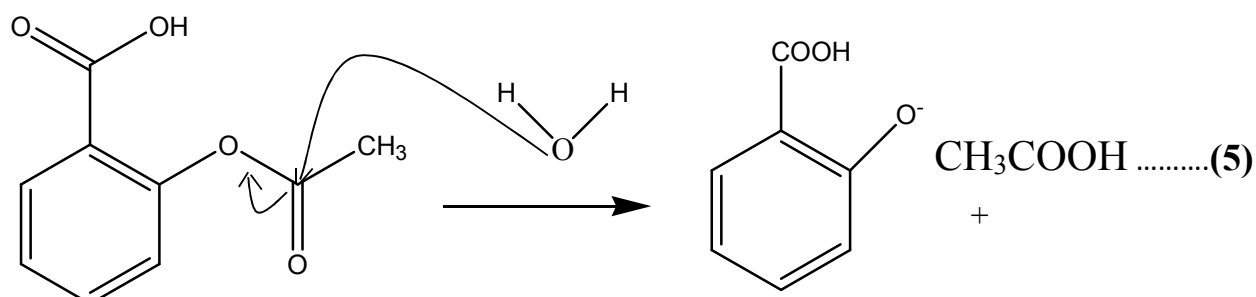
Anhydride acétique

aspirine

1.2.3.2. Propriétés physiques et chimiques

L'acide acétylsalicylique (aspirine) est agent généralement utilisé comme médicament avec plusieurs propriétés extraordinaires (Muhammad Sher, 2008). Par exemple, il se décompose lorsqu'il est chauffé et ne possède pas de véritable point de fusion bien défini. Pour cette raison, la décomposition variant de 128 à 135 °C est généralement obtenue en utilisant une plaque chauffante électrique. La recristallisation de l'aspirine est souvent réalisée à partir d'un mélange d'éther et de pétrole léger (Catherine, 1996). Les observations ont montré que la recristallisation du composé dans un solvant à point d'ébullition élevé ou pendant des périodes prolongées d'ébullition conduit souvent à la décomposition (Muhammad Sher, 2008).

L'aspirine peut être soumise à une hydrolyse alcaline à la suite d'un mécanisme intramoléculaire comme le montre l'équation (5) et a une solubilité dans l'eau (Catherine, 1996).



(Costello et al., 1987) ont montré qu'il y a désacétylation de l'aspirine en salicylate dans le système sanguin causé par une enzyme arylestérase intra érythrocytaire. Ces mêmes auteurs ont montré que la présence d'acides oléique, linoléique et d'acide laurique dans les globules rouges augmentent l'hydrolyse de l'aspirine (Jourdiar, 1996 ; Haines, 1999).

1.2.3.3. Propriétés médicinales et utilisation

Les quatre principales propriétés médicinales de l'aspirine sont : ses propriétés anti-inflammatoires ; antipyrétique ; analgésique et antiagrégant, donnent à ce médicament une application à grande échelle.

Dans son effet anti-inflammatoire, l'aspirine est connue pour inhiber de manière irréversible la cyclo-oxygénase l'enzyme responsable de la production de prostaglandines (substances inflammatoires et productrice de la douleur) à la fois dans le système nerveux central et périphérique (Muhammad Sher, 2008).

Dans son effet antipyrétique, elle fait baisser la fièvre en réduisant la production de prostaglandines dans l'hypothalamus, thermostat de la température corporelle (Stanley, 1975 ; Muhammad Sher 2008).

Dans son effet analgésique, l'aspirine réduit la douleur en bloquant la production des hormones responsables des messages transmis aux récepteurs de la douleur dans le cerveau, d'où son efficacité sur les migraines et les douleurs d'origines diverses. Par le même mode d'action, elle réduit les inflammations résultant d'une dilatation vasculaire, comme les coups de chaleur qui ne s'accompagnent pas forcément de coups de soleil (Muhammad Sher, 2008).

L'effet antiagrégant de l'aspirine consiste à diminuer l'agrégation des plaquettes sanguines et inhibe ainsi la formation des caillots sanguins (Muhammad, 2008).

1.2.4. Généralités sur les acétylsalicylates métalliques

1.2.4.1. Définition et structure

Les acétylsalicylates métalliques sont des sels métalliques de l'aspirine (Takop, 1999). Le ligand est l'ion acétylsalicylate dont la structure est donnée par la **figure 2**.

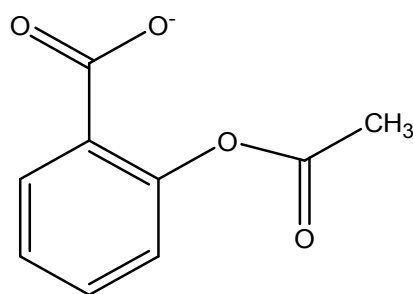
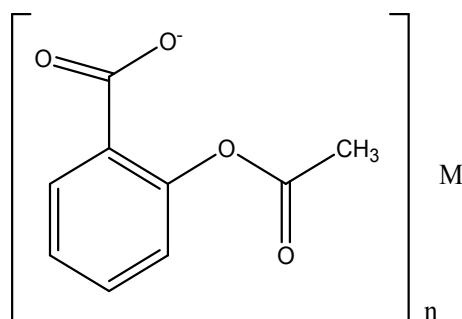


Figure 2: Structure de l'ion acétylsalicylate

Les acétylsalicylates métalliques sont représentés par la structure présentée par la **figure 3**



M=métal ; **n** = valence du métal

Figure 3 : Structure de l'acétylsalicylate métallique

1.2.4.2. Synthèse des acétylsalicylates métalliques

Les acétylsalicylates métalliques sont préparés par métathèse dans une solution aqueuse entre d'acétylsalicylate de sodium par ajout d'une solution aqueuse de sel de métallique correspondant (Nguechoung., 2010).

L'acétylsalicylate de sodium est d'abord préparé par ajout de la poudre d'acide acétylsalicylique dans une solution stoechiométrique de carbonate de sodium. Une solution aqueuse obtenue par dissolution d'une quantité stoechiométrique du sel de ce métal dans de l'eau est ajouté doucement avec agitation dans la solution d'acétylsalicylate de sodium, il se forme un précipité. Le précipité obtenu est filtré, lavé puis séché dans une étuve.

1.2.5. Généralités sur les oxysulfures de terres rares

Les oxysulfures de terres rares sont classés en trois types à savoir :

- Les oxysulfures de type Ln_2O_2S ($Ln=La, Yb, Y$) ;
- Les oxysulfures de type $Ln_2O_2S_2$ ($Ln=La, Pr, Nd$) ;
- Les oxysulfures de type Ln_2OS_2 ($Ln=Sm, Tb, Dy, Er, Yd, Y$) : ce type d'oxysulfure ne se rencontre qu'avec six terres rares.

Dans la plupart des cas, la préparation des oxysulfures est effectuée à partir des sulfures et des oxydes correspondants. Le mélange est placé dans un tube et les traitements thermiques sont réalisés dans un intervalle de température entre 600 et 1200 °C (Damien Pauwels, 2003).

Les oxysulfures de terres rares ont des propriétés physico chimiques intéressantes notamment la stabilité chimique, thermique et les propriétés optiques. Il est annoté que nous nous intéresserons aux oxysulfures de lanthane(III).

1.2.5.1. Nanoparticules d'oxydes sulfurés de lanthane

Les nanoparticules sont des éléments ayant une taille nanométrique, entre 1 et 100 nanomètres (1nanomètre est 1000 millions de fois plus petit qu'un mètre). L'échelle est de l'ordre des molécules. Utilisées dans tous les domaines depuis les années90, les nanoparticules sont de plus en plus présentes dans notre quotidien (cosmétiques, peinture, électronique, informatique...). Elles pourraient même être utilisées en médecine, où leur fonction serait de délivrer spécifiquement des médicaments aux cellules qui en ont besoin, et en évitant les cellules saines, par exemple dans le traitement des tumeurs.

1.2.5.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de La_2OS_2 et La_2O_2S

Elles sont synthétisées via sol-gel à l'aide du surfactant l'oleylamine pendant une durée de 40 à 60 minutes avec comme précurseur l'acétylsalicylate de diéthylthiocarbamate de lanthane(III) non-dopé et dopé au strontium(II) puis séchage à l'étuve à 140 °C pendant 72 heures.

1.2.6. Les diéthylthiocarbamates métalliques

1.2.6.1. Définition et structure

Les diéthylthiocarbamates métalliques sont des sels métalliques de l'acide diéthylthiocarbamique. Ils résultent de la combinaison de l'ion diéthylthiocarbamate et d'un ion métallique (Oben, 1998). Le ligand ici est l'anion diéthylthiocarbamate dont la structure est donnée par la **figure 4**.

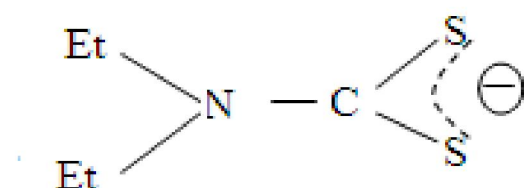
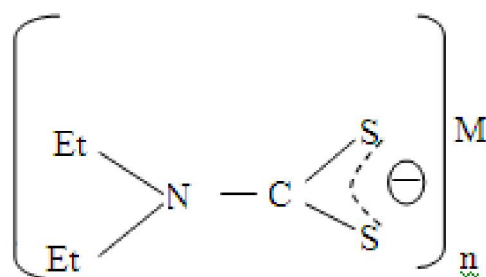


Figure 4 :Structure de l'ion diéthylthiocarbamate

Les diéthylthiocarbamates métalliques sont représentés par la structure présentée par la **figure 5**



M= métal ; **n** = valence du métal

Figure 5 :Structure du diéthylthiocarbamate métallique

1.2.6.2. Classification

La classification des diéthylthiocarbamates métalliques principalement sur leur solubilité dans l'eau ou leur liaison caractéristique.

Suivant leur solubilité, nous pouvons distinguer les diéthylthiocarbamates métalliques solubles (exemple : diéthylthiocarbamates de potassium (K) et de

sodium (Na)) et les diéthylthiocarbamates métalliques insolubles (exemple de diéthylthiocarbamates de calcium (Ca) et de plomb (Pb)). Suivant leur liaison caractéristique on distingue deux classes ; les diéthylthiocarbamates du groupe 1 sont ioniques (exemple NaS₂CN(C₂H₅)₂) tandis que les diéthylthiocarbamates de métaux excepté le bore et ceux du groupe 1 par exemple Cu, Cd, Pb, Hg) sont covalents.

1.2.6.3. Synthèse de diéthylthiocarbamates métalliques

Elle s'effectue en deux étapes :

- La première étape consiste à synthétiser le diéthylthiocarbamate des métaux alcalins à partir du disulfure de carbone et du diéthylamine en présence d'une solution alcaline ;
- La deuxième étape consiste à faire réagir ces derniers avec une solution d'ion métallique (Oben, 1998).

1.2.6.4. Utilisations et applications des métaux de diéthylthiocarbamate

Les diéthylthiocarbamates métalliques trouvent leurs domaines d'application en :

- **Médecine** : ils peuvent présenter une activité anti-tumorale ou agir comme un inhibiteur de certains enzymes (Stéphanie, 2007) ;
- **Agriculture** : ils constituent une importante famille de fongicides organiques (Albert, 1988 ; Stéphanie, 2007) ;
- **Industrie électronique** : ils sont utilisés dans la production des semi-conducteurs, supraconducteurs, piles à combustibles etc...

1.2.7. Généralités sur les sulfures métalliques

1.2.7.1. Définition et classification

Les sulfures métalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels le soufre est lié à un atome métallique. Certains métaux se trouvent dans la

nature en combinaison avec le soufre, se sont par exemple le Zn, Pb, Cu, Hg et Ni. Ils sont utilisés comme précurseurs pour les extractions des métaux (Oben., 1998).

Les sulfures métalliques sont classés en fonction de leur solubilité dans l'eau ou en fonction de leur liaison caractéristique. Ils sont aussi classés en fonction de leur capacité de précipitation dans la solution acidifiée.

Basé sur leur solubilité, il existe les sulfures métalliques insolubles (par exemple les sulfures de Ca, Mg, Zn, Fe, Cu et Pb) suivant leur précipitation dans une solution acidifiée, les sulfures métalliques sont regroupés en 02 classes ; les sulfures métalliques qui précipitent dans la solution acidifiée (par exemple sulfures de Fe, Pb et Cu) et les sulfures métalliques qui ne précipitent pas dans la solution acidifiée par exemple (sulfure de K, Na, Ca, Mg et Zn) (Holderness et al ; 1985).

Suivant leur liaison caractéristique, les sulfures métalliques sont regroupés en 2 classes : les sulfures métalliques du groupement ionique sont par exemple Na_2S alors que les sulfures des autres métaux excepté le bore (par exemple Cu, Cd, Pb, Hg) sont covalents.

1.2.7.2. Méthodes de préparation des sulfures métalliques

Il existe plusieurs méthodes de préparation de sulfures métalliques parmi lesquelles :

i) La fusion du soufre avec un métal (Bechet et Labé, 1841)

ii) Union directe du soufre et du métal en chauffant le mélange

iii) Le chauffage d'un oxyde métallique avec du soufre en excès ; il se forme de l'acide sulfureux, et un sulfure métallique (Bechet et Labé, 1841)

iv) La décomposition thermique des métaux dialkyldithiocarbamates (Tinto et O. Paul, 1999)

Exemples : Sulfure de Pb, Cu, Cd.

v) La réduction des sulfates.

1.2.7.3. Propriétés physiques des sulfures métalliques

Les sulfures métalliques sont des solides, toujours cassants, brillants ou ternes, inodores ou dégageant une odeur d'acide sulfurhydrique due à leur décomposition ; il n'y a que ceux qui sont solubles qui ont une saveur désagréable (Bechet et Labé, 1841).

1.2.7.4. Propriétés chimiques

a) Action de la chaleur

Soumis à l'action de la chaleur, ils se fondent pour la plupart, mais leur fusibilité est en raison inversé de celle du métal qui leur a donné naissance ; c'est-à-dire si le métal est très fusible, ils sont moins fusibles ; si au contraire le métal est peu fusible, ils se fondent plus facilement que lui.

Quelques-uns sont volatiles tel que le sulfure de mercure ; d'autres sont décomposés en partie et peuvent passer à l'état protosulfures (Bechet et Labé, 1841).

b) Action de l'eau

Il n'y a qu'un petit nombre de sulfures métalliques qui soient solubles dans l'eau ; quelques un de ces sulfures se décomposent rapidement (Bechet et Labé, 1841).

c) Action de l'air et de l'oxygène

L'air et l'oxygène les changent facilement en sulfate ou en oxyde, avec dégagement d'acide sulfureux, surtout sur l'influence de la chaleur ((Bechet et Labé, 1841).

d) Action des métaux

Les métaux électropositifs enlèvent le soufre aux sulfures des métaux électronégatifs. (Bechet et Labé, 1841)

e) Action des acides

Les acides les décomposent, surtout sur l'influence de l'eau qui, se décompose sous forme d'acide sulfurhydrique, d'oxyde et de sel (Bechet et Labé, 1841).

f) Action des oxydes

Les oxydes de la première section se décomposent à chaud les sulfures des quatre dernière, ils les transforment en oxyde en se changeant en sulfures solubles (Bechet et Labé, 1841).

1.2.7.5. Application des sulfures métalliques

L'intérêt d'étudier les sulfures métalliques provient de leurs applications qui incluent : les céramiques, les couches minces, l'électronique, les piles etc.

1.2.7.6. Sulfure de lanthane

Le sulfure de lanthane est obtenu en chauffant le métal dans un courant de vapeur de sulfure de carbone. Il est jaune, et se décompose dans l'eau froide en dégageant de l'hydrogène sulfuré et formant de l'hydrate blanc (Wurtz et Treuttel, 1840).

1.2.8. Sol gel

1.2.8.1. Caractéristiques de cette technique

- Le sol-gel est formé de particules colloïdales
- Le gel doit être rigide pour prévenir la migration des atomes durant le séchage.

1.2.8.2. Étapes de préparation d'une poudre par « sol gel »

- La formation de la solution colloïdale.
- La gélotion de cette solution.
- L'évaporation de l'eau.
- La calcination.

1.2.8.3. Principe de la technique sol gel

On prépare le sol en dispersant les particules dans l'eau. On obtient une solution colloïdale (les particules sont en suspension).

La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (*i.e.* le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (*i.e.* le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial (Brinker, 1990). Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C).

La souplesse du procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les poudres. Cette méthode ayant la capacité intéressante de réduire la structure du cristal de LaOS₂ et de LaO₂S en nanoparticules continue à attirer les scientifiques de plus en plus des recherches plus poussées, et considérablement. La distribution des dimensions des particules et la morphologie sont en outre contrôlées en introduisant des surfactants supplémentaires (OAc et TOP). Cette dernière méthode est celle que nous utiliserons dans la suite de notre travail.

Par ailleurs, il existe d'autres voies de synthèse qui emploient le sol gel à l'exemple de la réaction hydrothermale. Dans cette stratégie de synthèse les réactifs sont mis dans un bécher. Ensuite l'eau non-ionisée et un mélange de deux surfactants sont ajoutés dans le bécher. Le mélange de solution est remué pendant 15 min et est transféré dans un Téflon jaugé en acier inoxydable, scellé et chauffé à 180 °C pendant 12 h. Le précurseur recueilli par centrifugation, lavé avec de l'eau non-ionisée et l'éthanol, il est séché à 60 °C. La poudre est obtenue par calcination du précurseur à 400 °C pendant 2 h. (Bin et *al.*, 2013).

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Le principe du procédé sol-gel, autre fois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- **Voie inorganique** ou **colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures<) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toute fois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

1.2.9. Le dopage

Le dopage est une opération qui consiste dans le domaine des semi-conducteurs, à ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés. Un dopant encore appelé agent de dopage, est un élément d'impureté qui est inséré dans une substance en très faible concentration, afin de modifier les propriétés électroniques ou optiques de la substance dopée (Del et al. 1981) dans les substances cristallines, les atomes du dopant très souvent se substituent à des éléments qui étaient dans le réseau cristallin du matériau. Ces

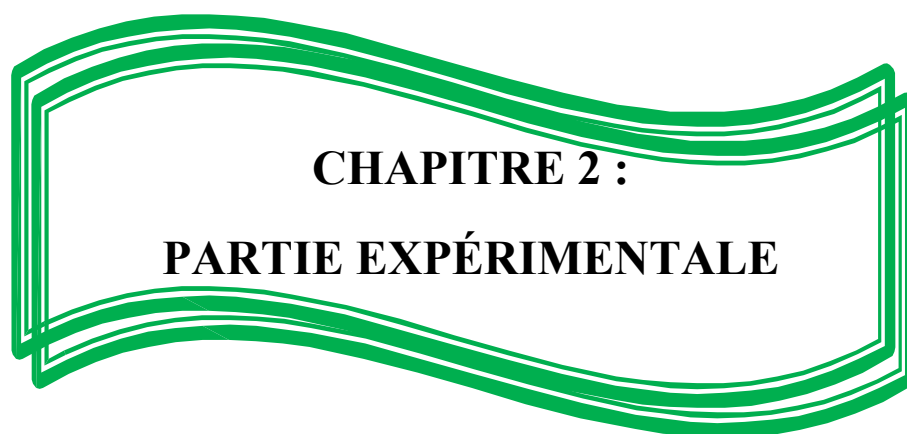
matériaux sont très souvent des cristaux d'un semi-conducteur, destiné à être utilisé dans l'électronique à l'état solide. (Del et al., 1981).

1.2.10. L'analyse thermique : thermogravimétrie

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique. L'analyse thermique peut être (ATG) ou différentielle (ATD).

1.2.10.1. La thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température. Comme les courbes de variations de poids sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont importantes. L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), et d'un thermocouple pour mesurer la température. Cependant, en thermogravimétrie, plusieurs difficultés sont rencontrées dans l'élaboration et l'interprétation des thermogrammes en l'occurrence : la précision des mesures de masse et de température, la précision de l'environnement et le calibrage du dispositif utilisé. (Vallet.,1972).



CHAPITRE 2 :
PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. MATÉRIEL ET RÉACTIFS UTILISÉS

2.1.1. Matériel

Les différents matériels employés tout au long de ce travail sont énumérés ainsi qu'il suit :

- Une balance électronique de marque A and GF-200, de précision 0,001 g de capacité maximale 210 g ;
- Un appareil de marque STUART scientific melting point (SMP), pour la prise du point de fusion ;
- Une étuve de marque MEMMERT de puissance 1300W et de température maximale 220 °C pour le séchage des différents produits ;
- Un agitateur magnétique de marque LABTECH pour l'homogénéisation des milieux réactionnels ;
- Un thermomètre gradué de 0 à 360 °C pour les prises de températures de fusion et des températures de décomposition dans l'air ;
- Un ordinateur pour l'enregistrement automatique des températures de la thermogravimétrie ;
- Un chauffe ballon de marque SINGSUNG de puissance 1500 W pour la décomposition à l'air ;
- Un thermomètre digital à thermocouple de marque EXTECH pour la prise des températures de la thermogravimétrie et des températures de décompositions dans l'air ;
- Un four à moufle électrique de marque SATER M.O.O.612, de 0 à de 2 kW puissance et de température maximale 1200 °C pour la décomposition thermogravimétrique ;
- Une plaque chauffante de marque IKA COMBITHERM pour le chauffage de solutions ;

- Les différentes verreries de laboratoire, du papier filtre de marque WHATMAN for quality de diamètre 125 mm pour les différentes filtrations, la hotte, etc....

2.1.2. Réactifs

Pour la synthèse et la caractérisation de nos composés, nous avons utilisés les réactifs dont les noms, les degrés de pureté et les provenances sont données dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Liste des réactifs utilisés

| Réactifs | Degré de pureté(%) | Maison de production |
|---|--------------------|----------------------|
| Diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté (Et ₂ NCS ₂ Na.3H ₂ O) | 99 | BDH |
| Acide acétylsalicylique(CH ₃ OCOC ₆ H ₄ COOH) | 99,5 | SIGMA-ALDRICH |
| Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃) | 100 | PROLABO |
| Soude caustique (NaOH) | 97,5 | PEHETS GPR |
| Chlorure de Strontium hexahydraté (SrCl ₂ .3H ₂ O) | / | / |
| Eau distillée | / | / |
| Acétone (CH ₃ COCH ₃) | 99 | BDH |
| Trichlorure de lanthane heptahydraté(LaCl ₃ .7H ₂ O) | / | / |
| Éthanol (CH ₃ CH ₂ -OH) | 99 | BDH |
| Oleylamine (C ₁₈ H ₃₇ N) | 70 | SIGMA-ALDRICH |

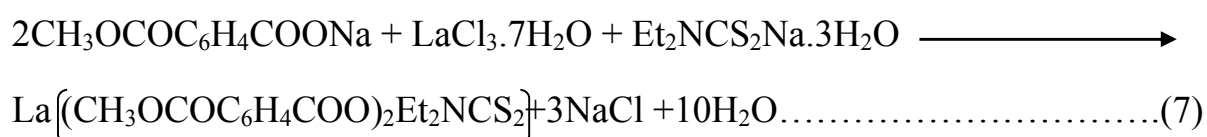
2.2. SYNTHÈSES DES COMPLEXES

2.2.1. Synthèse du diacétylsalicylate mono diéthylthiocarbamate et d'oleylamine de lanthane(III) (As₂DLa-OAm) obtenu *via* sol gel

Une masse d'acide acétylsalicylique de (2,506 g ; 12,399 mmol) est dissous dans 20 mL d'une solution aqueuse contenant (0,578 g ; 6,961 mmol) de carbonate de sodium jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi obtenue est

filtrée pour éliminer l'acide acétylsalicylique non dissous. (2,302 g ; 9,641mmol) ; du diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté est dissous dans 10 mL d'eau distillée, la solution obtenue est mélangée au filtrat de la première étape sous agitation pendant 10 minutes. On verse progressivement dans ce mélange une solution aqueuse de (3,307 g ; 5,124 mmol) de chlorure de lanthane(III) heptahydraté jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc que l'on filtre, et qu'on lave à l'eau distillée. Le filtrat ainsi obtenu de masse 5,748 g est introduit dans une solution d'oleylamine de volume égale à 5,856 mL préalablement mélangée à 20 mL d'eau distillée chauffé jusqu'à obtention d'une solution homogène. La solution ainsi obtenue est posée sur un agitateur magnétique et chauffée pendant 01heure et à température constante de 140 °C. Le produit obtenu est refroidi, puis séché à l'étuve pendant 72 heures sous une température de 80 °C. La photographie du produit final obtenu après séchage est présentée à la **Figure 09**.

Les équations de synthèses sont les suivantes :

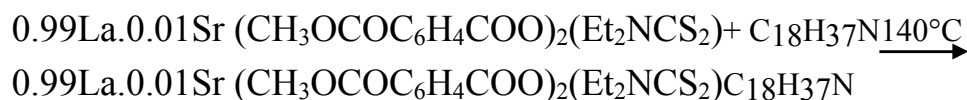
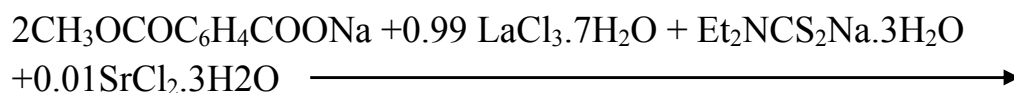


2.2.2. Synthèse du diacétylsalicylate mono diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) dopé au strontium(II) (As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01} OAm) obtenu via sol-gel

Une masse d'acide acétylsalicylique de (2,506 g ; 12,399 mmol) est dissous dans 20 mL d'une solution aqueuse contenant (0,578 g ; 6,961 mmol) de carbonate de sodium jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi obtenue est

filtrée pour éliminer l'acide acétylsalicyclique non dissous. (2,302g ; 9,641mmol) du diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté est dissout dans 10 mL d'eau distillée, la solution obtenue est mélangée au filtrat de la première étape sous agitation pendant 10 minutes. On verse progressivement dans ce mélange une solution aqueuse de sels métalliques (3,307 g ; 5,124 mmol) de chlorure de lanthane(III) heptahydraté et de strontium(II) (0,019 g ; 0,08938 mmol) trihydraté jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc que l'on filtre, et qu'on lave à l'eau distillée. Le filtrat ainsi obtenu de masse (6,529 g ; 6,566 mmol) est introduit dans un volume de solution d'oleylamine égale à 5,8572mL. La solution ainsi obtenu est posée sur un agitateur magnétique et chauffée pendant 01heure et à température constante de 140 °C. Le mélange obtenu est refroidi, puis séché à l'étuve pendant 72 heures sous une température de 80 °C. La photographie du produit final obtenu après séchage est présentée à la **Figure11**.

Les équations de synthèses sont les suivantes :



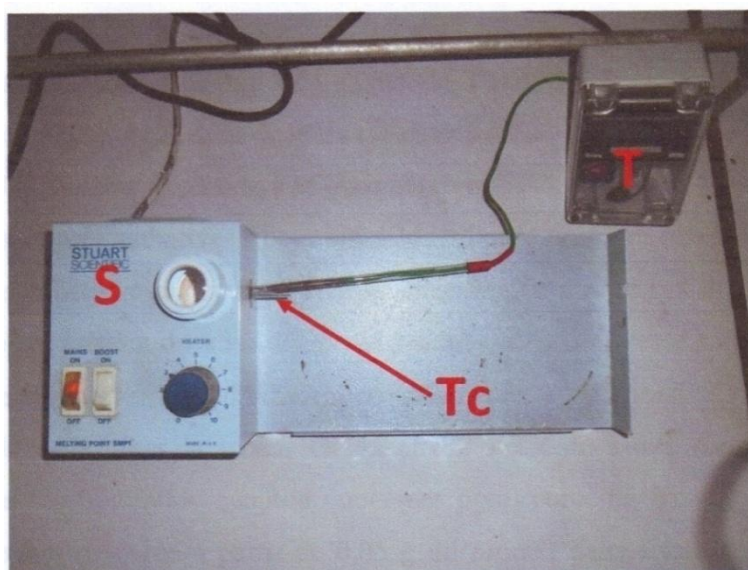
Étant donné que le protocole de synthèse est presque le même pour les autres complexes, leur synthèse sont présentées dans l'Annexe.

2.3. CARACTÉRISATION DES COMPLEXES SYNTHÉTISÉS

2.3.1. Tests de solubilité

La solubilité est définie comme étant la masse maximale d'un soluté dissout dans un volume de solvant donné à une température donnée. C'est dans le but de

chercher le bon solvant recristallisation des nanoparticules synthétisées que nous avons dissous 3 mg de chaque échantillon dans 5 mL de solvant à froid (29 °C) et à chaud (90 °C). Ces tests de solubilités permettent également de déterminer le solvant nécessaire pour les analyses quantitatives et quantitatives. Les solvants utilisés sont soit organiques ou minéraux et sont présents au laboratoire. Les résultats de ces tests sont résumés dans le paragraphe 3.2.1. du **tableau 3** du chapitre 3.



S: Stuart scientific melting point T: Thermocouple Tc: Tube capillaire

Figure 6 :Dispositif pour la prise des points de fusion

2.3.2. Spectre de Fourier Transformed Infra Ray (FTIR)

La spectroscopie infrarouge des complexes synthétisés *via* sol-gel a été faite dans le laboratoire de chimie analytique de la faculté des sciences de Yaoundé et les résultats sont donnés dans le paragraphe 3.3. du chapitre 3.

2.3.3. Analyse qualitatives et quantitatives

2.3.3.1. Analyses qualitatives

5 mg de chacun des complexes synthétisés *via* sol-gel ont été dissous dans un tube à essai contenant 2 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de

concentration 4 molaire jusqu'à dissolution totale. Ensuite on ajoute 1 mL d'une solution de NaOH 0.5 M pour identifier simultanément les ions La³⁺ et Sr²⁺.

2.3.3.2. Analyses quantitatives

- La teneur en ion La³⁺ dans chaque complexe synthétisé.

Elle a été déterminée par précipitation préférentielle du lanthane avec l'acide oxalique. Pour cela 0,5 g de chaque composé (**As₂DLa-OAm** ; **AsD₂La-OAm** ; **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**) est dissous avec 7,7 mL d'acide chlorhydrique 10 molaire. La solution obtenue est complétée avec 33,3 mL d'eau distillée. À cette solution a été versée 10 mL de solution d'acide oxalique de concentration 0,5 M. La précipitation est laissée pendant 01 heure et le précipité d'oxalate de lanthane(III) formé est filtré et séché dans l'étuve à 50 °C pendant 4 heures, puis pesé. Des masses d'oxalate de lanthane obtenues, on en déduit la masse de lanthane dans chaque complexe **As₂DLa-OAm** ; **AsD₂La-OAm** ; **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**.

- La teneur en ion Sr²⁺ dans chaque nanoparticule de complexe synthétisé

Elle a été déterminée par précipitation préférentielle du strontium contenue dans chaque complexe avec l'hydroxyde de sodium. 0,5 g de chaque complexe sont introduite dans 7,7 mL d'acide nitrique 10 molaire. La solution obtenue est complétée avec 33,3 mL l'eau distillée. On prélève ensuite 10 mL de cette solution aqueuse et on mélange avec 10 mL d'une solution de soude 2 molaires. Il se forme un précipité blanc gélatineux strontium hydroxyde, filtré, séché et pesé. À partir des masses d'hydroxyde de strontium obtenues respectivement pour les nanoparticules d'**As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**, on déduit la masse de strontium présent.

Les équations des réactions sont les suivantes :



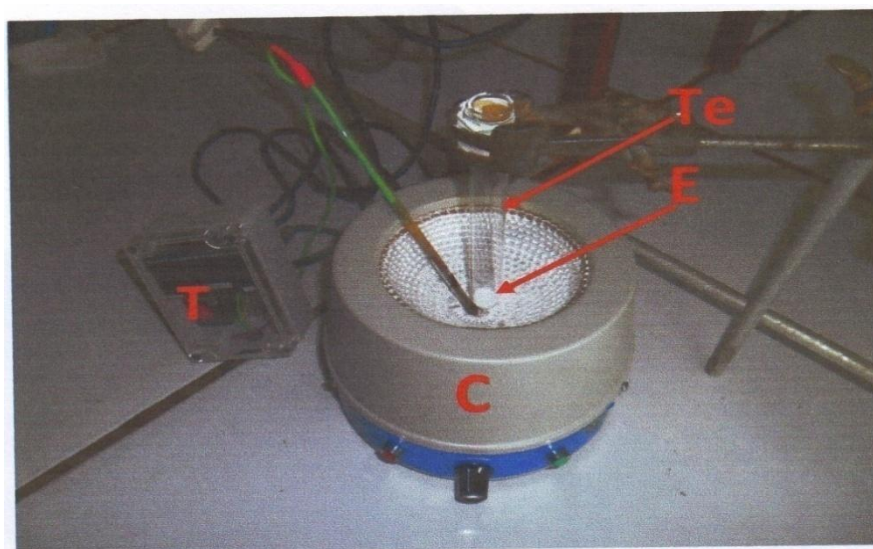
2.4. DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES

Les décompositions thermiques de chacun des complexes ont été réalisées dans le chauffe ballon et dans le four à moufle.

2.4.1. Décomposition thermique dans le chauffe-ballon

La décomposition faite dans le chauffe-ballon a pour but d'étudier les propriétés des cristaux liquide (liquide – cristal) de nos particules synthétisées. 10 mg de chaque échantillon de complexe a été introduit dans un tube qu'on a placé dans un chauffe-ballon associé à un thermocouple. Les transformations physiques (changement de couleur et de phase) survenues au cours du chauffage ont été notées. Les détails, les observations et leurs interprétations sont données dans les **tableaux 6-9** du paragraphe **3.4.1** du chapitre **3**.

Le schéma du dispositif est donné par la **figure 7**.



T : Thermocouple Te : Tube à essai C : Chauffe-ballon E : Échantillon

Figure 7: Dispositif de la décomposition dans le chauffe ballon.

2.4.2. Décomposition dans le four à moufle : Thermogravimétrie

Elle est réalisée dans un four à moufle. Cette étude nous permet d'identifier les différents composants de notre échantillon. Le tracé de la courbe thermogravimétrique nous permettra de déterminer le nombre de composés

organiques qui se sont échappés, ceci par le nombre de paliers formés sur la courbe. Dans notre laboratoire, le dispositif utilisé pour cette analyse est constitué d'un four à moufle pouvant chauffer jusqu'à 1200 °C ayant une vitesse de chauffage d'environ 17,46 °C/min, d'une balance électronique, d'un ordinateur, d'un thermomètre digital (couplé à l'ordinateur), d'un fil constantan au bout duquel est accroché un creuset dans lequel on introduit l'échantillon à décomposer. L'autre extrémité du fil est accrochée à une baguette en acier.

Pour cela, 0,50 mg de chaque échantillon a été introduit dans un petit tube jusqu'à obtention d'une masse constante constituante les résidus inorganiques. Les pertes de masses ont été enregistrées en fonction de la température après chaque 2 secondes. Les données recueillies et les thermogrammes correspondants pour les échantillons sont donnés par les **tableaux 10-13** du paragraphe **3.4.2** du chapitre **3**. Le dispositif de décomposition dans le four à moufle est donné par la **figure 8**.



T : thermocouple, F : four à moufle, O : ordinateur, B : balance, S : support

Figure 8 : Dispositif de la décomposition dans le four à moufle

2.5. ANALYSES QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES RÉSIDUS DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE

2.5.2. Analyse des résidus inorganiques

2.5.2.1. Analyse qualitative

a) Cas de La³⁺

Les résidus inorganiques avant toute analyse ont été lavés avec l'hexane à chaud pour les débarrasser de toutes traces de matières organiques. Ils ont été filtrés et séchés pendant 72 heures. 02 mg de chaque résidu issu de la décomposition thermique de chaque complexe (**As₂DLa-OAm** ; **AsD₂La-OAm** ; **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**) a été dissout dans 2 mL d'une solution diluée d'acide nitrique puis, 05 mL d'une solution d'acide oxalique a été ajouté par portion jusqu'à l'observation d'un précipité blanc.

b) Cas de Sr²⁺

2mg de chaque résidu issu de la décomposition thermique de complexe (**As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**) a été dissout dans 02 mL d'une solution d'acide chlorhydrique puis, 05 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium a été ajouté par portion jusqu'à obtention d'un précipité blanc gélatineux.

2.5.2.2. Analyse quantitative

Les masses des métaux dans les résidus inorganiques issus de la décomposition thermique et la teneur de chaque métal sont déterminées comme décrit ci-dessus (**paragraphe 2.3.4.2**).



**CHAPITRE 3 :
RÉSULTATS ET DISCUSSION**

3.1. PRÉSENTATION ET DESCRIPTION DES NANOPARTICULES DE LANTHANE(III) ($As_2DLa-OAm$, $AsD_2La-OAm$, $As_2DLa_{0,99}-Sr_{0,01}OAm$ et $AsD_2La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$)

Les photographies des particules d' $As_2DLa-OAm$; $AsD_2La-OAm$; $As_2DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ et $AsD_2La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm$ sont présentés sur les **figures 09 à 12**. En effet les complexes obtenus sont sous formes de poudre et ayant une couleur jaune claire juste après synthèse, puis deviennent marron au fur et à mesure que le séchage continue. Ce changement de couleur serait due aux transitions électroniques d-d d'un ou de plusieurs électrons entre les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g ou e_g et t_2 du lanthane(III) ou du strontium(II) à l'approche du ligand oleylamine dans leur sphère de coordination.

Les figures 09, 10, 11 et 12 :

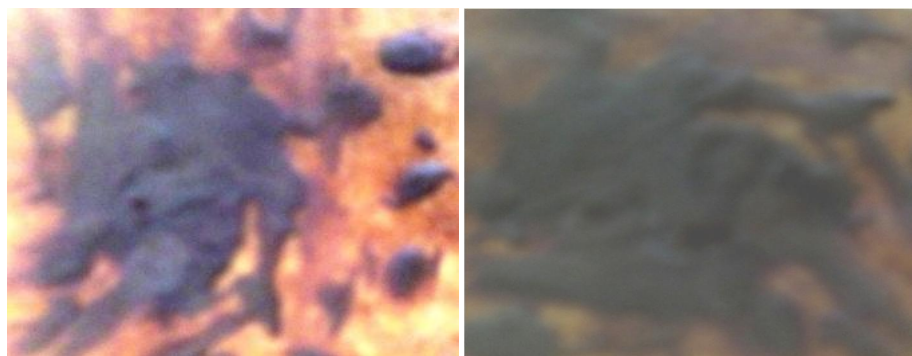


Figure 9 : Photographie $As_2DLa-OAm$, Figure 10: Photographie $AsD_2La-OAm$



Figure 11 : Photographie $As_2DLa_{0,99}Sr_{0,01}-OAm$, Figure 12: Photographie $AsD_2La_{0,99}Sr_{0,01}-OAm$

Le **tableau 3** présente les masses et les rendements de nos différents précurseurs issus de la synthèse :

Tableau 3 : Masses obtenues et les rendements des synthèses des différents précurseurs **As₂DLa-OAm** ; **AsD₂La-OAm** ; **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**.

| AsDLa-OAm Synthétisés | Masse obtenue(g) | Masse attendue(g) | Rendement de synthèse en (%) |
|---|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| As₂DLa-OAm | 5,748 | 6,783 | 85 |
| AsD₂La-OAm | 3,589 | 4,127 | 87 |
| As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm | 6,529 | 8,488 | 77 |
| AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm | 3,936 | 4,841 | 81 |

Erreur sur la balance = ± 0,001 g

La synthèse des particules **As₂DLa-OAm**, du **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**, **AsD₂La-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** ; ont donné les rendements respectivement de 85 %, 77 %, 87 % et 81 %. Le fait que ces valeurs soient élevées (>75 %) montre que la méthode de synthèse utilisée est efficace.

3.2. CARACTÉRISATION DES COMPLEXES

3.2.1. Tests de solubilité

Les résultats des tests de solubilité réalisés à froid (29 °C) et à chaud (90 °C) dans des différents solvants sont donnés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Résultats des différents tests de solubilités des complexes synthétisés

| Solvant | As ₂ DLa-OAm | | AsD ₂ La-OAm | | As ₂ DLa _{0,99} -Sr _{0,01} OAm | | AsD ₂ La _{0,99} -Sr _{0,01} OAm | |
|--------------------------------|-------------------------|---|-------------------------|---|---|---|---|---|
| | F | C | F | C | F | C | F | C |
| Eau distillée. | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Éthanol. | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Méthanol. | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Hexane. | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acétonitrile. | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acétate d'Éthyle. | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| Toluène | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| Acétone | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| Acidechlorhydrique diluée. | ± | ± | + | + | + | + | + | + |
| Acide ortho phosphorique | ± | ± | + | + | + | + | + | + |
| Acide sulfurique. | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Acide nitrique. | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Acide chlorhydrique concentré. | + | + | + | + | + | + | + | + |

F : Froid (température ambiante 29 °C) C : Chaud (Temp 90 °C)

+ : Soluble ± : Partiellement soluble. - : Insoluble.

Le **tableau 4** démontre que les complexes synthétisés sont insolubles dans l'eau distillée, méthanol, éthanol et l'hexane, alors qu'ils sont partiellement solubles dans l'acétone et le toluène, ceci traduit le caractère ionique et non polaire des complexes synthétisés. En revanche cette solubilité apparente des complexes synthétisés dans les acides forts tels que l'acide sulfurique, acide nitrique et acide chlorhydrique, est le résultat de leur digestion. Ce qui libère les cations La³⁺ et Sr²⁺. De plus le fait que les produits soient plus solubles à chaud qu'à froid est normale car la solubilité augmente avec l'élévation de la température. Ces résultats ne nous permettent pas de déterminer les solvants de recristallisation appropriés de nos complexes. Ils ont été utilisés sans être purifiés pour la suite. Les solvants de dissociations de ces composés et sont confirmés par les travaux de (EBEDE., 2015 ; ABOUNA., 2014 et MAGLA., 2014).

3.2.2. Analyse qualitative

Après la dissolution des nanoparticules **As₂DLa-OAm** ; **AsD₂La-OAm** ; **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** dans l'acide nitrique ou acide chlorhydrique, on ajoute dans chaque tube à essai de l'hydroxyde de sodium jusqu'à formation d'un précipité pour les deux premiers composés et de deux précipités pour les deux derniers. Le précipité blanc clair est celui d'hydroxyde de lanthane(III), (le lanthane est plus lourd que le strontium) et le second précipité gélatineux est l'hydroxyde de strontium(II), le reste est la phase organique liquide (VOGEL'S., 1997). Ces précipitations sont illustrées par les équations suivantes :



3.2.3. Analyse quantitative

Le taux de lanthane(III) a été déterminé par précipitation avec l'acide oxalique (PELOUZE., 1942). Cette réaction est illustrée par l'équation 16.



Méthodes de calcul

- **Cas du Lanthane**

D'après l'équation 16, on a :

$$\frac{n\text{La}^{3+}}{2} = \frac{n\text{La}_2(\text{OX})_3}{1} \dots\dots\dots(18)$$

$$\frac{m\text{La}^{3+}}{1} = \frac{2m\text{La}_2(\text{OX})_3}{M\text{La}_2(\text{OX})_3} \times M\text{La}^{3+} \dots\dots\dots(19)$$

$$\% \text{La}^{3+} = \frac{m\text{La}^{3+}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(20)$$

Avec $m_0 = 0,5 \text{ g}$.

• **Cas du Strontium**

D'après l'équation 17, on a :

$$\frac{n_{Sr^{2+}}}{1} = \frac{n_{Sr(OH)_2}}{1} \dots\dots\dots(21)$$

$$\frac{m_{Sr^{2+}}}{1} = \frac{m_{Sr(OH)_2}}{M_{Sr(OH)_2}} \times M_{Sr^{2+}} \dots\dots\dots(22)$$

$$\%Sr^{2+} = \frac{m_{Sr^{2+}}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(23)$$

Avec $m_0 = 0,5 \text{ g}$.

Les **tableaux 5 et 6** résument respectivement les masses d'oxalate de lanthane obtenues et les pourcentages de lanthane et de strontium pour chaque composé.

Tableau 5 : Masses d'oxalates de lanthane précipitée et masses de Lanthane déduites

| Complexes | Masses de La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ (g) | Masse de Lanthane dans 0,5 g du composé. |
|--|--|---|
| As ₂ DLa-OAm | 0,191 | 0,098 |
| AsD ₂ La-OAm | 0,137 | 0,070 |
| As ₂ DLa _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm | 0,166 | 0,085 |
| AsD ₂ La _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm | 0,114 | 0,058 |

Tableau 6 : Taux de Lanthane et de Strontium dans les complexes

| Complexes | Taux de La (%) | | Erreur en % | | Taux de Sr (%) | |
|--|----------------|-------|-------------|-------|----------------|-------|
| | Exp | Théo | La | Sr | Exp | Théo |
| As ₂ DLa-OAm | 19,60 | 21,52 | 08,92 | ---- | ----- | ----- |
| AsD ₂ La-OAm | 14,00 | 15,32 | 08,62 | ---- | ----- | ----- |
| As ₂ DLa _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm | 17,00 | 18,76 | 09,38 | 08,33 | 00,11 | 00,12 |
| AsD ₂ La _{0,99} -Sr _{0,01} -OAm | 12,60 | 13,83 | 08,89 | 11,11 | 00,08 | 00,09 |

On constate que les pourcentages des erreurs sont légèrement inférieurs à (<10%) ce qui démontre que des composés synthétisés sont ceux attendus. Ceci peut être due tout simplement aux pertes de masse lors des différentes étapes de la synthèse de nos particules **As₂DLa-OAm**, **AsD₂La-OAm**, **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**, **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** ou encore l'acide oxalique n'a pas tout complexé le lanthane(III) libéré. L'ajout de l'oleylamine diminue considérablement le taux métallique de Lanthane(III) et de strontium(II) dans les complexes synthétisés.

3.3. ANALYSE DES SPECTRES IR DES COMPLEXES

Les spectres IR fournissent des informations sur les fréquences d'absorption de toutes les fonctions chimiques ainsi que les vibrations présentes dans les complexes synthétisés. **Figure 14 à 17.**

- Cas d'**As₂DLa-OAm**

Le spectre IR d'**As₂DLa-OAm**

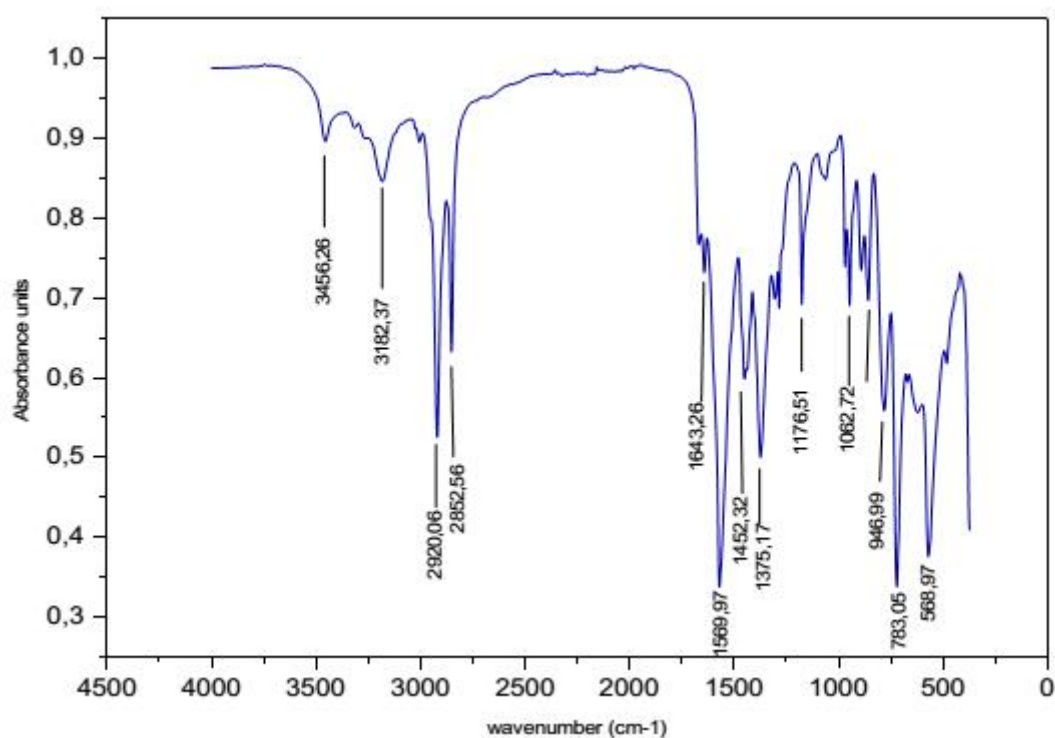


Figure 13: Spectre IR d'As₂DLa-OAm

Tableau 7 : Quelques bandes d'absorption d'As₂DLa-OAm

| Groupement fonctionnel | Fréquences par la littérature cm ⁻¹ | Fréquence expérimentale cm ⁻¹ |
|------------------------|--|--|
| O-H | 3300 | 3456,25 |
| NH ₂ | 3600-3400 | 3174,91-3335,72 |
| C=O (Ester) | 1725-1690 | 1569,97 |
| C=C (Aromatique) | 1600-1450 | 1470,43 |
| C=C (Alcène) | 1647 | 1643,26 |
| C=S | 1483 | 1336,38 |
| C-O | 1250-1150 | 1075,10 |
| C-N | 1180 | 1176,51 |
| C-C | 722 | 721,34 |
| C-S | 1005-990 | 848,42 |
| La-O | 370-390 | 469,77 |
| La-S | 295-315 | 383,67 |

Source : (en ligne sur WWW.Shd.org.rs/JSCS/) et Mourdikoudis et al., 2009.

- Cas d'AsD₂La-OAm

Le spectre IR d'AsD₂La-OAm présente :

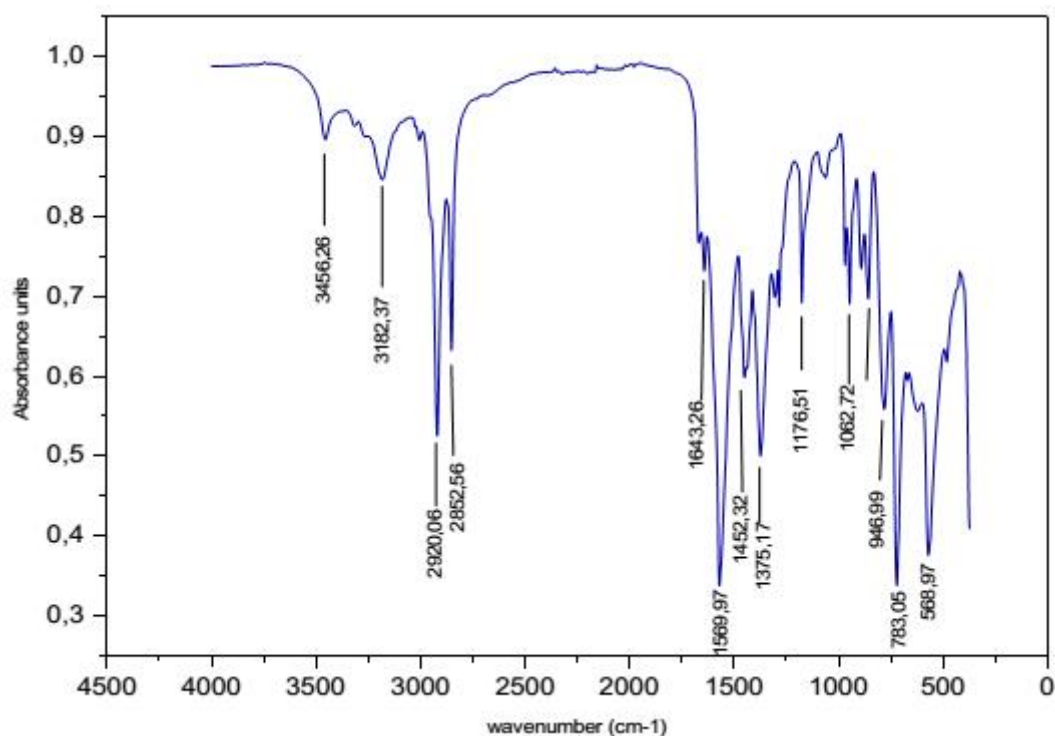


Figure 14 : Spectre IR d'AsD₂La-OAm

Tableau 8 : Quelques bandes d'absorption d'AsD₂La-OAm

| Groupement fonctionnel | Fréquences données par la littérature cm ⁻¹ | Fréquence expérimentale cm ⁻¹ |
|------------------------|--|--|
| O-H | 3300 | 3456,25 |
| NH ₂ | 3600-3400 | 3174,91-3335,72 |
| C=O (Ester) | 1725-1690 | 1569,97 |
| C=C (Aromatique) | 1600-1450 | 1470,43 |
| C=C (Alcène) | 1647 | 1643,26 |
| C=S | 1483 | 1336,38 |
| C-O | 1250-1150 | 1075,10 |
| C-N | 1180 | 1176,51 |
| C-C | 722 | 721,34 |
| C-S | 1005-990 | 848,42 |
| La-O | 370-390 | 469,77 |
| La-S | 295-315 | 383,67 |

Source : (en ligne sur WWW.Shd.org.rs/JSCS/) et Mourdikoudis et al., 2009.

- Cas d'As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm.

Le spectre IR d'As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm présente :

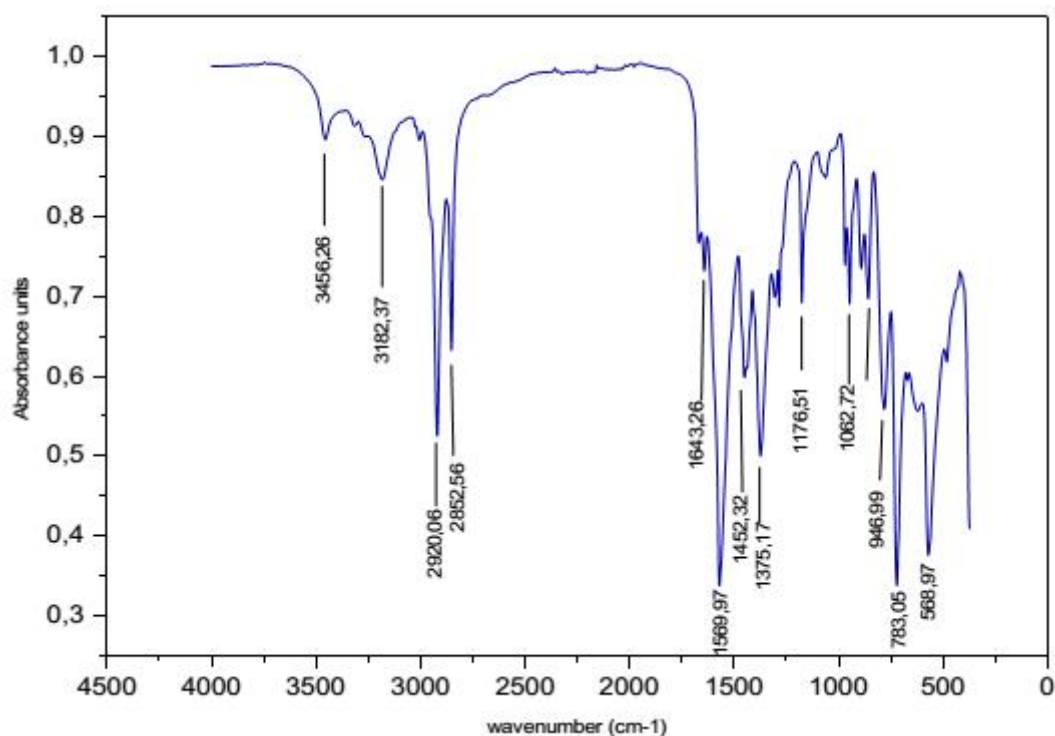


Figure 15 : Spectre IR d'As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm

Tableau 9 : Quelques bandes d'absorption d'As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm

| Groupement fonctionnel | Fréquences données par la littérature cm ⁻¹ | Fréquence expérimentale cm ⁻¹ |
|------------------------|--|--|
| O-H | 3300 | 3456,25 |
| NH ₂ | 3600-3400 | 3174,91-3335,72 |
| C=O (Ester) | 1725-1690 | 1569,97 |
| C=C (Aromatique) | 1600-1450 | 1470,43 |
| C=C (Alcène) | 1647 | 1643,26 |
| C=S | 1483 | 1336,38 |
| C-O | 1250-1150 | 1075,10 |
| C-N | 1180 | 1176,51 |
| C-C | 722 | 721,34 |
| C-S | 1005-990 | 848,42 |
| La-O | 370-390 | 469,77 |
| La-S | 295-315 | 383,67 |

Source : (en ligne sur WWW.Shd.org.rs/JSCS/) et Mourdikoudis et al., 2009.

- Cas du AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm

Le spectre IR d'AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm présente :

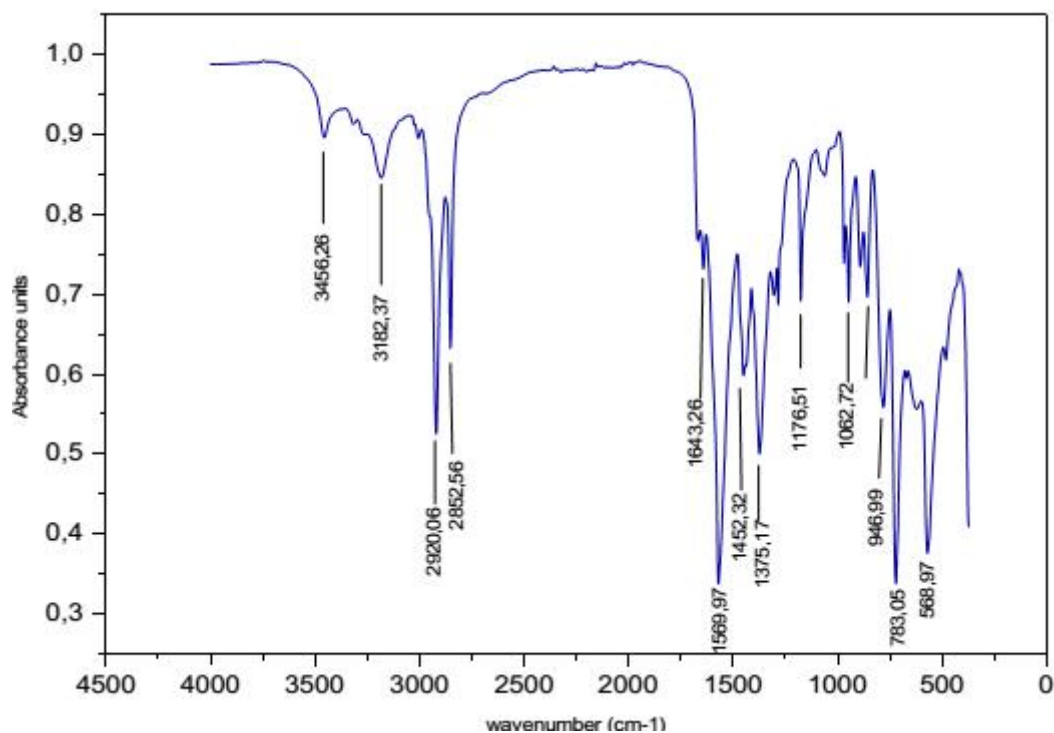


Figure 16 : Spectre IR d'AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm

Tableau 10 : Quelques bandes d'absorption d'AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm

| Groupement fonctionnel | Fréquences données par la littérature cm⁻¹ | Fréquence expérimentale cm⁻¹ |
|-------------------------------|--|--|
| O-H | 3300 | 3456,25 |
| NH₂ | 3600-3400 | 3174,91-3335,72 |
| C=O (Ester) | 1725-1690 | 1569,97 |
| C=C (Aromatique) | 1600-1450 | 1470,43 |
| C=C (Alcène) | 1647 | 1643,26 |
| C=S | 1483 | 1336,38 |
| C-O | 1250-1150 | 1075,10 |
| C-N | 1180 | 1176,51 |
| C-C | 722 | 721,34 |
| C-S | 1005-990 | 848,42 |
| La-O | 370-390 | 469,77 |
| La-S | 295-315 | 383,67 |

Source : (en ligne sur WWW.Shd.org.rs/JSCS/) et Mourdikoudis et al., 2009.

Les spectres IR des quatre composés sont quasi les mêmes car on a juste joué sur les proportions de chaque précurseur pour synthétiser ces derniers. **As₂DLa-OAm**, **AsD₂La-OAm**, **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** présenteront : une bande de 3456,25cm⁻¹ qui correspond à la liaison NH de l'oleylamine, une bande large entre 335,72 cm⁻¹ et 3174,91 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H lié par la liaison hydrogène. Une bande 1599,97 cm⁻¹ qui correspond à la fonction ester C=O du précurseur l'acétylsalicylisate ; la bande 1470,43 cm⁻¹ qui correspond au carbone aromatique de l'aspirine. La bande 1643,17 cm⁻¹ qui correspond C=C de l'oleylamine. Une bande à 1336,18 cm⁻¹ qui correspond à la liaison C=S du précurseur diéthylthiocarbamate. On constate que les groupements fonctionnels des précurseurs sont présents dans les complexes synthétisés.

3.4. DECOMPOSITION DANS L'AIR

3.4.1. Décomposition thermique des complexes dans un chauffe-ballon

Les changements de couleurs et les états physiques observés en fonction de la température lors de la décomposition thermique dans le chauffe-ballon des différents complexes synthétisés sont présentés dans les **tableaux 11 à 14**.

- **Cas du As₂DLa-OAm**

Tableau 11 : Changement de phase du AS₂DLa-OAm

| Température (°C) | Couleur | État physique | Phénomènes observés |
|------------------|---------|---------------|--|
| 33-118 | Jaune | Solide | Poudre jaune claire |
| 118-225 | Jaune | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs blanche sur les parois du tube |
| 225-300 | Jaune | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs jaune abondantes qui colore en jaune les parois du tube |
| 300-323 | Marron | Solide | Changement de couleur du jaune au marron avec dégagement de gaz |
| 323-366 | Marron | Solide | Dégagement de gaz avec odeur désagréable et disparition des vapeurs jaune |
| 366-420 | Marron | Solide | Poudre marronne |
| 420-435 | Grise | Solide | Apparition de la couleur grise |
| 435-520 | Blanche | Solide | Apparition de la couleur blanche |

- **Cas du AsD₂La-OAm**

Tableau 12 : Changement de phase du $AsD_2La-OAm$

| Température (°C) | Couleur | État physique | Phénomènes observés |
|------------------|--------------|---------------|--|
| 33-118 | Jaune claire | Solide | Poudre jaune |
| 118-225 | Jaune | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs jaune sur les parois du tube |
| 225-300 | Jaune foncé | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs blanche abondantes qui colore en blanc les parois du tube |
| 300-323 | Marron | Solide | Changement de couleur du jaune au marron avec dégagement de gaz |
| 323-366 | Marron | Solide | Dégagement de gaz avec odeur désagréable et disparition des vapeurs jaune |
| 366-420 | Marron | Solide | Poudre marronne |
| 420-435 | Grise | Solide | Apparition de la couleur grise |
| 435-520 | Blanche | Solide | Apparition de la couleur blanche |

- **Cas du $AsD_2La_{0,99-0,01}Sr-OAm$**

Tableau 13: Changement de phase du $AsD_2La_{0,99-0,01}Sr-OAm$

| Température (°C) | Couleur | État physique | Phénomènes observés |
|------------------|--------------|---------------|--|
| 33-118 | Jaune claire | Solide | Poudre jaune |
| 118-225 | Jaune | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs jaune sur les parois du tube |
| 225-300 | Jaune foncé | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs blanche abondantes qui colore en blanc les parois du tube |
| 300-323 | Marron | Solide | Changement de couleur du jaune au marron avec dégagement de gaz |
| 323-366 | Marron | Solide | Dégagement de gaz avec odeur désagréable et disparition des vapeurs jaune |
| 366-420 | Marron | Solide | Poudre marronne |
| 420-435 | Grise | Solide | Apparition de la couleur grise |
| 435-520 | Blanche | Solide | Apparition de la couleur blanche |

- **Cas du $As_2DLa_{0,99}Sr_{0,01}OAm$**

Tableau 14 : Changement de phase du As₂DLa_{0,99}- Sr_{0,01}-OAm

| Température (°C) | Couleur | État physique | Phénomènes observés |
|------------------|-------------|---------------|--|
| 33-118 | Jaune | Solide | Poudre jaune |
| 118-225 | Jaune | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs blanche sur les parois du tube |
| 225-300 | Jaune foncé | Solide | dégagement de gaz avec vapeurs jaune abondantes qui colore en jaune les parois du tube |
| 300-323 | Marron | Solide | Changement de couleur du jaune au marron avec dégagement de gaz |
| 323-366 | Marron | Solide | Dégagement de gaz avec odeur désagréable et disparition des vapeurs jaune |
| 366-420 | Marron | Solide | Poudre marronne |
| 420-435 | Grise | Solide | Apparition de la couleur grise |
| 435-520 | Blanche | Solide | Apparition de la couleur blanche |

Les conclusions suivantes peuvent être faites de ces résultats : aucun de ces complexes ne présente les propriétés cristal-liquide ; chacun d'eux se décompose sans fondre pour former des oxysulfures à une température relativement basse et sont en accord avec les changements de phase des mêmes produits dans les mémoires de (MAGLA., 2014 et ABOUNA., 2014) avec une légère différence sur le premier gaz dégagé notamment le CO₂ pour les **As₂DLa-OAm**, **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** et le CS₂ pour les complexes **AsD₂La-OAm**, **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**. En plus les couleurs des précurseurs avant le changement de phase sont (jaune avec oleylamine et blanche sans oleylamine), cette différence de couleur pourrait être due à la présence du ligand oleylamine dans la sphère de coordination des métaux entraînant des transitions électroniques.

3.4.2. Décomposition thermique des complexes dans le four à moufle (thermogravimétrie)

Les données thermogravimétriques de différents complexes synthétisés dans ce travail sont présentées dans les **tableaux 15 à 18** tandis que les courbes thermogravimétriques (thermogrammes) correspondantes sont représentées par les **figures 17 à 20**.

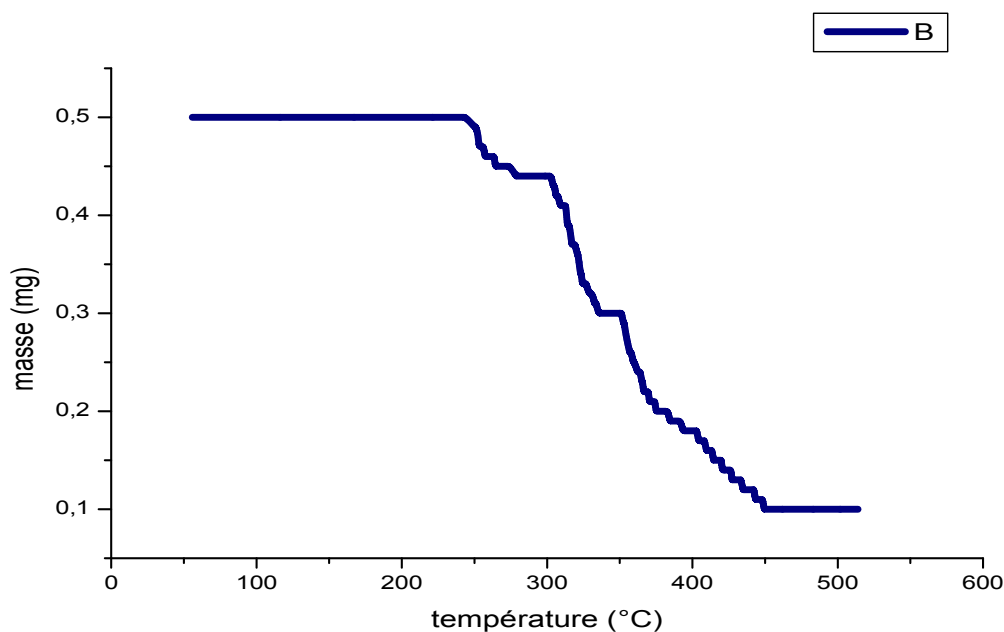


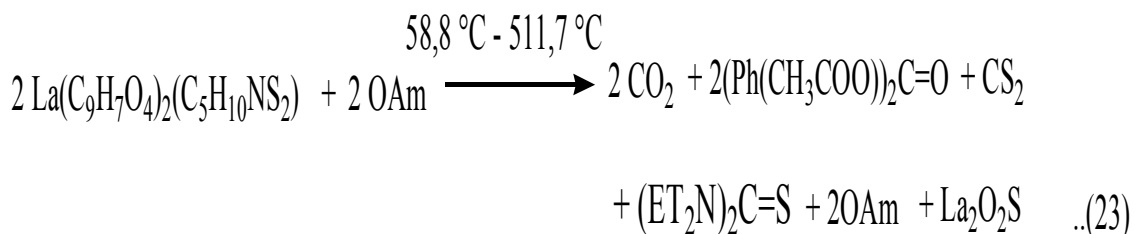
Figure 17 : Courbe thermogravimétrique de $\text{As}_2\text{DLa-OAm}$ dans la zone 55,8-511,7 °C

- **Cas d' $\text{AS}_2\text{DLa-OAm}$**

**Tableau 15 : Données thermogravimétriques d'As₂DLa-OAm dans la zone
55,8-511,7 °C**

| T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 55,8 | 0,5 | 232,6 | 0,5 | 333 | 0,31 | 415,6 | 0,17 | 480,8 | 0,10 |
| 61,9 | 0,5 | 233,8 | 0,5 | 333,9 | 0,31 | 415,9 | 0,17 | 481,9 | 0,10 |
| 64,5 | 0,5 | 235 | 0,5 | 335,2 | 0,3 | 416,3 | 0,17 | 482,6 | 0,10 |
| 67,1 | 0,5 | 238,1 | 0,5 | 337,5 | 0,3 | 418,3 | 0,17 | 483,2 | 0,10 |
| 72 | 0,5 | 239,5 | 0,5 | 339,3 | 0,3 | 419,4 | 0,16 | 483,9 | 0,10 |
| 76 | 0,5 | 242,1 | 0,5 | 341,8 | 0,3 | 419,9 | 0,16 | 484,9 | 0,10 |
| 79,9 | 0,5 | 244,2 | 0,5 | 342,7 | 0,3 | 420,5 | 0,16 | 485,5 | 0,10 |
| 81,2 | 0,5 | 250 | 0,49 | 343,3 | 0,29 | 422 | 0,16 | 486,4 | 0,10 |
| 82,6 | 0,5 | 251,2 | 0,49 | 344,3 | 0,29 | 422,1 | 0,16 | 487 | 0,10 |
| 85,9 | 0,5 | 252,7 | 0,48 | 345,8 | 0,29 | 422,8 | 0,16 | 487,7 | 0,10 |
| 86,9 | 0,5 | 253,1 | 0,47 | 346,2 | 0,29 | 424 | 0,16 | 488,7 | 0,10 |
| 91,5 | 0,5 | 255,2 | 0,47 | 347,5 | 0,28 | 424,2 | 0,16 | 489,6 | 0,10 |
| 92,4 | 0,5 | 256,3 | 0,47 | 349,1 | 0,28 | 425,2 | 0,15 | 490,3 | 0,10 |
| 94,1 | 0,5 | 257,2 | 0,46 | 350 | 0,28 | 426,6 | 0,15 | 490,9 | 0,10 |
| 96,4 | 0,5 | 258,2 | 0,46 | 350,7 | 0,28 | 427,2 | 0,15 | 491,7 | 0,10 |
| 96,8 | 0,5 | 259,7 | 0,46 | 351,2 | 0,28 | 427,5 | 0,15 | 492,7 | 0,10 |
| 97,3 | 0,5 | 260 | 0,46 | 352,5 | 0,27 | 428,8 | 0,15 | 493,6 | 0,10 |
| 100,4 | 0,5 | 262,3 | 0,46 | 353,1 | 0,27 | 429,6 | 0,15 | 494,2 | 0,10 |
| 106,8 | 0,5 | 263,8 | 0,46 | 354 | 0,27 | 430,3 | 0,15 | 495 | 0,10 |
| 107,8 | 0,5 | 264,1 | 0,45 | 355,3 | 0,27 | 431 | 0,15 | 495,6 | 0,10 |
| 109,1 | 0,5 | 266,1 | 0,45 | 356,9 | 0,26 | 431,3 | 0,14 | 496,5 | 0,10 |
| 112,2 | 0,5 | 267,3 | 0,45 | 357,3 | 0,26 | 432,2 | 0,14 | 497,9 | 0,10 |
| 113,3 | 0,5 | 268 | 0,45 | 358 | 0,26 | 432,9 | 0,14 | 498,7 | 0,10 |
| 114,6 | 0,5 | 272,7 | 0,45 | 359,3 | 0,25 | 433,3 | 0,14 | 499,8 | 0,10 |
| 119,5 | 0,5 | 274,3 | 0,45 | 360,1 | 0,25 | 434,9 | 0,14 | 500,2 | 0,10 |
| 121,7 | 0,5 | 278,7 | 0,44 | 362,3 | 0,24 | 435,3 | 0,14 | 500,9 | 0,10 |
| 122,1 | 0,5 | 279,2 | 0,44 | 363 | 0,24 | 436,9 | 0,14 | 501,6 | 0,10 |
| 123,3 | 0,5 | 279,8 | 0,44 | 363,4 | 0,24 | 437,4 | 0,14 | 502,3 | 0,10 |
| 127,1 | 0,5 | 280,7 | 0,44 | 364,1 | 0,24 | 437,9 | 0,14 | 502,8 | 0,10 |
| 129,3 | 0,5 | 281 | 0,44 | 365,1 | 0,23 | 440,1 | 0,14 | 503,7 | 0,10 |
| 131,4 | 0,5 | 282,4 | 0,44 | 365,8 | 0,23 | 441 | 0,14 | 504,1 | 0,10 |
| 133,6 | 0,5 | 283,6 | 0,44 | 366,3 | 0,22 | 441,6 | 0,13 | 505,9 | 0,10 |
| 133,8 | 0,5 | 284,6 | 0,44 | 367,7 | 0,22 | 442,4 | 0,13 | 506,3 | 0,10 |
| 134,6 | 0,5 | 285,5 | 0,44 | 368,5 | 0,21 | 443,3 | 0,13 | 508,9 | 0,10 |
| 136,1 | 0,5 | 286,7 | 0,44 | 369,9 | 0,21 | 444,3 | 0,13 | 510 | 0,10 |
| 141 | 0,5 | 287,5 | 0,44 | 370,2 | 0,21 | 444,9 | 0,13 | 511,7 | 0,10 |
| 141,8 | 0,5 | 288,1 | 0,44 | 371,5 | 0,21 | 445,7 | 0,13 | 512 | 0,10 |
| 145 | 0,5 | 289 | 0,44 | 372,3 | 0,21 | 446,3 | 0,12 | 513,9 | 0,10 |
| 147,2 | 0,5 | 290,4 | 0,44 | 372,9 | 0,21 | 447,2 | 0,12 | | |
| 149,5 | 0,5 | 291,2 | 0,44 | 373,8 | 0,21 | 448,4 | 0,12 | | |
| 150,1 | 0,5 | 292,3 | 0,44 | 374,1 | 0,21 | 449,3 | 0,12 | | |
| 152,1 | 0,5 | 298,6 | 0,44 | 375 | 0,21 | 450,3 | 0,12 | | |
| 154 | 0,5 | 299,1 | 0,44 | 375,7 | 0,21 | 451,2 | 0,12 | | |
| 155,5 | 0,5 | 301,1 | 0,44 | 376,8 | 0,21 | 452 | 0,12 | | |
| 159,1 | 0,5 | 302,9 | 0,44 | 377,1 | 0,21 | 452,8 | 0,11 | | |
| 163,7 | 0,5 | 304 | 0,43 | 378,3 | 0,21 | 453,7 | 0,11 | | |
| 165,1 | 0,5 | 305,2 | 0,43 | 379,2 | 0,21 | 454,5 | 0,11 | | |
| 168,5 | 0,5 | 306 | 0,42 | 380,7 | 0,2 | 455,3 | 0,11 | | |
| 170,7 | 0,5 | 306,7 | 0,42 | 383,3 | 0,2 | 456,3 | 0,11 | | |
| 172,8 | 0,5 | 307,4 | 0,42 | 384,3 | 0,2 | 456,9 | 0,11 | | |
| 174 | 0,5 | 309,1 | 0,41 | 385,8 | 0,2 | 457,9 | 0,11 | | |
| 176,2 | 0,5 | 310,1 | 0,41 | 388,1 | 0,2 | 458,6 | 0,10 | | |
| 177,2 | 0,5 | 311,9 | 0,41 | 389,3 | 0,2 | 459,3 | 0,10 | | |
| 178,9 | 0,5 | 312,9 | 0,41 | 392 | 0,2 | 460,4 | 0,10 | | |
| 180,1 | 0,5 | 313,3 | 0,4 | 393,4 | 0,2 | 461,6 | 0,10 | | |
| 183,5 | 0,5 | 314 | 0,39 | 395 | 0,19 | 462,2 | 0,10 | | |
| 185,1 | 0,5 | 314,4 | 0,39 | 397,1 | 0,19 | 463 | 0,10 | | |
| 189,2 | 0,5 | 315,2 | 0,39 | 398,7 | 0,19 | 464 | 0,10 | | |
| 195,3 | 0,5 | 316,2 | 0,38 | 401,3 | 0,19 | 464,6 | 0,10 | | |
| 197,3 | 0,5 | 317 | 0,37 | 401,9 | 0,19 | 465,5 | 0,10 | | |
| 198,7 | 0,5 | 317,9 | 0,37 | 403,1 | 0,19 | 466,4 | 0,10 | | |
| 199,4 | 0,5 | 318,8 | 0,37 | 404,2 | 0,19 | 467,3 | 0,10 | | |
| 200,3 | 0,5 | 319,3 | 0,37 | 405,3 | 0,19 | 468,6 | 0,10 | | |
| 203,9 | 0,5 | 320,9 | 0,36 | 405,9 | 0,18 | 469,4 | 0,10 | | |
| 204,8 | 0,5 | 321,2 | 0,36 | 406,6 | 0,18 | 470,6 | 0,10 | | |
| 209,7 | 0,5 | 322,1 | 0,35 | 407,6 | 0,18 | 471,2 | 0,10 | | |
| 210,6 | 0,5 | 323 | 0,34 | 408,3 | 0,18 | 472 | 0,10 | | |
| 211,9 | 0,5 | 323,6 | 0,34 | 409,6 | 0,18 | 473,1 | 0,10 | | |
| 214,7 | 0,5 | 324,2 | 0,33 | 410,2 | 0,18 | 474,7 | 0,10 | | |
| 217,2 | 0,5 | 325,6 | 0,33 | 411 | 0,18 | 475,3 | 0,10 | | |
| 222,2 | 0,5 | 326,3 | 0,33 | 412,4 | 0,18 | 476,1 | 0,10 | | |
| 224,2 | 0,5 | 326,9 | 0,33 | 412,6 | 0,17 | 476,7 | 0,10 | | |
| 225,8 | 0,5 | 328,8 | 0,32 | 413,5 | 0,17 | 477,5 | 0,10 | | |
| 228,6 | 0,5 | 331,1 | 0,32 | 414,4 | 0,17 | 478,4 | 0,10 | | |
| 230,5 | 0,5 | 332,7 | 0,31 | 415,2 | 0,17 | 479,5 | 0,10 | | |

La courbe thermogravimétrique (thermogramme) de As₂DLa-OAm (figure 17) est caractérisé par trois zones de perte de masse : une première perte de 12 % entre 239,5 et 278,7 °C qu'on pourrait attribuer au départ des molécules de dioxyde de carbone (CO₂) et Xanthone (C₁₃H₈O₂) (pourcentage théorique = 2,41 + 10,76 = 13,17 %); une deuxième perte de masse de 30 % entre 280 et 345 °C qu'on pourrait attribuer au départ de 4 molécules d'acide éthanoïque (CH₃COOH), une molécule de dioxyde de carbone (CO₂), une molécule de Xanthone (C₁₃H₈O₂) et une molécule de disulfure de carbone (CS₂) (pourcentage théorique = 13,16 + 10,76 + 2,41 + 4,17 = 30,51 %); et une troisième perte de masse de 38 % entre 375 et 500 °C qu'on pourrait attribuer au départ une molécule de bis(N,N-diéthylammin)methanthione ((Et₂N)₂CS) et deux molécules d'oleylamine (C₁₈H₃₇N)(pourcentage théorique, respectivement 10,32 + 29,31 = 39,63 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 500 °C constitue une proportion de 20,00 % attribuable au dioxysulfure de lanthane(III) (pourcentage théorique = 18,66 %), Ces processus sont résumés par l'équation **23**.



• Cas de l'ASD₂La-OAm

**Tableau 16 : Données thermogravimétriques d'AsD₂La-OAm dans la zone
55,8-511,7 °C**

| T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 55,8 | 0,5 | 232,6 | 0,5 | 333 | 0,31 | 415,6 | 0,17 | 480,8 | 0,11 |
| 61,9 | 0,5 | 233,8 | 0,5 | 333,9 | 0,31 | 415,9 | 0,17 | 481,9 | 0,11 |
| 64,5 | 0,5 | 235 | 0,5 | 335,2 | 0,3 | 416,3 | 0,17 | 482,6 | 0,11 |
| 67,1 | 0,5 | 238,1 | 0,5 | 337,5 | 0,3 | 418,3 | 0,17 | 483,2 | 0,11 |
| 72 | 0,5 | 239,5 | 0,5 | 339,3 | 0,3 | 419,4 | 0,17 | 483,9 | 0,11 |
| 76 | 0,5 | 242,1 | 0,5 | 341,8 | 0,3 | 419,9 | 0,17 | 484,9 | 0,11 |
| 79,9 | 0,5 | 244,2 | 0,5 | 342,7 | 0,3 | 420,5 | 0,17 | 485,5 | 0,11 |
| 81,2 | 0,5 | 250 | 0,49 | 343,3 | 0,3 | 422 | 0,17 | 486,4 | 0,11 |
| 82,6 | 0,5 | 251,2 | 0,49 | 344,3 | 0,3 | 422,1 | 0,16 | 487 | 0,11 |
| 85,9 | 0,5 | 252,7 | 0,48 | 345,8 | 0,3 | 422,8 | 0,16 | 487,7 | 0,11 |
| 86,9 | 0,5 | 253,1 | 0,47 | 346,2 | 0,3 | 424 | 0,16 | 488,7 | 0,11 |
| 91,5 | 0,5 | 255,2 | 0,47 | 347,5 | 0,3 | 424,2 | 0,16 | 489,6 | 0,11 |
| 92,4 | 0,5 | 256,3 | 0,47 | 349,1 | 0,3 | 425,2 | 0,16 | 490,3 | 0,11 |
| 94,1 | 0,5 | 257,2 | 0,46 | 350 | 0,3 | 426,6 | 0,16 | 490,9 | 0,11 |
| 96,4 | 0,5 | 258,2 | 0,46 | 350,7 | 0,3 | 427,2 | 0,16 | 491,7 | 0,11 |
| 96,8 | 0,5 | 259,7 | 0,46 | 351,2 | 0,3 | 427,5 | 0,16 | 492,7 | 0,11 |
| 97,3 | 0,5 | 260 | 0,46 | 352,5 | 0,29 | 428,8 | 0,16 | 493,6 | 0,11 |
| 100,4 | 0,5 | 262,3 | 0,46 | 353,1 | 0,29 | 429,6 | 0,15 | 494,2 | 0,11 |
| 106,8 | 0,5 | 263,8 | 0,46 | 354 | 0,28 | 430,3 | 0,15 | 495 | 0,11 |
| 107,8 | 0,5 | 264,1 | 0,45 | 355,3 | 0,27 | 431 | 0,15 | 495,6 | 0,11 |
| 109,1 | 0,5 | 266,1 | 0,45 | 356,9 | 0,26 | 431,3 | 0,15 | 496,5 | 0,11 |
| 112,2 | 0,5 | 267,3 | 0,45 | 357,3 | 0,26 | 432,2 | 0,15 | 497,9 | 0,11 |
| 113,3 | 0,5 | 268 | 0,45 | 358 | 0,26 | 432,9 | 0,15 | 498,7 | 0,11 |
| 114,6 | 0,5 | 272,7 | 0,45 | 359,3 | 0,25 | 433,3 | 0,15 | 499,8 | 0,11 |
| 119,5 | 0,5 | 274,3 | 0,45 | 360,1 | 0,25 | 434,9 | 0,15 | 500,2 | 0,11 |
| 121,7 | 0,5 | 278,7 | 0,44 | 362,3 | 0,25 | 435,3 | 0,15 | 500,9 | 0,11 |
| 122,1 | 0,5 | 279,2 | 0,44 | 363 | 0,25 | 436,9 | 0,15 | 501,6 | 0,11 |
| 123,3 | 0,5 | 279,8 | 0,44 | 363,4 | 0,25 | 437,4 | 0,15 | 502,3 | 0,11 |
| 127,1 | 0,5 | 280,7 | 0,44 | 364,1 | 0,25 | 437,9 | 0,14 | 502,8 | 0,11 |
| 129,3 | 0,5 | 281 | 0,44 | 365,1 | 0,25 | 440,1 | 0,14 | 503,7 | 0,11 |
| 131,4 | 0,5 | 282,4 | 0,44 | 365,8 | 0,25 | 441 | 0,14 | 504,1 | 0,11 |
| 133,6 | 0,5 | 283,6 | 0,44 | 366,3 | 0,24 | 441,6 | 0,14 | 505,9 | 0,11 |
| 133,8 | 0,5 | 284,6 | 0,44 | 367,7 | 0,24 | 442,4 | 0,14 | 506,3 | 0,11 |
| 134,6 | 0,5 | 285,5 | 0,44 | 368,5 | 0,24 | 443,3 | 0,14 | 508,9 | 0,11 |
| 136,1 | 0,5 | 286,7 | 0,44 | 369,9 | 0,24 | 444,3 | 0,14 | 510 | 0,11 |
| 141 | 0,5 | 287,5 | 0,44 | 370,2 | 0,24 | 444,9 | 0,14 | 511,7 | 0,11 |
| 141,8 | 0,5 | 288,1 | 0,44 | 371,5 | 0,24 | 445,7 | 0,13 | | |
| 145 | 0,5 | 289 | 0,44 | 372,3 | 0,24 | 446,3 | 0,13 | | |
| 147,2 | 0,5 | 290,4 | 0,44 | 372,9 | 0,23 | 447,2 | 0,13 | | |
| 149,5 | 0,5 | 291,2 | 0,44 | 373,8 | 0,23 | 448,4 | 0,13 | | |
| 150,1 | 0,5 | 292,3 | 0,44 | 374,1 | 0,23 | 449,3 | 0,13 | | |
| 152,1 | 0,5 | 298,6 | 0,44 | 375 | 0,23 | 450,3 | 0,13 | | |
| 154 | 0,5 | 299,1 | 0,44 | 375,7 | 0,23 | 451,2 | 0,13 | | |
| 155,5 | 0,5 | 301,1 | 0,44 | 376,8 | 0,23 | 452 | 0,13 | | |
| 159,1 | 0,5 | 302,9 | 0,44 | 377,1 | 0,22 | 452,8 | 0,13 | | |
| 163,7 | 0,5 | 304 | 0,43 | 378,3 | 0,22 | 453,7 | 0,12 | | |
| 165,1 | 0,5 | 305,2 | 0,43 | 379,2 | 0,22 | 454,5 | 0,12 | | |
| 168,5 | 0,5 | 306 | 0,42 | 380,7 | 0,22 | 455,3 | 0,12 | | |
| 170,7 | 0,5 | 306,7 | 0,42 | 383,3 | 0,22 | 456,3 | 0,12 | | |
| 172,8 | 0,5 | 307,4 | 0,42 | 384,3 | 0,22 | 456,9 | 0,12 | | |
| 174 | 0,5 | 309,1 | 0,41 | 385,8 | 0,22 | 457,9 | 0,12 | | |
| 176,2 | 0,5 | 310,1 | 0,41 | 388,1 | 0,22 | 458,6 | 0,12 | | |
| 177,2 | 0,5 | 311,9 | 0,41 | 389,3 | 0,22 | 459,3 | 0,12 | | |
| 178,9 | 0,5 | 312,9 | 0,41 | 392 | 0,22 | 460,4 | 0,11 | | |
| 180,1 | 0,5 | 313,3 | 0,4 | 393,4 | 0,22 | 461,6 | 0,11 | | |
| 183,5 | 0,5 | 314 | 0,39 | 395 | 0,22 | 462,2 | 0,11 | | |
| 185,1 | 0,5 | 314,4 | 0,39 | 397,1 | 0,22 | 463 | 0,11 | | |
| 189,2 | 0,5 | 315,2 | 0,39 | 398,7 | 0,22 | 464 | 0,11 | | |
| 195,3 | 0,5 | 316,2 | 0,38 | 401,3 | 0,21 | 464,6 | 0,11 | | |
| 197,3 | 0,5 | 317 | 0,37 | 401,9 | 0,21 | 465,5 | 0,11 | | |
| 198,7 | 0,5 | 317,9 | 0,37 | 403,1 | 0,21 | 466,4 | 0,11 | | |
| 199,4 | 0,5 | 318,8 | 0,37 | 404,2 | 0,21 | 467,3 | 0,11 | | |
| 200,3 | 0,5 | 319,3 | 0,37 | 405,3 | 0,21 | 468,6 | 0,11 | | |
| 203,9 | 0,5 | 320,9 | 0,36 | 405,9 | 0,2 | 469,4 | 0,11 | | |
| 204,8 | 0,5 | 321,2 | 0,36 | 406,6 | 0,2 | 470,6 | 0,11 | | |
| 209,7 | 0,5 | 322,1 | 0,35 | 407,6 | 0,2 | 471,2 | 0,11 | | |
| 210,6 | 0,5 | 323 | 0,34 | 408,3 | 0,2 | 472 | 0,11 | | |
| 211,9 | 0,5 | 323,6 | 0,34 | 409,6 | 0,2 | 473,1 | 0,11 | | |
| 214,7 | 0,5 | 324,2 | 0,33 | 410,2 | 0,19 | 474,7 | 0,11 | | |
| 217,2 | 0,5 | 325,6 | 0,33 | 411 | 0,19 | 475,3 | 0,11 | | |
| 222,2 | 0,5 | 326,3 | 0,33 | 412,4 | 0,19 | 476,1 | 0,11 | | |
| 224,2 | 0,5 | 326,9 | 0,33 | 412,6 | 0,18 | 476,7 | 0,11 | | |
| 225,8 | 0,5 | 328,8 | 0,32 | 413,5 | 0,18 | 477,5 | 0,11 | | |
| 228,6 | 0,5 | 331,1 | 0,32 | 414,4 | 0,18 | 478,4 | 0,11 | | |
| 230,5 | 0,5 | 332,7 | 0,31 | 415,2 | 0,18 | 479,5 | 0,11 | | |

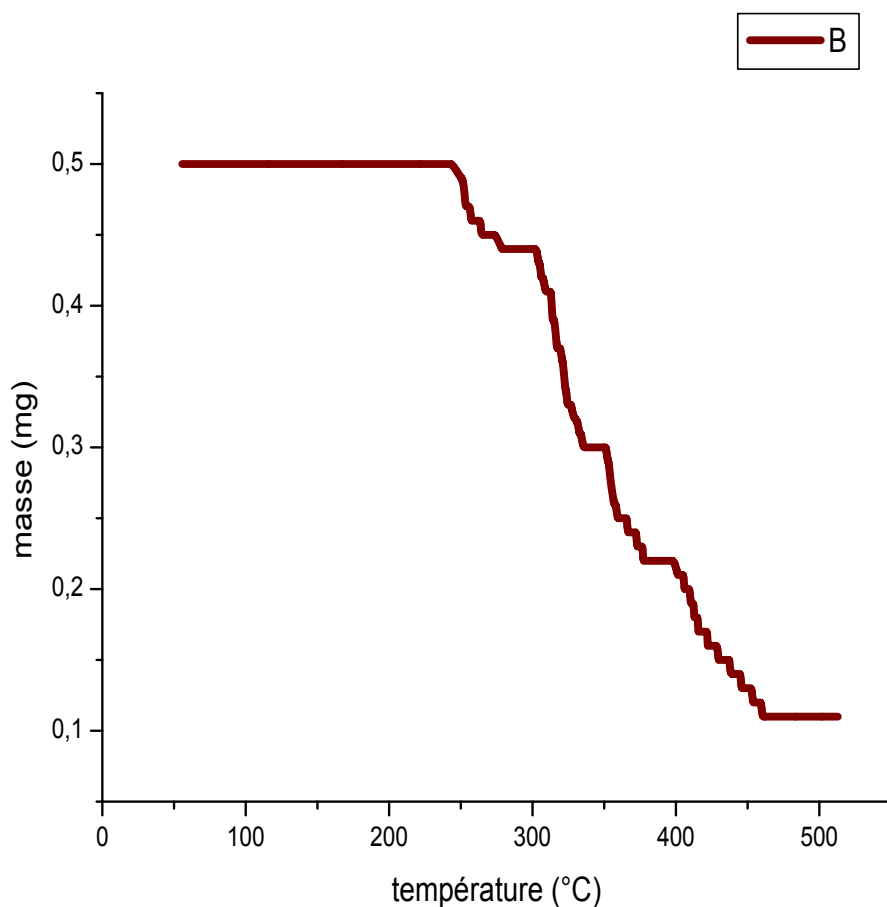


Figure 18 : Courbe thermogravimétrique de AsD₂La-OAm dans la zone 55,8-511,7 °C.

La courbe thermogravimétrique (thermogramme) de AsD₂La-OAm (figure 18) est caractérisé par trois zones de perte de masse : une première perte de 12 % entre 244,2 et 275,7 °C qu'on peut attribuer au départ d'une molécule de disulfure de carbone (CS₂) et d'une molécule de bis(N,N-diéthylammin)methanthione ((Et₂N)₂CS) (pourcentage théorique = 3,40 + 10,88 = 14,28 %) ; une deuxième perte de masse de 28 % entre 335,2 et 351,2 °C attribuable au départ successivement d'une molécule de disulfure de carbone (CS₂), une molécule de bis(N,N-diéthylammin)methanthione ((Et₂N)₂CS), une molécule dioxyde de carbone (CO₂) et d'une molécule de Xanthone (C₁₃H₈O₂) (pourcentage théorique = 3,40 + 10,88 + 2,54 + 11,34 = 29,16 %) et une troisième perte de masse de 38

% entre 350 et 460 °C qu'on pourrait attribuer au départ de deux molécules d'acide éthanoïque (CH₃COOH) et deux molécules d'oleylamine (pourcentage théorique 3,47 + 3,47 + 30,9 = 37,84 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 460 °C, a une proportion de 22 % attribuable à l'oxydisulfure de lanthane(III) (pourcentage théorique = 18,66 %). Ces processus sont résumés par l'équation 24.

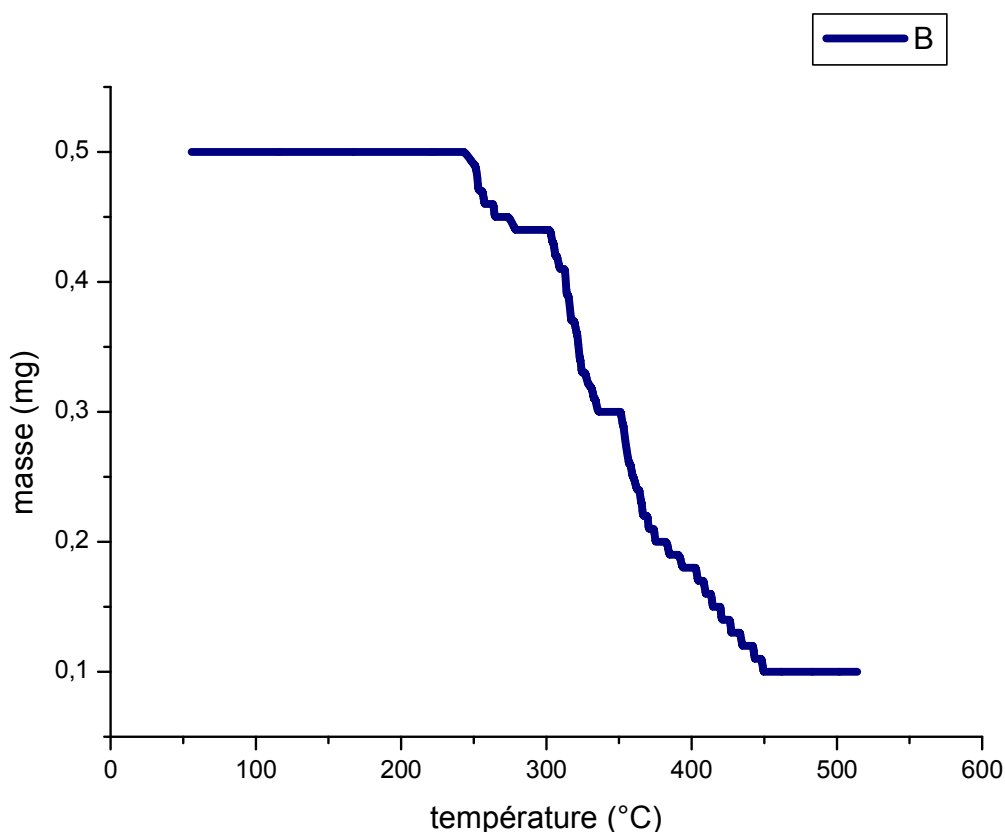
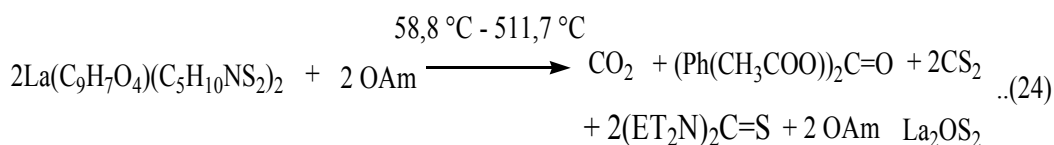


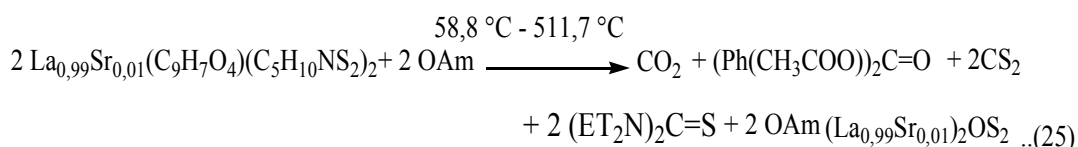
Figure 19 : Courbe thermogravimétrique de ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm dans la zone 55,8-511,7 °C

• **Cas du AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm.**

Tableau 17 : Données thermogravimétriques d'AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm dans la zone 55,8-511,7 °C

| T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 55,8 | 0,5 | 232,6 | 0,5 | 333 | 0,31 | 415,6 | 0,15 | 480,8 | 0,10 |
| 61,9 | 0,5 | 233,8 | 0,5 | 333,9 | 0,31 | 415,9 | 0,15 | 481,9 | 0,10 |
| 64,5 | 0,5 | 235 | 0,5 | 335,2 | 0,3 | 416,3 | 0,15 | 482,6 | 0,10 |
| 67,1 | 0,5 | 238,1 | 0,5 | 337,5 | 0,3 | 418,3 | 0,15 | 483,2 | 0,10 |
| 72 | 0,5 | 239,5 | 0,5 | 339,3 | 0,3 | 419,4 | 0,15 | 483,9 | 0,10 |
| 76 | 0,5 | 242,1 | 0,5 | 341,8 | 0,3 | 419,9 | 0,15 | 484,9 | 0,10 |
| 79,9 | 0,5 | 244,2 | 0,5 | 342,7 | 0,3 | 420,5 | 0,14 | 485,5 | 0,10 |
| 81,2 | 0,5 | 250 | 0,49 | 343,3 | 0,3 | 422 | 0,14 | 486,4 | 0,10 |
| 82,6 | 0,5 | 251,2 | 0,49 | 344,3 | 0,3 | 422,1 | 0,14 | 487 | 0,10 |
| 85,9 | 0,5 | 252,7 | 0,48 | 345,8 | 0,3 | 422,8 | 0,14 | 487,7 | 0,10 |
| 86,9 | 0,5 | 253,1 | 0,47 | 346,2 | 0,3 | 424 | 0,14 | 488,7 | 0,10 |
| 91,5 | 0,5 | 255,2 | 0,47 | 347,5 | 0,3 | 424,2 | 0,14 | 489,6 | 0,10 |
| 92,4 | 0,5 | 256,3 | 0,47 | 349,1 | 0,3 | 425,2 | 0,14 | 490,3 | 0,10 |
| 94,1 | 0,5 | 257,2 | 0,46 | 350 | 0,3 | 426,6 | 0,14 | 490,9 | 0,10 |
| 96,4 | 0,5 | 258,2 | 0,46 | 350,7 | 0,3 | 427,2 | 0,13 | 491,7 | 0,10 |
| 96,8 | 0,5 | 259,7 | 0,46 | 351,2 | 0,3 | 427,5 | 0,13 | 492,7 | 0,10 |
| 97,3 | 0,5 | 260 | 0,46 | 352,5 | 0,29 | 428,8 | 0,13 | 493,6 | 0,10 |
| 100,4 | 0,5 | 262,3 | 0,46 | 353,1 | 0,29 | 429,6 | 0,13 | 494,2 | 0,10 |
| 106,8 | 0,5 | 263,8 | 0,46 | 354 | 0,28 | 430,3 | 0,13 | 495 | 0,10 |
| 107,8 | 0,5 | 264,1 | 0,45 | 355,3 | 0,27 | 431 | 0,13 | 495,6 | 0,10 |
| 109,1 | 0,5 | 266,1 | 0,45 | 356,9 | 0,26 | 431,3 | 0,13 | 496,5 | 0,10 |
| 112,2 | 0,5 | 267,3 | 0,45 | 357,3 | 0,26 | 432,2 | 0,13 | 497,9 | 0,10 |
| 113,3 | 0,5 | 268 | 0,45 | 358 | 0,26 | 432,9 | 0,13 | 498,7 | 0,10 |
| 114,6 | 0,5 | 272,7 | 0,45 | 359,3 | 0,25 | 433,3 | 0,13 | 499,8 | 0,10 |
| 119,5 | 0,5 | 274,3 | 0,45 | 360,1 | 0,25 | 434,9 | 0,12 | 500,2 | 0,10 |
| 121,7 | 0,5 | 278,7 | 0,44 | 362,3 | 0,24 | 435,3 | 0,12 | 500,9 | 0,10 |
| 122,1 | 0,5 | 279,2 | 0,44 | 363 | 0,24 | 436,9 | 0,12 | 501,6 | 0,10 |
| 123,3 | 0,5 | 279,8 | 0,44 | 363,4 | 0,24 | 437,4 | 0,12 | 502,3 | 0,10 |
| 127,1 | 0,5 | 280,7 | 0,44 | 364,1 | 0,24 | 437,9 | 0,12 | 502,8 | 0,10 |
| 129,3 | 0,5 | 281 | 0,44 | 365,1 | 0,23 | 440,1 | 0,12 | 503,7 | 0,10 |
| 131,4 | 0,5 | 282,4 | 0,44 | 365,8 | 0,23 | 441 | 0,12 | 504,1 | 0,10 |
| 133,6 | 0,5 | 283,6 | 0,44 | 366,3 | 0,22 | 441,6 | 0,12 | 505,9 | 0,10 |
| 133,8 | 0,5 | 284,6 | 0,44 | 367,7 | 0,22 | 442,4 | 0,12 | 506,3 | 0,10 |
| 134,6 | 0,5 | 285,5 | 0,44 | 368,5 | 0,22 | 443,3 | 0,11 | 508,9 | 0,10 |
| 136,1 | 0,5 | 286,7 | 0,44 | 369,9 | 0,22 | 444,3 | 0,11 | 510 | 0,10 |
| 141 | 0,5 | 287,5 | 0,44 | 370,2 | 0,21 | 444,9 | 0,11 | 511,7 | 0,10 |
| 141,8 | 0,5 | 288,1 | 0,44 | 371,5 | 0,21 | 445,7 | 0,11 | 512 | 0,10 |
| 145 | 0,5 | 289 | 0,44 | 372,3 | 0,21 | 446,3 | 0,11 | 513,4 | 0,10 |
| 147,2 | 0,5 | 290,4 | 0,44 | 372,9 | 0,21 | 447,2 | 0,11 | 514 | 0,10 |
| 149,5 | 0,5 | 291,2 | 0,44 | 373,8 | 0,21 | 448,4 | 0,11 | | |
| 150,1 | 0,5 | 292,3 | 0,44 | 374,1 | 0,21 | 449,3 | 0,10 | | |
| 152,1 | 0,5 | 298,6 | 0,44 | 375 | 0,2 | 450,3 | 0,10 | | |
| 154 | 0,5 | 299,1 | 0,44 | 375,7 | 0,2 | 451,2 | 0,10 | | |
| 155,5 | 0,5 | 301,1 | 0,44 | 376,8 | 0,2 | 452 | 0,10 | | |
| 159,1 | 0,5 | 302,9 | 0,44 | 377,1 | 0,2 | 452,8 | 0,10 | | |
| 163,7 | 0,5 | 304 | 0,43 | 378,3 | 0,2 | 453,7 | 0,10 | | |
| 165,1 | 0,5 | 305,2 | 0,43 | 379,2 | 0,2 | 454,5 | 0,10 | | |
| 168,5 | 0,5 | 306 | 0,42 | 380,7 | 0,2 | 455,3 | 0,10 | | |
| 170,7 | 0,5 | 306,7 | 0,42 | 383,3 | 0,2 | 456,3 | 0,10 | | |
| 172,8 | 0,5 | 307,4 | 0,42 | 384,3 | 0,19 | 456,9 | 0,10 | | |
| 174 | 0,5 | 309,1 | 0,41 | 385,8 | 0,19 | 457,9 | 0,10 | | |
| 176,2 | 0,5 | 310,1 | 0,41 | 388,1 | 0,19 | 458,6 | 0,10 | | |
| 177,2 | 0,5 | 311,9 | 0,41 | 389,3 | 0,19 | 459,3 | 0,10 | | |
| 178,9 | 0,5 | 312,9 | 0,41 | 392 | 0,19 | 460,4 | 0,10 | | |
| 180,1 | 0,5 | 313,3 | 0,4 | 393,4 | 0,18 | 461,6 | 0,10 | | |
| 183,5 | 0,5 | 314 | 0,39 | 395 | 0,18 | 462,2 | 0,10 | | |
| 185,1 | 0,5 | 314,4 | 0,39 | 397,1 | 0,18 | 463 | 0,10 | | |
| 189,2 | 0,5 | 315,2 | 0,39 | 398,7 | 0,18 | 464 | 0,10 | | |
| 195,3 | 0,5 | 316,2 | 0,38 | 401,3 | 0,18 | 464,6 | 0,10 | | |
| 197,3 | 0,5 | 317 | 0,37 | 401,9 | 0,18 | 465,5 | 0,10 | | |
| 198,7 | 0,5 | 317,9 | 0,37 | 403,1 | 0,18 | 466,4 | 0,10 | | |
| 199,4 | 0,5 | 318,8 | 0,37 | 404,2 | 0,17 | 467,3 | 0,10 | | |
| 200,3 | 0,5 | 319,3 | 0,37 | 405,3 | 0,17 | 468,6 | 0,10 | | |
| 203,9 | 0,5 | 320,9 | 0,36 | 405,9 | 0,17 | 469,4 | 0,10 | | |
| 204,8 | 0,5 | 321,2 | 0,36 | 406,6 | 0,17 | 470,6 | 0,10 | | |
| 209,7 | 0,5 | 322,1 | 0,35 | 407,6 | 0,17 | 471,2 | 0,10 | | |
| 210,6 | 0,5 | 323 | 0,34 | 408,3 | 0,17 | 472 | 0,10 | | |
| 211,9 | 0,5 | 323,6 | 0,34 | 409,6 | 0,16 | 473,1 | 0,10 | | |
| 214,7 | 0,5 | 324,2 | 0,33 | 410,2 | 0,16 | 474,7 | 0,10 | | |
| 217,2 | 0,5 | 325,6 | 0,33 | 411 | 0,16 | 475,3 | 0,10 | | |
| 222,2 | 0,5 | 326,3 | 0,33 | 412,4 | 0,16 | 476,1 | 0,10 | | |
| 224,2 | 0,5 | 326,9 | 0,33 | 412,6 | 0,16 | 476,7 | 0,10 | | |
| 225,8 | 0,5 | 328,8 | 0,32 | 413,5 | 0,16 | 477,5 | 0,10 | | |
| 228,6 | 0,5 | 331,1 | 0,32 | 414,4 | 0,15 | 478,4 | 0,10 | | |
| 230,5 | 0,5 | 332,7 | 0,31 | 415,2 | 0,15 | 479,5 | 0,10 | | |

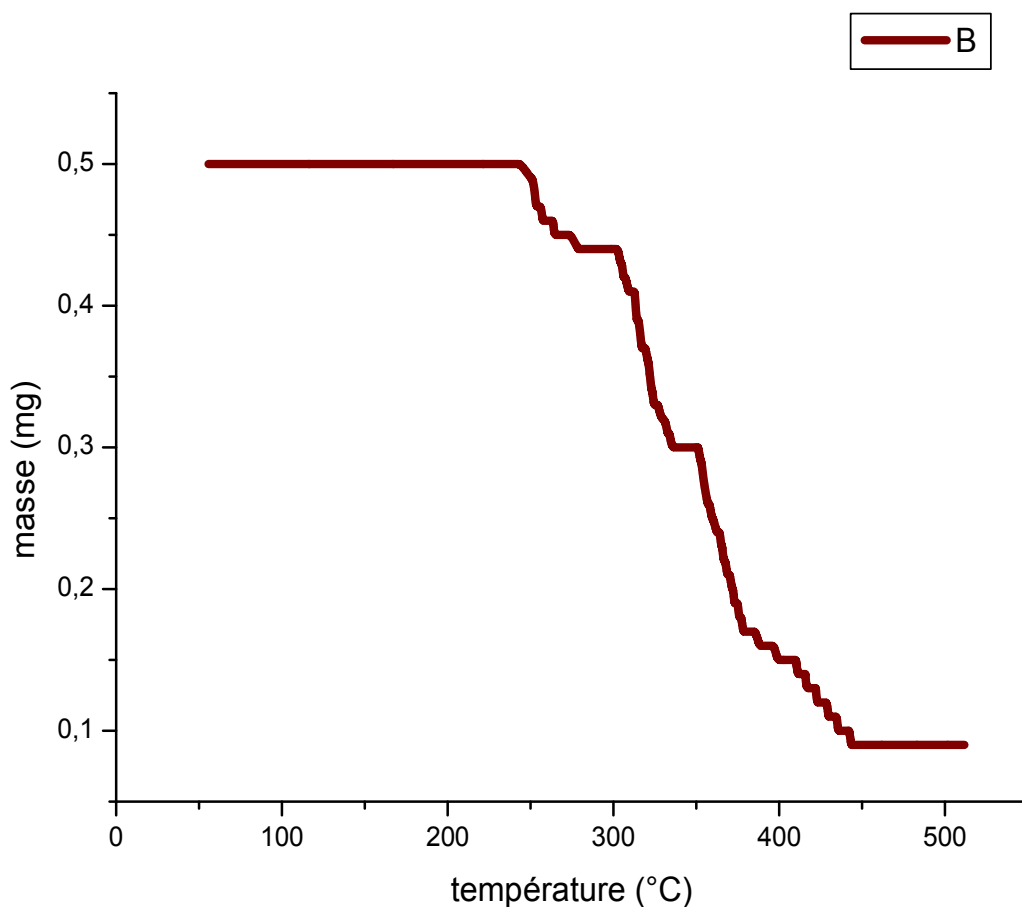
La courbe thermogravimétrique (thermogramme) de **ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** (figure 19) donne trois pertes de masse. La première perte de 12 % entre 244,2 °C et 278,7 °C due au départ d'une molécule disulfure de carbone (CS₂) et d'une molécule bis(N,N-diéthylamine)methanthione ((Et₂N)₂CS) (pourcentage théorique = 4,40 + 10,89 = 15,29 %) ; une deuxième perte de masse de 28 % entre 278,7 °C et 335,2 °C attribuable au départ successivement d'une molécule de disulfure de carbone (CS₂), une molécule bis(N,N-diéthylamine)methanthione ((Et₂N)₂CS), une molécule dioxyde de carbone (CO₂), et une molécule de Xanthone (C₁₃H₈O₂) (pourcentage théorique=4,40 + 10,89 + 2,55 + 11,35 = 29,19 %) et une troisième perte de masse de 40 % entre 335,2 °C et 449,3 °C qu'on pourrait attribuer au départ de deux molécules d'acide éthanoïque (CH₃COOH) et deux molécules d'oleylamine (pourcentage théorique 6,94 + 30,92 = 37,86 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 449,3 °C, constitue une proportion de 20 % attribuable au dioxysulfure de lanthane(III) dopé au strontium(II) (pourcentage théorique = 18,70 %). Ces processus sont résumés par l'équation **25**



• **Cas du AS₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**

Tableau 18 : Données thermogravimétriques d'AS₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm dans la zone 55,8-511,7 °C

| T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) | T(°C) | m(g) |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 55,8 | 0,5 | 232,6 | 0,5 | 333 | 0,31 | 415,6 | 0,14 | 480,8 | 0,09 |
| 61,9 | 0,5 | 233,8 | 0,5 | 333,9 | 0,31 | 415,9 | 0,14 | 481,9 | 0,09 |
| 64,5 | 0,5 | 235 | 0,5 | 335,2 | 0,3 | 416,3 | 0,13 | 482,6 | 0,09 |
| 67,1 | 0,5 | 238,1 | 0,5 | 337,5 | 0,3 | 418,3 | 0,13 | 483,2 | 0,09 |
| 72 | 0,5 | 239,5 | 0,5 | 339,3 | 0,3 | 419,4 | 0,13 | 483,9 | 0,09 |
| 76 | 0,5 | 242,1 | 0,5 | 341,8 | 0,3 | 419,9 | 0,13 | 484,9 | 0,09 |
| 79,9 | 0,5 | 244,2 | 0,5 | 342,7 | 0,3 | 420,5 | 0,13 | 485,5 | 0,09 |
| 81,2 | 0,5 | 250 | 0,49 | 343,3 | 0,3 | 422 | 0,13 | 486,4 | 0,09 |
| 82,6 | 0,5 | 251,2 | 0,49 | 344,3 | 0,3 | 422,1 | 0,13 | 487 | 0,09 |
| 85,9 | 0,5 | 252,7 | 0,48 | 345,8 | 0,3 | 422,8 | 0,12 | 487,7 | 0,09 |
| 86,9 | 0,5 | 253,1 | 0,47 | 346,2 | 0,3 | 424 | 0,12 | 488,7 | 0,09 |
| 91,5 | 0,5 | 255,2 | 0,47 | 347,5 | 0,3 | 424,2 | 0,12 | 489,6 | 0,09 |
| 92,4 | 0,5 | 256,3 | 0,47 | 349,1 | 0,3 | 425,2 | 0,12 | 490,3 | 0,09 |
| 94,1 | 0,5 | 257,2 | 0,46 | 350 | 0,3 | 426,6 | 0,12 | 490,9 | 0,09 |
| 96,4 | 0,5 | 258,2 | 0,46 | 350,7 | 0,3 | 427,2 | 0,12 | 491,7 | 0,09 |
| 96,8 | 0,5 | 259,7 | 0,46 | 351,2 | 0,3 | 427,5 | 0,12 | 492,7 | 0,09 |
| 97,3 | 0,5 | 260 | 0,46 | 352,5 | 0,29 | 428,8 | 0,12 | 493,6 | 0,09 |
| 100,4 | 0,5 | 262,3 | 0,46 | 353,1 | 0,29 | 429,6 | 0,11 | 494,2 | 0,09 |
| 106,8 | 0,5 | 263,8 | 0,46 | 354 | 0,28 | 430,3 | 0,11 | 495 | 0,09 |
| 107,8 | 0,5 | 264,1 | 0,45 | 355,3 | 0,27 | 431 | 0,11 | 495,6 | 0,09 |
| 109,1 | 0,5 | 266,1 | 0,45 | 356,9 | 0,26 | 431,3 | 0,11 | 496,5 | 0,09 |
| 112,2 | 0,5 | 267,3 | 0,45 | 357,3 | 0,26 | 432,2 | 0,11 | 497,9 | 0,09 |
| 113,3 | 0,5 | 268 | 0,45 | 358 | 0,26 | 432,9 | 0,11 | 498,7 | 0,09 |
| 114,6 | 0,5 | 272,7 | 0,45 | 359,3 | 0,25 | 433,3 | 0,11 | 499,8 | 0,09 |
| 119,5 | 0,5 | 274,3 | 0,45 | 360,1 | 0,25 | 434,9 | 0,11 | 500,2 | 0,09 |
| 121,7 | 0,5 | 278,7 | 0,44 | 362,3 | 0,24 | 435,3 | 0,10 | 500,9 | 0,09 |
| 122,1 | 0,5 | 279,2 | 0,44 | 363 | 0,24 | 436,9 | 0,10 | 501,6 | 0,09 |
| 123,3 | 0,5 | 279,8 | 0,44 | 363,4 | 0,24 | 437,4 | 0,10 | 502,3 | 0,09 |
| 127,1 | 0,5 | 280,7 | 0,44 | 364,1 | 0,24 | 437,9 | 0,10 | 502,8 | 0,09 |
| 129,3 | 0,5 | 281 | 0,44 | 365,1 | 0,23 | 440,1 | 0,10 | 503,7 | 0,09 |
| 131,4 | 0,5 | 282,4 | 0,44 | 365,8 | 0,23 | 441 | 0,10 | 504,1 | 0,09 |
| 133,6 | 0,5 | 283,6 | 0,44 | 366,3 | 0,22 | 441,6 | 0,10 | 505,9 | 0,09 |
| 133,8 | 0,5 | 284,6 | 0,44 | 367,7 | 0,22 | 442,4 | 0,10 | 506,3 | 0,09 |
| 134,6 | 0,5 | 285,5 | 0,44 | 368,5 | 0,21 | 443,3 | 0,09 | 508,9 | 0,09 |
| 136,1 | 0,5 | 286,7 | 0,44 | 369,9 | 0,21 | 444,3 | 0,09 | 510 | 0,09 |
| 141 | 0,5 | 287,5 | 0,44 | 370,2 | 0,21 | 444,9 | 0,09 | 511,7 | 0,09 |
| 141,8 | 0,5 | 288,1 | 0,44 | 371,5 | 0,2 | 445,7 | 0,09 | | |
| 145 | 0,5 | 289 | 0,44 | 372,3 | 0,2 | 446,3 | 0,09 | | |
| 147,2 | 0,5 | 290,4 | 0,44 | 372,9 | 0,19 | 447,2 | 0,09 | | |
| 149,5 | 0,5 | 291,2 | 0,44 | 373,8 | 0,19 | 448,4 | 0,09 | | |
| 150,1 | 0,5 | 292,3 | 0,44 | 374,1 | 0,19 | 449,3 | 0,09 | | |
| 152,1 | 0,5 | 298,6 | 0,44 | 375 | 0,19 | 450,3 | 0,09 | | |
| 154 | 0,5 | 299,1 | 0,44 | 375,7 | 0,18 | 451,2 | 0,09 | | |
| 155,5 | 0,5 | 301,1 | 0,44 | 376,8 | 0,18 | 452 | 0,09 | | |
| 159,1 | 0,5 | 302,9 | 0,44 | 377,1 | 0,18 | 452,8 | 0,09 | | |
| 163,7 | 0,5 | 304 | 0,43 | 378,3 | 0,17 | 453,7 | 0,09 | | |
| 165,1 | 0,5 | 305,2 | 0,43 | 379,2 | 0,17 | 454,5 | 0,09 | | |
| 168,5 | 0,5 | 306 | 0,42 | 380,7 | 0,17 | 455,3 | 0,09 | | |
| 170,7 | 0,5 | 306,7 | 0,42 | 383,3 | 0,17 | 456,3 | 0,09 | | |
| 172,8 | 0,5 | 307,4 | 0,42 | 384,3 | 0,17 | 456,9 | 0,09 | | |
| 174 | 0,5 | 309,1 | 0,41 | 385,8 | 0,17 | 457,9 | 0,09 | | |
| 176,2 | 0,5 | 310,1 | 0,41 | 388,1 | 0,16 | 458,6 | 0,09 | | |
| 177,2 | 0,5 | 311,9 | 0,41 | 389,3 | 0,16 | 459,3 | 0,09 | | |
| 178,9 | 0,5 | 312,9 | 0,41 | 392 | 0,16 | 460,4 | 0,09 | | |
| 180,1 | 0,5 | 313,3 | 0,4 | 393,4 | 0,16 | 461,6 | 0,09 | | |
| 183,5 | 0,5 | 314 | 0,39 | 395 | 0,16 | 462,2 | 0,09 | | |
| 185,1 | 0,5 | 314,4 | 0,39 | 397,1 | 0,16 | 463 | 0,09 | | |
| 189,2 | 0,5 | 315,2 | 0,39 | 398,7 | 0,15 | 464 | 0,09 | | |
| 195,3 | 0,5 | 316,2 | 0,38 | 401,3 | 0,15 | 464,6 | 0,09 | | |
| 197,3 | 0,5 | 317 | 0,37 | 401,9 | 0,15 | 465,5 | 0,09 | | |
| 198,7 | 0,5 | 317,9 | 0,37 | 403,1 | 0,15 | 466,4 | 0,09 | | |
| 199,4 | 0,5 | 318,8 | 0,37 | 404,2 | 0,15 | 467,3 | 0,09 | | |
| 200,3 | 0,5 | 319,3 | 0,37 | 405,3 | 0,15 | 468,6 | 0,09 | | |
| 203,9 | 0,5 | 320,9 | 0,36 | 405,9 | 0,15 | 469,4 | 0,09 | | |
| 204,8 | 0,5 | 321,2 | 0,36 | 406,6 | 0,15 | 470,6 | 0,09 | | |
| 209,7 | 0,5 | 322,1 | 0,35 | 407,6 | 0,15 | 471,2 | 0,09 | | |
| 210,6 | 0,5 | 323 | 0,34 | 408,3 | 0,15 | 472 | 0,09 | | |
| 211,9 | 0,5 | 323,6 | 0,34 | 409,6 | 0,15 | 473,1 | 0,09 | | |
| 214,7 | 0,5 | 324,2 | 0,33 | 410,2 | 0,15 | 474,7 | 0,09 | | |
| 217,2 | 0,5 | 325,6 | 0,33 | 411 | 0,14 | 475,3 | 0,09 | | |
| 222,2 | 0,5 | 326,3 | 0,33 | 412,4 | 0,14 | 476,1 | 0,09 | | |
| 224,2 | 0,5 | 326,9 | 0,33 | 412,6 | 0,14 | 476,7 | 0,09 | | |
| 225,8 | 0,5 | 328,8 | 0,32 | 413,5 | 0,14 | 477,5 | 0,09 | | |
| 228,6 | 0,5 | 331,1 | 0,32 | 414,4 | 0,14 | 478,4 | 0,09 | | |
| 230,5 | 0,5 | 332,7 | 0,31 | 415,2 | 0,14 | 479,5 | 0,09 | | |

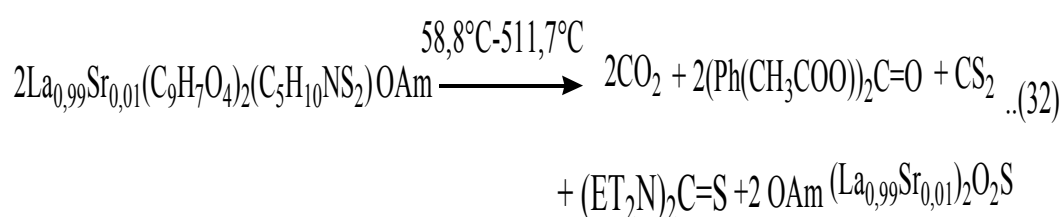


Température (°C)

Figure 20 : Courbe thermogravimétrique de $AS_2DLa_{0,99}Sr_{0,01}OAm$ dans la zone 55,8-511,7 °C

La courbe thermogravimétrique (thermogramme) de $AS_2DLa_{0,99}Sr_{0,01}OAm$ (figure 20) est aussi caractérisée par trois zones de perte de masse : une première de 12 % entre 250 °C et 278,7°C attribuable au départ d'une molécule de dioxyde de carbone (CO_2) et une molécule de Xanthone ($C_{13}H_8O_2$) (pourcentage théorique = 2,42 + 10,76 = 13,18 %); une deuxième perte de masse de 28 % entre 278,7 °C et 335,2 °C due au départ successivement d'une molécule de dioxyde de carbone (CO_2), quatre molécules d'acide éthanoïque (CH_3COOH), une molécule de Xanthone ($C_{13}H_8O_2$) et une molécule de disulfure de carbone (CS_2) (pourcentage théorique = 13,16 + 10,76 + 4,17 + 2,42 = 30,51

%) et finalement une troisième perte de masse de 42 % entre 335,2 °C et 443,3 °C qu'on peut attribuer au départ d'une molécule de bis(N,N-diéthylammin)methanthione((Et₂N)₂CS) et deux molécules d'oleylamine (C₁₈H₃₇N) (pourcentage théorique = 10,32 + 29,32 = 39,64 %). Le résidu inorganique obtenu au-delà de 433,3 °C, a une proportion de 18 % attribuable à l'oxydisulfure de lanthane(III) dopé au strontium(II) (pourcentage théorique = 18,62 %). Ces processus sont résumés par l'équation **26**.



Au regard des résultats de la thermogravimétrie les quatre complexes étudiés (AsD₂La-OAm, As₂DLa-OAm, AS₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm et ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm,) on peut résumer que toutes les thermogrammes présentent trois paliers de perte de masse.

- Pour les 2 complexes, As₂DLa-OAm et AS₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm, les 3 paliers correspondent, respectivement, au départ de CO₂ et xanthone (1^{er} palier) ; de 2CH₃COOH, CO₂, xanthone, 2CH₃COOH et CS₂ (2^{ième} palier) ; et finalement de (Et₂N)₂CS et 2OAm (2C₁₈H₃₇N) (3^{ième} palier).
- Pour les 2 complexes AsD₂La-OAm et ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm, les 3 paliers correspondent, respectivement, au départ de CS₂ et (Et₂N)₂CS (1^{er} palier) ; de CS₂, (Et₂N)₂CS, CO₂ et xanthone (2^{ième} palier) ; et finalement de 2CH₃COOH et 2OAm (2C₁₈H₃₇N) (3^{ième} palier).

Les résidus obtenus lors de la décomposition des 4 complexes sont résumés comme suit :

- Pour les 2 complexes, As₂DLa-OAm et AS₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm, les produits de composition sont les dioxysulfures de lanthane(III),

respectivement, non-dopé et dopé au Sr (0,01 %) : La₂O₂S et (La_{0,99}Sr_{0,01})₂O₂S.

- Pour les 2 complexes, AsD₂La-OAm et ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm, les produits de composition sont les oxydisulfures de lanthane(III) respectivement, non-dopé et dopé au Sr (0,01 %) : La₂OS₂ et (La_{0,99}Sr_{0,01})₂OS₂.

Les identités des produits de composition comme présentés au-dessus sont basées sur rapprochement entre les valeurs expérimentales et théoriques qui sont, respectivement, 20 % et 18,66 % (pour As₂DLa-OAm) ; 18 % et 18,62 % (pour ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm) ; 22 % et 20,60 % (pour AsD₂La-OAm) et finalement 20% et 18,70 % (pour ASD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm). Les erreurs relatives sont, respectivement, ± 7,18 % ; 3,33 % ; 6,80 % et 6,95 %. Étant donné que toutes les erreurs calculées sont dans les limites expérimentales acceptables, on peut conclure que les produits de décomposition obtenus dans ce travail sont ceux attendus. Sur la base de la discussion ci-dessus, les formules brutes proposées pour les oxysulfures de La(III) qui constituent les produits de décomposition des différents complexes synthétisés dans ce travail sont résumées dans le **tableau 18**. Les calculs sont basés sur les résultats des analyses thermogravimétriques comme présentés ci-dessus.

Tableau 18 : Formules brutes proposées pour les oxysulfures de La(III), résidus (produits) inorganiques de la décomposition des différents complexes.

| Complexes | Pourcentage théorique des oxysulfures de La(III) | Pourcentage expérimentale des oxysulfures de La(III) | Formules brutes proposées pour les oxysulfures de La(III) |
|---|---|---|---|
| As₂DLa-OAm, | 18,66% | 20,00% | La₂O₂S |
| AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm | 18,70% | 20,00% | (La_{0,99}Sr_{0,01})₂OS₂ |
| AsD₂La-OAm, | 20,60% | 22,00% | La₂OS₂ |
| As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm | 18,62% | 18,00% | (La_{0,99}Sr_{0,01})₂O₂S |

Les résultats obtenus pour les oxysulfures de La(III) sont en désaccord avec ceux de Magla (2014) et d'Abouna. (2014) sur les oxysulfures de lanthane(III) non-dopés, La₂OS₂ et La₂O₂S, synthétisés, respectivement, par la métathèse en solution aqueux. Ils ont obtenu les valeurs expérimentales et théoriques suivantes : Magla : (34 % et 29,82 %) et Abouna : 32 % et 26,40 % qui représentent les erreurs relatives suivantes : Magla : 14,2 % et Abouna : 21,2 %. Ces marges d'erreurs (14,2 % et 21,2 %) par rapport au nôtres dont la valeur maximale est de 7,18 % montre que la méthode de synthèse adoptée dans ce travail : la co-précipitation assistée de sol-gel et d'oleylamine, est plus efficace.

Les calculs ci-dessus ont été faites pour obtenir les valeurs expérimentales et théoriques.

- **Pourcentage expérimentale des oxysulfures de lanthane(III) non-dopé et dopé au strontium(II).**

$$\frac{\text{masse}_{\text{oxysulfure obtenu}}}{\text{masse}_{\text{précurseur d'oxysulfure}}} \times 100 \dots\dots\dots(27)$$

- **Pourcentage théorique des oxysulfures de lanthane(III).**

$$\frac{\text{masse molaire}_{\text{oxysulfure attendu}}}{\text{masse molaire}_{\text{précurseur d'oxysulfure}}} \times 100 \dots\dots\dots(28)$$

- **Pourcentage expérimentale des oxysulfures de lanthane(III).**

$$\frac{\text{masse de lanthane (III) dans l'oxysulfure obtenu}}{\text{masse de l'oxysulfure obtenu}} \times 100 \dots\dots\dots(29)$$

- **Pourcentage théorique des oxysulfures de lanthane(III).**

$$\frac{\text{masse molaire lanthane (III) dans l'oxysulfure obtenu}}{\text{masse molaire}_{\text{de l'oxysulfure l'attendu}}} \times 100 \dots\dots\dots(30)$$

Il existe un rapprochement entre les pourcentages théoriques et les pourcentages expérimentaux. De plus les couleurs des résidus des oxysulfures de

lanthane(III) (Blanche) obtenues sont conformes à ceux de la littérature synthétisée par métathèse par (ABOUNA., 2014 et MAGLA., 2014) dans notre équipe de laboratoire. Les résultats obtenus laissent croire que les résidus inorganiques issus de la thermogravimétrie sont les oxysulfures attendus.



INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES

INTÉRÊTS PÉDAGOGIQUES

L'intérêt de la rédaction d'un mémoire de fin d'étude pour un enseignant préparant le **DI.P.E.S.II**, réside sur les exigences auxquelles il faut satisfaire pour un travail d'initiation à la recherche. L'enseignant ne devra pas seulement se limiter à la seule rédaction de son contenu mais aussi aux exercices effectués à la confection de ce mémoire ce qui lui permettra d'acquérir une base solide dans de nombreux savoirs (savoirs faire théoriques, savoirs faire expérimentaux) qui pourraient être déclinés en intérêts pédagogiques :

- **L'application** : Des processus de synthèses des produits ainsi que les manipulations concrètes notamment la filtration sous vide, l'analyse thermogravimétrique, le changement de phase ainsi que la prise du point fusion d'un solide etc.... ceci nous permet d'améliorer nos capacités pour les travaux pratiques de chimie dans les lycées.
- **La synthèse** : Identifier les parties, expliciter et expliquer un document. Ceci pour la rédaction de nos cours.
- **La connaissance** : Pouvoir mémoriser et restituer les informations dans les mêmes termes que les documents consultés.
- **La maîtrise** : Des technologies de l'information et de la communication qui nous aiderons dans la saisie de nos sujets et d'autres documents.
- **Habilités scientifiques** : Estimer, apprécier et évaluer le travail fait et vérifier les hypothèses par des tests.



CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Arrivés au terme de ce travail portant sur la synthèse des particules des oxysulfures de lanthane(III), afin d'améliorer et modifier leurs propriétés à travers le dopage au strontium(II). Nous avons pu :

- Synthétiser les complexes **As₂DLa-OAm**, **AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm**, **AsD₂La-OAm** et **As₂DLa_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm** via sol-gel.
- Caractériser les différents composés synthétisés par les tests de solubilité, fait l'analyse des spectres IR afin d'identifier nos produits de synthèse.
- Décomposer ces différents complexes dans un chauffe-ballon et dans un four à moufle (thermogravimétrie).
- Déterminer la teneur des ions métalliques dans les complexes synthétisés.

L'analyse thermogravimétrique a montré qu'il y a perte ou dégagement de six (06) produits avec trois paliers : le dioxyde de carbone (CO₂), le disulfure de carbone (CS₂), Bis (N-éthyléthylammin)méthanthione ((ET₂N)₂CS), l'oleylamine (C₁₈H₃₇N) et Xanthone (C₁₃H₈O₂) et de l'acide éthanoïque (CH₃COOH).

En se basant sur les résultats obtenus, on peut dire que l'objectif de ce travail a été atteint, à l'exception de la vérification de la taille de particules obtenues, la détermination des paramètres de maille cristalline, des points de fusions et aussi des solvants de recristallisations de chaque composé ; en revanche les différents oxysulfures métalliques attendus au cours de notre travail ont été obtenus.

Pour ce qui concerne les perspectives, les propositions suivantes peuvent être suggérées :

- Faire la SEM (Scanning Electron Microscopy) des particules obtenues via sol-gel pour vérifier si la taille des particules a été réduite ou non.
- Faire une analyse thermogravimétrique en atmosphère inerte afin de voir si l'oxygène présent dans les oxydes obtenus provient de l'air ou alors du précurseur acétylsalicylate.

- Déterminer la structure exacte de chacun des composés par diffractométrie au rayon X de poudre.
- Déterminer le point de fusion de chaque composé.
- Déterminer le solvant de recristallisation de chaque composé.
- La spectroscopie par diffractométrie au rayons X, la spectroscopie des masses soient faites sur les oxysulfures métalliques pour déterminer leurs structures exactes ;
- L'utilisation de l'ATD afin de savoir s'il s'agit d'une réaction endothermique ou exothermique qui correspond à la perte d'une masse lors des analyses thermogravimétriques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abouna.J. (2015).** « Synthèse, caractérisation et décomposition thermique du Diéthylthiocarbamate de Lanthane(III) et Diéthylthiocarbamate acetylsalicylate de lanthane(III) non-dopé et dopé successivement au chrome et l'aluminium ». Mémoire de D.I.P.E.S II, ENS Université de Yaoundé I.
- Ayuk.O.M., (1998).** « Preparation, characterisation of pyrolytic decomposition of copper and lead diethylthiocarbamates in air ». Dissertation of D.I.P.E.S.II.ENS Yaoundé, University of Yaoundé I.
- Bechet, J et Labé (1841)** Traité élémentaire de physique, chimie, toxicologie et pharmacie, Volume 1 pp 368-369
- Basset .J., Denny R.C. Jeffrey G.H.Mendham. (1978).** *Textbook of quantitative inorganic analysis ELBS/Logman.UK 4 th Edition.*
- Bernarda., Sierra. R. (1964).** Analyse thermogravimétrique et ses applications. P.et Ch.5, 2-3.
- Boyd.R.N., Greenwood. N. (1983).** Chemistry of the elements, 1st Ed., Pergamon press, OXFORD, , 1266-1267; 1386-1387.
- BO.FAN, (2012).** « Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV ». Thèse, université de RENNE 1.
- Brinker.G.W., J.and Scherer. (1990).** The physics and chemistry of sol-gel processing.
- Catherine.M., (1996).** Aspirin, New life for old drug. *Chemistry in Britain* , 32,8-16.
- Carpinetti M and Giglio M (1993)** « Transition from semi order to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions » *Phys, Rev lett.* 70
- Comoton.C. (1996).** An introduction to chemistry. Rev Ed.D., Van nostrand company,. (P:55).
- Costello and F.A Green (1987).** J.Arthristis Rheum 30(4), 412-418
- Damiens., Pauwels. (2003).** « Cristallochimie des composés de terres rares à anions mixtes: propriétés d'absorption U.V-Visible ». Thèse université de BORDEAUX 1.
- DEL B.S. Jean-claude et Maurice M.(1998)** « Contribution à l'étude des oxydes métalliques » *J.chim Soc.Dalton trans.*, 67, pp197-225.

- Ebede. Guy.Roland, (2015).** « Nanoparticules d'oxyde de Nickel(II) obtenu via sol-gel à partir du malonate de nickel(II) : synthèse et caractérisation ». Mémoire de DI.P.E.S II, ENS Université de Yaoundé I.
- Embessi,G. (2013).** « synthèse et caractérisation analyse thermique des diéthylthiocarbamates simple de Zinc(II) et de fer(III) et les diéthylthiocarbamates mixtes cadmiun(II)-Fer(III) et Zinc(II) et Fer(III) ». Mémoire de DI.P.E.S.II CHIMIE, E.N.S. Université de Yaounde I .
- Finar (1996)** Organic chemistry vol 1, the fundamental principles, 6th ED, ELBS-Longman Longon, pp. 767-768.
- Magla.Iloga.Y,(2014).** « Synthèse, caractérisation et décomposition thermique de l'Acétylsalicylate de Lanthane(III) et de l'Acétylsalicylate de diéthylthiocarbamate de Lanthane(III) non dopé puis dopé successivement par l'Aluminium et le Chrome ». Mémoire de DIPES II. ENS Université de Yaoundé I .
- Matemb.J, (2009).** « Synthèse, caractérisation et décomposition thermique de certaines éthanolates mixtes de Lanthane(III) Fer(III) » Mémoire de DIPES II. ENS Yaoundé, University of yaoundé I.
- Mourdikoudis S., Semeonidis. K.-Samara. (2013).** Oleyamine in nanoparticles synthesis(Res.11.1477.) . Nanoparticles.
- Muhammad.S.,(2008).** « A pharmacological study of copper II acetylsalicylate ». Dans Ph.D. thesis, Bahauddin Zakariya University.
- Nguechong.N.C., (2010).** « Synthèse, caractérisation et analyse thermique de propanoate de Chrome(III) et quelques propanoates mixtes de Lanthane(III) et de Chrome(III) ». Mémoire de DI.P.E.S. II. EN.S. Yaoundé, Université de Yaoundé I
- Niasari M.S., D. F. (2008).** Surfactant mediated low temperature thermal decomposition rout to Zinc oxide nanocrystal.(P.62) . Matter lett.
- Nkeng M.S. (2009).** « Synthesis, Characterization and analysis of Lanthanium Acetyl salicylates and Lanthanium Diethylthiocarbamate, doped and undoped with Barium and strontium ». Mémoire de DI.P.E.S. II, E.N.S. , Université de Yaoundé I
- Oben.M., (1998).** « Preparation, characterization and pyrolytic decomposition of lead diethylthiocarbamate in air » Mémoire de DI.P.E.S. II.E.N.S. Yaoundé, university of Yaoundé I.
- Pelouze.J., (1942).**Traité de chimie générale analytique, industrielle et agricole. Victor masson et fils Paris.
- Siesler Y., Ozaki Y., Kawata H. and Heise H.M. (2002).** « Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications ». Wiley-VCH, Weinheim.

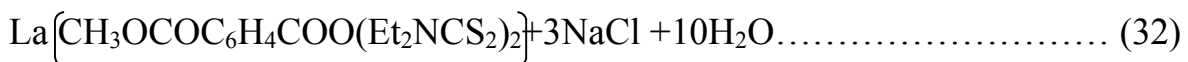
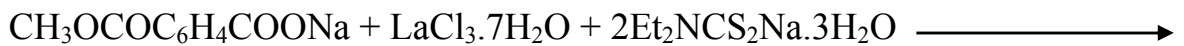
- Stéphanie Goubert-Renaudin (2007)** « Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands diéthylthiocarbamate et cyclame ». Thèse de doctorat, université henri pointcaré, Nancy I
- Srivastava N. (2010)**. “Low-dimensional Systems and Nanostructures”. Physica E, 42-2225.
- Takop.A.(1991)**. « Synthesis, thermal decomposition kinetic and thermogravimetric analysis of copper(II) and Zinc(II) acetylsalicylate ». Mémoire de D.I.P.E.S.II. E.N.S. Yaoundé, Université de Yaoundé I.
- Treuttel et Wurtz (1840)** Annales des mines, ou recueil de mémoires sur l'exploitation des mines et sur les sciences qui se rapprochent. p p : 416.
- Vallet P. (1972)**. Thermogravimétrie, étude critique et théorique, utilisation, principaux Usages Gauthier-Villars Editeur, 55, Paris 6e, 388 p.
- Vogel's. (1997)**. Qualitative Inorganic analysis, 4th Edition.ELBS/Longman, London.
- Wang J., Hou Y., Kim J., Sun S. and Angew (2008)**. “Potential neurological lesion after nasal instillation of TiO₂ nanoparticles in the anatase and rutile crystal phases”. Toxicol Lett. 183(1-3) : p. 72-80.
- Wang Y., Tang A., Li K., Yang C., Wang M., Ye H., Hou Y. and Teng F. (2010)**. “In vitro cytotoxicity of transparent yellow iron. oxide nanoparticles on human glioma cells”. J Nanosci Nanotechnol. 10(12): p. 8550-5.
- Wang Y., Zhang C., Bi S. and Lu G. (2010)**. “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”. Powder Technol ; 202:130–6.
- Yuan Listiohadi, James Arthur Hourigan, Robert Walter Sleigh and Robert John (2008)**. « Plant and Food Science Centre », University of Western Sydney.
- Zhang X., Sun L.D., Yin J.L., Su H.L., Liao C.S. and Yan C.H. (2010)**. “Biodistribution and toxicity of nanodiamonds in mice after intratracheal instillation”. Toxicol Lett. 198(2): p. 237-43.
- Zhang L.W., Rossi P., Alphonse C. and Tenaille (2008)**. “Biological interactions of quantum dot nanoparticles in skin and in human epidermal keratinocytes”. Toxicol Appl Pharmacol. 228 : p.200-211.
- Zhang S. (2009)**. “The Effect of Iron.Oxide Magnetic Nanoparticles on Smooth Muscle Cells”. Nanoscale Res Lett. 4 : p.70-77.



2.2.3. Synthèse du mono acétylsalicylate bis diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane (III) (AsD₂La-OAm) via sol-gel

Une masse d'acide acétylsalicylique de (0,892 g ; 4,413 mmol) est dissous dans 10 mL d'une solution aqueuse contenant (0,205 g ; 2,472 mmol) de carbonate de sodium jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi obtenue est filtrée pour éliminer l'acide acétylsalicylique non dissous. (1,988 g ; 8.805 mmol) du diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté est dissous dans 10 mL d'eau distillée, la solution obtenue est mélangée au filtrat de la première étape sous agitation pendant 10 minutes. On verse progressivement dans ce mélange une solution aqueuse de (1,648 g ; 1,818 mmol) de chlorure de lanthane(III) heptahydraté jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc que l'on filtre, et qu'on lave à l'eau distillée. Le filtrat ainsi obtenu de masse 3.589 g est introduit dans un volume de solution d'oleylamine égale à 2,598mL préalablement mélangée à 20 mL d'eau distillée chauffé jusqu'à obtention d'une solution homogène. La solution ainsi obtenue est posée sur un agitateur magnétique et chauffée pendant 01 heure et à température constante de 140 °C. Le mélange obtenu est refroidi, puis séché à l'étuve pendant 72 heures sous une température de 80 °C. **Figure 10.**

Les équations de synthèses sont les suivantes :



2.2.4. Synthèse du mono acétylsalicylate bis diéthylthiocarbamate et d'oleylamine lanthane(III) dopé au strontium(II)

(AsD₂La_{0,99}-Sr_{0,01}-OAm) via sol-gel

Une masse d'acide acétylsalicylique de (0,892 g ; 4,413 mmol) est dissous dans 10 mL d'une solution aqueuse contenant (0,205 g ; 2,471 mmol) de carbonate de sodium jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi obtenue est filtrée pour éliminer l'acide acétylsalicylique non dissous. (1,988g ; 8.805 mmol) du diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté est dissout dans 10 mL d'eau distillée, la solution obtenue est mélangée au filtrat de la première étape sous agitation pendant 10 minutes. On verse progressivement dans ce mélange une solution aqueuse de sels métalliques (1,648 g ; 2,553 mmol) de chlorure de lanthane(III) heptahydraté et de strontium (0,0095 g ; 0.04469 mmol) trihydraté jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc que l'on filtre, et qu'on lave à l'eau distillée. Le filtrat ainsi obtenu de masse (3.936 g ; 5,369 mmol) est introduit dans un volume de solution d'oleylamine égale à 2,603mL préalablement mélangée à 20 mL d'eau distillée chauffé jusqu'à obtention d'une solution homogène. La solution ainsi obtenue est posée sur un agitateur magnétique et chauffée pendant 01 heure et à température constante de 140 °C. Le mélange obtenu est refroidi, puis séché à l'étuve pendant 72 heures sous une température de 80 °C. **Figure 12.** Les équations de synthèses sont les suivantes :

