

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES
*POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE,
TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES*

UNITE DE CHIMIE ET APPLICATIONS
UNIT OF CHEMISTRY AND APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE DES
PROPRIETES PHOTOLUMINESCENTES DES
POLYMERES DE COORDINATION DE Co(II), Ni(II), Cu(II),
Zn(II) CARBOXYLATE AVEC LA 2-AMINOPYRIDINE.**

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Rédigé par :

LOUMFE MOULIOM Vanette Noëlle

Matricule : 20T2733

Licencié en chimie (UYI)

Soutenue publiquement le 28 octobre 2025 devant le jury composé de :

Président : NJOYA Dayirou, Professeur de l'université de Yaoundé 1

Rapporteurs : PABOUDAM GBAMBIE Awawou, Maître de Conférences de l'université de Yaoundé 1

Divine MBOM YUFANYI, Chargé de cours de l'université de Bamenda

Examineur : ACAYANKA Elie, Maître de Conférences de l'université de Yaoundé 1

Sous la codirection de :

PABOUDAM GBAMBIE Awawou

Maître de Conférences

Divine MBOM YUFANYI

Chargé de cours

Année 2025



UNIVERSITE DE YAOUNDE I
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES**
*POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE,
TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES*

UNITE DE CHIMIE ET APPLICATIONS
UNIT OF CHEMISTRY AND APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE APPLIQUEE
APPLIED INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE DES
PROPRIETES PHOTOLUMINESCENTES DES
POLYMERES DE COORDINATION DE Co(II), Ni(II), Cu(II),
Zn(II) CARBOXYLATE AVEC LA 2-AMINOPYRIDINE.**

Mémoire présenté et soutenu en vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie de Coordination

Rédigé par :

LOUMFE MOULIOM Vanette Noëlle

Matricule : **20T2733**

Licencié en chimie (UYI)

Soutenue publiquement le 28 octobre 2025 devant le jury composé de :

Président : NJOYA Dayirou, Professeur de l'université de Yaoundé 1

**Rapporteurs : PABOUDAM GBAMBIE Awawou, Maître de Conférences de l'université de
Yaoundé 1**

Divine MBOM YUFANYI, Chargé de cours de l'université de Bamenda

Examineur : ACAYANKA Elie, Maître de Conférences de l'université de Yaoundé 1

Sous la codirection de :

PABOUDAM GBAMBIE Awawou

Maître de Conférences

Divine MBOM YUFANYI

Chargé de cours

Année 2025

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

A mes parents :

Mr MOULIOM Siméon

Et

Mme VENTOUM Esther

REMERCIEMENTS

J'adresse ma profonde reconnaissance :

Au Dieu tout puissant pour m'avoir accompagné tout au long de mes études.

Je tiens particulièrement à exprimer mes vifs remerciements :

- Au Pr NDI Julius Nsami, Chef de Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I pour m'avoir donné l'opportunité de présenter ce travail.
- Au Pr NDIFON Peter TEKE, Chef de l'équipe de recherche de Chimie de Coordination du Département de chimie Inorganique de l'université de Yaoundé I pour l'accueil au sein de son équipe.
- Au Pr PABOUDAM GBAMBIE Awawou, qui a accepté de diriger ce travail en m'initiant à la recherche malgré ses nombreuses responsabilités, j'exprime toute ma profonde reconnaissance. Sa constante disponibilité, ses conseils avisés, sa rigueur scientifique, sa clairvoyance méthodologique, sa confiance et ses encouragements permanents ont été pour moi un soutien inestimable et une véritable force inspiratrice tout au long de ce parcours.
- Au Dr Divine MBOM YUFANYI, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de m'accompagner dans ce travail en m'initiant avec patience aux exigences de la recherche scientifique. Malgré la distance et ses multiples responsabilités, il a toujours su m'orienter avec clarté rigueur, et encouragements à chaque étape de ce travail.
- Au Dr BEKINDAKA ENI Donatus, pour son encadrement, sa rigueur scientifique et sa disponibilité.
- A tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique et en particulier : Pr. AGWARA Moïse ONDOH, Pr. NYAMEN Linda Dyorisse, Pr. NENWA Justin, Pr. LAMINSI Samuel, Dr NCHIMI NONO Katia pour leur encadrement, leurs conseils et leurs aides précieuses pour la réalisation de ce mémoire.
- A mes aînés de laboratoire, Dr. NGOUNOUE Francis, Dr YEPSEU Adrien, Dr POUAMO Silas, Dr NGOUDJOU Line, Dr FEUDJIO Chimaine, FANDO Idriss,

NJIKE Rene, KOUAM Pamela, NKEMONE Stéphanie, DIFFO Anselme, NGUIFO Ghislain, NGOUMBE NCHOUWAT Aoudou, FOTIO NOUMESSI Aquilas, BOGNE Yves, NGO KOMA Helene, NYA Florette, KOUADJI Charles et particulièrement KUATE Jocelyn, pour le temps qu'ils m'ont toujours généreusement consacré, leur dynamisme communicatif et la richesse de leurs conseils.

- A tous mes camarades de promotion de laboratoire pour leur assistance et leurs suggestions.
- A tous mes amis et camarades de promotion, particulièrement à MIGUEH KAMGANG Ingrid, NKOMO Kloreille Grâce, PATOUOSSAH PECHO Ahmed Aziz, DJAMPA Christian, BIBI MBIA, ALLAFI Jerome, pour leur solidarité, disponibilité et soutien tout au long de ce parcours.
- A mes frères et sœurs, j'exprime du fond du cœur ma profonde gratitude pour leur amour, leur soutien moral et spirituel infaillible, leurs encouragements sans faille et leur présence constante tout au long de ce parcours scientifique exigeant.
- A ma grand-mère, maman PEMBOURA Ernna pour ses bénédictions et son indéfectible soutien spirituel.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES	iv
LISTE DES ABREVIATIONS.....	vii
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
RESUME.....	xi
ABSTRACT	xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	3
I.1 HISTORIQUE ET MOTIVATION.....	3
I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES METAUX DE TRANSITION	4
I.2.1- le cobalt.	5
I.2.2- le nickel.	5
I.2.3 -le cuivre	6
I.2.4 -le zinc	7
I.3 GÉNÉRALITÉS SUR LES CARBOXYLATES.....	7
I.3.1-définition	7
I.3.2- Cas de l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique.....	8
I.4 GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS PYRIDINIQUES.....	9
I.4.1- définition	9

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) carboxylate avec la 2-aminopyridine.

I.4.2-Cas de la 2-aminopyridine.....	10
I.5 LES POLYMÈRES DE COORDINATION	10
I.5.1- Définition et classification	10
I.5.2- propriétés photoluminescentes des polymères de coordination	16
I.5.2.1-Définition	16
I.5.2.2-Transitions électroniques et états excités	16
I.5.2.3-Mécanismes photophysiques de la photoluminescence : Absorption, relaxation et émission dans les polymères de coordination.....	19
I.5.2.4-Applications et intérêt des propriétés photoluminescentes	20
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	22
II.1 MATERIELS.....	22
II.1.1-Précurseurs.....	22
II.1.2-Chlorures métalliques	22
II.2 SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE Co (II), Ni (II), Cu (II), et Zn (II).....	22
II.3 CARACTÉRISATION DES COMPLEXES SYNTHÉTISÉS	23
II.3.1-Mesure du point de fusion.....	23
II.3.2-Test de solubilité	23
II.3.3-Spectroscopie Infrarouge	23
II.3.4-Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS).....	24
II.3.5-Analyse quantitative.....	24
II.3.5.1-Préparation des solutions	24
II.3.5.2 Dosage des ions métalliques.....	26
II.4 PROPRIÉTÉS PHOTOLUMINESCENTES	27
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	29

III.1 RESULTATS DE SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE Co (II), Ni (II), Cu (II), et Zn (II).....	29
III.2 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS SYNTHÉTISÉS.....	29
III.3 TEST DE SOLUBILITÉ DES COMPOSÉS SYNTHÉTISÉS	30
III.4 SPECTRE INFRAROUGE (IR).....	31
III.4.1-Spectre IR des complexes et des ligands (L ₁ et L ₂).	31
III.5 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE EN RÉFLECTANCE DIFFUSE (DRS).....	35
III-6- ANALYSES QUANTITATIVES	39
III-6-1 Dosage complexométrique direct.....	39
III-6-2 Dosage iodométrique.....	40
III-7- PROPOSITION DES STRUCTURES DES COMPLEXES.....	42
III-8- ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOLUMINESCENTES DES POLYMERES DE COORDINATIONS.....	45
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	50
REFERENCES.....	52
ANNEXES	59

LISTE DES ABREVIATIONS

2-apy : 2-aminopyridine

Py : pyridine

PC : Polymères de coordination

PL: Photoluminescence

MOFs: Metal-organic frameworks

CoL₁L₂ : Complexe de Co (II) avec l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique + la 2-aminopyridine

NiL₁L₂ : Complexe de Ni (II) avec l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique + la 2-aminopyridine

CuL₁L₂ : Complexe de Cu (II) avec l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique + la 2-aminopyridine

ZnL₁L₂ : Complexe de Zn (II) avec l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique + la 2-aminopyridine

TCML : Transfert de Charge Métal-Ligand

TCLM : Transfert de Charge Ligand-Métal

TCIL : Transfert de Charge intra-ligand

CI : Conversion interne

CIS : Conversion inter-système

S : Singulet

T : Triplet

LEDs : Diodes électroluminescentes

T_f: Température de fusion

I_f: Intensité de fluorescence

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Données d'émission du ligand libre avec ses complexes.	18
Tableau II: Conditions de synthèse et caractéristiques des complexes synthétisés.	30
Tableau III: Test de solubilité des complexes dans quelques solvants	31
Tableau IV: Bandes d'absorption infrarouge des ligands (L ₁ et L ₂) et des complexes de Co(II), Ni(II), Cu(II) et de Zn(II).	35
Tableau V: Bandes d'absorption UV-Visible des complexes et géométries.	39
Tableau VI: Teneurs des ions métalliques dans les complexes synthétisés	42
Tableau VII : Comparaison des intensités de fluorescence des différents polymères de coordination synthétisés.	48

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Mode de coordination des carboxylates.	8
Figure 2: Structure et mode de coordination de l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique.	8
Figure 3: structure de la 2-aminopyridine.	10
Figure 4: Représentation schématique de différentes architectures structurales de polymères organométalliques selon leur dimensionnalité : (a) Réseau 1D ; (b) Réseau 2D ; (d) Réseau 3D.	11
Figure 5: (a) Environnement de coordination des ions Cu (II) dans le complexe, (b) géométrie de coordination des ions Cu (II), (c) vue de la structure en couches 2D, (d) structure 3D .	12
Figure 6: Structure cristalline du $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(2\text{ apy})_2]$: Système monoclinique.	13
Figure 7: Structure cristalline du $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(3\text{-apy})_2]$: Système orthorhombique.	14
Figure 8: Structure cristalline du $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(4\text{-apy})_2]$: Système orthorhombique.	14
Figure 9 : La structure en chaîne 1D dans le complexe de Zn(II).	15
Figure 10: (a) Environnement de coordination des ions Zn(II) dans le complexe, (b) La couche 2D, (c) Structure supramoléculaire 3D reliée par des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce complexe.	15
Figure 11: Diagramme de Perrin-Jablonski relatif à la photoluminescence.	17
Figure 12: Principe de la photoluminescence.	28
Figure 13 Equation de synthèse des complexes de Co (II), Ni (II), Cu (II) et de Zn (II).	29
Figure 14: Spectres infrarouges du complexe de Co(II) et des ligands L_1 et L_2	32
Figure 15: Spectres infrarouges du complexe de Ni(II) et des ligand L_1 et L_2	32
Figure 16: Spectres infrarouges du complexe de Cu(II) et des ligands L_1 et L_2	33
Figure 17: Spectres infrarouges du complexe de Zn(II) et des ligands L_1 et L_2	33
Figure 18: Spectre UV-Visible du complexe de $\text{Co}L_1L_2$	35
Figure 19: Spectre UV-Visible du complexe de $\text{Ni}L_1L_2$	36

Figure 20: Spectres UV-Visible du complexe de CuL_1L_2	37
Figure 21: Spectres UV-Visible du complexe de ZnL_1L_2	38
Figure 22: Structure du polymère de CoL_1L_2 : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]$	43
Figure 23 : Structure du polymère de NiL_1L_2 : $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]$	43
Figure 24: Structure du polymère de CuL_1L_2 : $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)]$	44
Figure 25: Structure du polymère de ZnL_1L_2 : $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)]$	44
Figure 26 : Spectres fluorescent du polymère de Co(II) et des ligands L_1 et L_2	45
Figure 27 : Spectres fluorescent du polymère de Ni(II) et des ligands L_1 et L_2	45
Figure 28 : Spectres fluorescent du polymère de Cu(II) et des ligands L_1 et L_2	46
Figure 29: Spectres fluorescent du polymère de Zn(II) et des ligands L_1 et L_2	46
Figure 30 : Spectres comparatifs de l'intensité de fluorescence des différents polymères de Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).....	48

RESUME

Ce travail porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co (II), Ni (II), Cu (II) et de Zn (II). Ces polymères ont été synthétisés par réaction de complexation entre les chlorures métalliques correspondants ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et ZnCl_2) et les ligands mixtes constitués d'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique et de 2-aminopyridine dans un mélange de méthanol/eau, suivant le ratio 1 :2 :2 ($\text{M} : \text{L}_1 : \text{L}_2$). Les rendements obtenus sont compris entre 45,26 et 61,09 %. Les composés synthétisés ont été caractérisés par les méthodes physico-chimiques et spectroscopiques incluant : l'analyse quantitative, le test de solubilité, la mesure du point de fusion, les spectroscopies infrarouges et UV-Visible en réflectance diffuse. Les points de fusion des ligands L_1 et L_2 (282°C et 58°C) diffèrent de ceux des complexes (supérieures à 300°C). Cette différence de températures obtenues indique probablement la formation des nouveaux composés. Les résultats du test de solubilité montrent que les composés synthétisés sont tous insolubles dans les solvants utilisés ce qui constitue un indice supplémentaire de leur nature polymérique. Les données de la spectroscopie infrarouge révèlent la nature bidentée du ligand L_1 (sites N- et O-donneurs) et monodentée de L_2 (site N-donneur). La spectroscopie UV-Visible a permis de proposer les géométries : octaédriques pour les polymères de Cobalt (II) et Nickel (II), plan carré pour celui du Cuivre (II) et tétraédriques pour le Zinc (II).

Les propriétés photoluminescentes des polymères de coordination synthétisés ont été étudiées sous une excitation à 369 nm. Tous les polymères présentent une émission fluorescente, mais avec des intensités variables selon le métal utilisé. Les intensités de fluorescence mesurées pour les polymères de Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Co(II) sont respectivement de 108, 211, 2132, 7092 u.a. L'ordre croissant d'intensité lumineuse est donc : $\text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Co(II)}$. Ces résultats soulignent l'influence déterminante du centre métallique sur le rendement d'émission, le polymère de Co(II) se distinguant comme le plus luminescent de la série.

Mots clés : Acide 1H-pyrazole-4-carboxylique, 2-aminopyridine, Polymères de coordination, Caractérisation, photoluminescence.

ABSTRACT

This work concerns the synthesis, characterization and study of the photoluminescent properties of Co (II), Ni (II), Cu (II) and de Zn (II) coordination polymers. These polymers were synthesized by complexation reaction between the corresponding metal chlorides ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and ZnCl_2) and mixed ligands consisting of 1H-pyrazole-4-carboxylic acid and 2-aminopyridine in a methanol/water mixture, following the ratio 1:2:2 (M: L₁: L₂). The yield is between 45.26 and 61.09%. The synthesized compounds were characterized by physicochemical and spectroscopic methods including: quantitative analysis, solubility test, melting point measurement, infrared and UV-Visible spectroscopies in diffuse reflectance. The melting points of ligands L₁ and L₂ (282°C and 58°C) differ from those of the complexes (above 300°C). This difference in temperatures likely indicates the formation of the new compounds. Solubility test results show that the synthesized compounds are all insoluble in common solvents, further indicating their polymeric nature. Infrared spectroscopy data reveal the bidentate nature of ligand L₁ (N- and O-donor sites) and monodentate nature of ligand L₂ (N-donor site). UV-Visible spectroscopy allowed us to propose the following geometries: octahedral for the cobalt (II) and nickel (II) polymers, square planar for the copper (II) polymers, and tetrahedral for the zinc (II) polymers.

The photoluminescent properties of the synthesized coordination polymers were studied under excitation at 369 nm. All polymers exhibit fluorescent emission, but with varying intensities depending on the metal used. The fluorescence intensities measured for Ni(II), Cu(II), Zn(II), and Co(II) polymers are 108, 211, 2132, and 7092 a.u, respectively. The ascending order of luminescent intensity is therefore: Ni(II) < Cu(II) < Zn(II) < Co(II). These results indicate that the central metal has a direct influence on the emission efficiency of complexes, with the Co(II) polymer standing out as the most luminescent.

Keywords : 1H-pyrazole-4-carboxylic acid, 2-aminopyridine, Coordination polymers, Characterization, photoluminescence.



INTRODUCTION GENERALE

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) carboxylate avec la 2-aminopyridine.

Ces dernières années, la chimie de coordination a fait l'objet de nombreuses recherches dans de multiples domaines. Parmi ces domaines en pleine expansion, la chimie des polymères de coordination également appelés réseaux de coordination, se distingue par la richesse architecturale qu'elle permet d'obtenir [1,2]. Ces matériaux hybrides émergents résultent de l'autoassemblage de centres métalliques et de ligands mono et multidentates à travers les liaisons de coordination. [1]. La capacité à former des structures modulables à une, deux ou trois dimensions confère à ces polymères un large éventail de propriétés fonctionnelles [1]. Ces dernières les rendent particulièrement attractifs pour des applications dans des domaines variés, notamment la catalyse, le stockage et séparation de gaz, la bio détection, le magnétisme, la conductivité, l'activité antimicrobienne, ou encore la photoluminescence [1,3].

Parmi les nombreuses propriétés fonctionnelles offertes par les polymères de coordination, la photoluminescence représente un axe d'étude particulièrement pertinent en raison de ses retombées technologiques et de son intérêt fondamental. Elle se caractérise par l'émission de lumière consécutive à une excitation optique, phénomène fortement influencé par la nature des ligands, les transitions électroniques au sein du métal central, ainsi que par l'environnement structural du complexe. Cette propriété offre un outil puissant pour l'étude de la structure électronique des matériaux tout en ouvrant la voie à des applications dans des domaines stratégiques tels que les capteurs optiques, l'optoélectronique, la photocatalyse et détection moléculaire, l'imagerie médicale, les systèmes de sécurité anticontrafaçon etc. [3-5].

Les ligands dérivés de la pyridine, notamment la 2-aminopyridine (2-Ampy) sont largement utilisés dans la synthèse de composés multifonctionnels. Ce ligand présente différents modes de coordination, agissant préférentiellement comme monodentate via l'azote pyridinique [3]. Par ailleurs, les ligands carboxylates contenant des atomes donneurs d'azote ont fait l'objet de nombreuses études récentes, en raison de leur polyvalence structurale et de la diversité des composés qu'ils permettent d'obtenir. Cette diversité dépend non seulement du radical carboxylate, mais aussi de la présence d'hétéroatome(s) azoté(s) supplémentaire(s), favorisant la conception de topologies variées [6,7,8]. Au-delà des propriétés des ligands organiques, les ions métalliques utilisés jouent également un grand rôle. Ainsi, les propriétés photophysiques prometteuses des structures organométalliques des métaux 4f (lanthanides et actinides) résultent principalement des propriétés intrinsèques des ions lanthanides tel que des émissions de couleurs pures et un paramagnétisme élevé. Cependant, leur rareté et leur coût

limitent leur utilisation à grande échelle industrielle, d'où l'orientation de la recherche vers des métaux plus abondants et économiques, notamment les métaux 3d [9]. À ce propos Yufanyi et al (2015) ont synthétisé les polymères de coordination de cuivre (II) présentant une photoluminescence marquée, tout en démontrant leur capacité d'inhibition efficace contre la croissance de plusieurs champignons pathogènes (*Candida albicans*, *Candida glabrata* etc) et de bactéries (*P.aeruginosa* et *S.typhi*) notamment plus sensiblement vis-à-vis de *S.typhi* suggérant une efficacité particulière contre cette souche bactérienne responsable de la fièvre typhoïde [10]. De même, Kuznetsova et al (2020) ont rapporté la synthèse d'une série de Mofs à partir de Zn(II) et d'acide 4,4'- stilbènedicarboxylique montrant une forte luminescence des matériaux, mettant en évidence leur potentiel pour des applications en détection moléculaire [11].

Cependant malgré ces avancées, le potentiel photoluminescent des polymères de coordination demeure encore peu exploré. Dans un contexte marqué par des défis technologiques, économiques et environnementaux, le développement de matériaux photoluminescents innovants, accessibles et durables, constitue un enjeu stratégique. Dans ce cadre, cette étude vise à synthétiser des polymères de coordination à ligands mixtes de Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II), en associant la 2-aminopyridine et l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique, à les caractériser par des méthodes d'analyse chimique, puis à étudier leurs propriétés photoluminescentes afin d'élargir la gamme des polymères de coordination luminescents.

Ce travail est présenté en trois chapitres :

- Le chapitre I : rappelle des travaux bibliographiques déjà effectués sur les polymères de coordination.
- Le chapitre II : présente les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des polymères de coordination et l'étude de leurs propriétés photoluminescentes.
- Le chapitre III : présente les résultats et discussion des différentes analyses effectuées.

Pour terminer, une conclusion et des perspectives sont présentées.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

I.1 HISTORIQUE ET MOTIVATION

La chimie de coordination prend ses racines dans les travaux pionniers d'Alfred Werner en 1893. Considéré comme le père de cette discipline, il posa les fondements théoriques des complexes des métaux. Il introduisit le concept selon lequel les ions métalliques possèdent deux types de valence : la valence primaire aujourd'hui assimilée au nombre d'oxydation et la valence secondaire équivalente au nombre de coordination c'est à dire le nombre de sites donneurs liés au métal par des liaisons de coordination [12]. Cette avancée a marqué un tournant dans la compréhension des interactions métal-ligand, ouvrant la voie à l'essor de la chimie de coordination moderne [12].

À l'origine, les composés de coordination étaient envisagés comme des espèces moléculaires isolées appelées complexes. Mais dès les années 1960, la recherche s'est élargie à des architectures étendues parmi lesquelles les polymères de coordination, où les unités métalliques et les ligands s'auto-assemblent pour former des réseaux 1D, 2D ou 3D selon la géométrie de coordination des centres métalliques, des forces intermoléculaires (liaisons hydrogènes, les interactions π - π etc) et le degré de flexibilité des ligands [2,13]. Une avancée décisive a été réalisée en 1989 lorsque Robson et al ont rapporté les premières structures tridimensionnelles continues formées par coordination, marquant une étape majeure dans l'évolution de la chimie des matériaux à base de métaux [13,14].

Ce champ a connu une véritable expansion à partir des années 1990 grâce aux multiples travaux réalisés par des chercheurs à l'instar de Yaghi et al (1995), Robson et al (2000), Kitagawa et al (2004), qui ont montré comment le choix des ligands et des métaux permettait une programmation structurale rationnelle des réseaux de coordination ouvrant la voie à une nouvelle classe de matériaux appelée polymères de coordination poreux aujourd'hui appelés MOFs [2,15,16]. C'est dans cette dynamique que Yaghi et al (2003) ont introduit le concept de "chimie réticulaire" qui a permis de synthétiser des réseaux métallo-organiques aux propriétés modulables et prédictibles, en particulier en matière de porosité, de luminescence, de reconnaissance moléculaire ou de catalyse [17].

Dans ce contexte, les polymères de coordination photoluminescents représentent une classe fascinante de matériaux fonctionnels. Leur structure hybride, formée par l'association de centres métalliques (souvent des métaux de transition) et des ligands organiques multidentates (pyridines, acides pyrazoles carboxyliques, etc.) permet d'obtenir une ingénierie précise des

propriétés photophysiques. Ces matériaux trouvent des applications en bioimagerie, capteurs chimiques, matériaux anti-contrefaçon, optoélectronique ou encore en stockage d'énergie [2-4].

Les polymères de coordination occupent aujourd'hui une place stratégique dans le paysage des matériaux avancés et se positionnent comme des alternatives prometteuses aux matériaux traditionnels tels que le bois, l'acier ou le verre. Leur légèreté, leur stabilité structurale, leur fonctionnalisation modulable ainsi que leur caractère recyclable ou peu énergivore les rendent particulièrement attractifs pour les technologies émergentes [18].

1.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX DE TRANSITION

Les métaux de transition sont définis comme les éléments chimiques ayant des orbitales d ou f partiellement remplies à l'état d'ion ou à l'état neutre. Il s'agit des éléments du bloc d et du bloc f du tableau de classification périodique [19]. Ceux du bloc d englobent les éléments des groupes 3 à 12 du tableau de classification périodique et sont appelés métaux de transition externes. Cependant ceux du bloc f regroupent les lanthanides et les actinides, situés en bas du tableau périodique et sont appelés métaux de transition internes. La présence d'orbitales d ou f partiellement remplies caractéristiques des métaux de transition confèrent à leurs composés une variété de propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques. Ils présentent une densité élevée, une dureté élevée, une excellente conductivité thermique, une conductivité électrique et une ductilité parfaite. Cette diversité fait d'eux des métaux de choix pour l'élaboration de matériaux fonctionnels. En chimie de coordination, ces métaux peuvent adopter plusieurs états d'oxydation et diverses géométries de coordination, ce qui influence fortement les propriétés structurales et optiques des complexes obtenus [20].

Parmi les métaux de transition, le cobalt(II), le nickel(II), le cuivre(II) et le zinc(II) sont particulièrement étudiés dans la synthèse des polymères de coordination en raison de leur accessibilité, de leur stabilité dans l'état d'oxydation (+II), leur durabilité, et de leurs propriétés physicochimiques adaptées à la coordination multidentate. Ces métaux permettent l'obtention de réseaux cristallins étendus, avec des propriétés photoluminescentes modulables selon la nature des ligands et l'environnement structural [21-23].

I.2.1- le cobalt.

Le cobalt (symbole Co, $Z = 27$) est un métal de transition du groupe 9, de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$. Il a une abondance de $2,4 \cdot 10^{-3} \%$ dans la croûte terrestre et présente plusieurs états d'oxydation allant de $-I$ à $+V$, mais les formes les plus courantes dans les complexes de coordination sont Co(II) et Co(III). Sous sa forme divalente, il présente une configuration d^7 et adopte généralement une géométrie octaédrique, bien que des géométries tétraédriques soient également possibles [9,24,25]. Les complexes de Co(II) sont connus pour leurs couleurs vives, résultant de transitions $d-d$ partiellement autorisées. Ils peuvent présenter un comportement magnétique intéressant (paramagnétisme dû aux électrons non appariés). Cependant, la photoluminescence des complexes de cobalt(II) est généralement faible en raison de processus de désactivation non radiatifs particulièrement efficaces tels que le fort couplage électron-phonon et la distorsion géométrique induite par l'effet Jahn–Teller. Ces phénomènes favorisent la dissipation de l'énergie excitée sous forme de vibrations plutôt que par émission lumineuse, limitant ainsi l'intensité de la luminescence observée [26]. Bien que la photoluminescence des complexes de Co(II) soit limitée par les transitions $d-d$ peu efficaces, certains ligands rigides et conjugués permettent de stabiliser des états excités permettant une émission détectable. A ce propos, Mansab et al (2018) ont rapporté qu'un complexe de Co(II) à base de dicarboxylate et la bipyridyle émettant une lumière bleue de haute intensité a été synthétisé présentant de bonnes propriétés photoluminescentes utilisées pour la détection des composés nitro [27].

I.2.2- le nickel.

Le nickel (Ni, $Z = 28$), élément du groupe 10 présente une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Il a une abondance de $7,2 \cdot 10^{-3} \%$ dans la croûte terrestre et présente plusieurs états d'oxydation allant de 0 à $+III$. Sous sa forme divalente, il adopte une configuration d^8 et forme des complexes présentant diverses géométries de coordination notamment octaédrique, plan carré ou tétraédrique, selon la nature des ligands et les conditions expérimentales [9,28,29]. Les complexes octaédriques sont couramment rencontrés avec des ligands tels que les amines ou les carboxylates. La géométrie plan carré est fréquente avec des ligands forts, en particulier les phosphines et les amines cycliques ce qui est typique des complexes à bas spin. En revanche, la géométrie tétraédrique est observée pour des ligands volumineux ou faibles. Cette polyvalence géométrique influence significativement ses propriétés photophysiques en

particulier la photoluminescence [28]. Du point de vue photophysique, la photoluminescence des complexes de Ni^{2+} est souvent faible. Cela s'explique d'une part par le caractère "interdit" des transitions d-d selon la règle de sélection de Laporte, ce qui rend les transitions peu probables et donc peu lumineuses. D'autre part, la présence de processus de désactivation non radiative contribue à cette faible émission lumineuse. En particulier, le couplage électron-phonon permet une dissipation de l'énergie d'excitation sous forme de vibration internes (phonons) au lieu d'un retour radiatif vers l'état fondamental par émission de lumière [28]. Bien que l'effet Jahn-Teller soit moins prononcé pour les complexes d^8 , il peut tout de même induire des distorsions géométriques dans l'état excité favorisant davantage la conversion non radiative de l'énergie excitée. Ce phénomène limite ainsi l'efficacité photoluminescente des complexes de Ni^{2+} [26]. Néanmoins, plusieurs travaux décrivent que les architectures rigides et les ligands bien choisis peuvent atténuer ces pertes non radiatives et induire une photoluminescence modérée, en particulier dans des structures de type MOF où les ligands imposent une géométrie stable augmentant donc le rendement de photoluminescence [30].

I.2.3 -le cuivre

Le cuivre (Cu, Z = 29) est un métal de transition appartenant au groupe 11, possédant une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. Il a une abondance de $0.05 \cdot 10^{-3} \%$ dans la croûte terrestre et présente plusieurs états d'oxydation allant de 0 à +IV, mais les formes les plus courantes dans les complexes de coordination sont Cu(II) et Cu(I) [31].

Sous sa forme divalente, il adopte une configuration d^9 , ce qui engendre fréquemment une distorsion géométrique par effet Jahn-Teller dans les complexes octaédriques. Cette distorsion influence considérablement les propriétés spectrales et électroniques des complexes obtenus [26].

Les complexes de Cu(II) ont été abondamment étudiés pour leurs propriétés catalytiques, biologiques et plus récemment luminescentes. Malgré les transitions d-d peu efficaces sur le plan luminescent, certaines architectures rigides notamment celles incorporant des ligands conjugués azotés, permettent d'obtenir des émissions détectables, souvent dues à des transitions intra-ligand ou de type transfert de charge ligand -métal (TCLM) [3, 32]. C'est ainsi que Zhao et al (2009) ont synthétisé des polymères de coordination de Cu (II) et de l'acide 4,4'-bipyridine-2,6,2',6'-tétra carboxylate, qui est une structure en réseau bidimensionnel où le cuivre est dans

un environnement octaédrique allongé. Cette structure rigide favorise les propriétés luminescentes du matériau améliorées grâce à la réduction des pertes non radiatives [32].

I.2.4 -le zinc

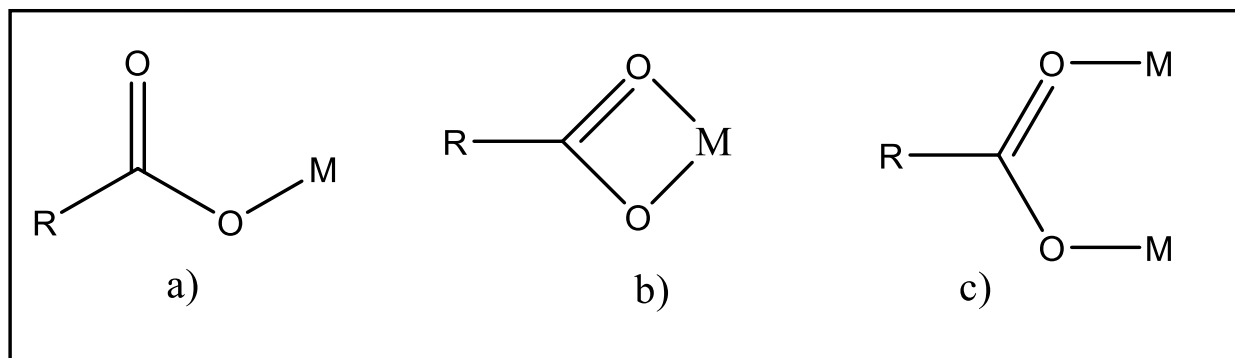
Le zinc (Zn, $Z=30$) appartient au groupe 12 du tableau périodique, avec une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Il a une abondance de $07.10^{-3} \%$ dans la croûte terrestre et présente un seul degré d'oxydation +II [33,34]. Le Zn(II) est diamagnétique ayant une configuration d^{10} . Cette particularité fait que ses complexes n'ont pas de transitions d-d, donc peuvent être fortement photoluminescents par des mécanismes de type intra-ligand ou TCLM [6,23,35]. Les complexes de Zn(II) sont incolores et sont utilisés comme matériaux luminescents, catalyseurs, et agents biologiques. En coordination avec des ligands azotés ou carboxylés rigides, le Zn(II) permet la formation de polymères stables présentant des émissions intenses, souvent dans le bleu ou le vert. Cette propriété est particulièrement utile pour la détection des ions ou d'analytes par luminescence [30,35,36]. C'est ainsi que les chercheurs comme Jiang et al (2022) ont synthétisé des polymères de coordination de Zn(II) en incorporant des ligands rigides. Ils ont observé une augmentation significative du rendement quantique de photoluminescence allant de 0,00 à 80,92% [30]. De même, Zhang et al (2012) ont rapporté la synthèse de deux polymères de coordination de Zn(II) synthétisés avec le 4-(4-carboxyphénoxy) phtalate et le 1,2-di(4-pyridyl) éthène, qui ont révélé une photoluminescence modulable en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ces matériaux ont présenté une luminescence duale, ce qui les rend prometteurs pour des applications en détection et en optoélectronique [37].

I.3 GÉNÉRALITÉS SUR LES CARBOXYLATES

I.3.1-définition

Les carboxylates sont des ligands anioniques dérivés des acides carboxyliques (R-COOH) par déprotonation du groupe $-\text{COOH}$. Leur formule générale est donc R-COO^- . Ils occupent une place importante en chimie de coordination en raison de leur aptitude à lier plusieurs centres métalliques, notamment par la formation de ponts. Cette propriété favorise la construction de réseaux polymériques et influence de manière significative la géométrie, la stabilité et les

propriétés des polymères de coordination [35,38,39]. Selon leur mode de coordination, les carboxylates peuvent être classés en plusieurs types comme illustré à la Figure 1 ci-dessous :



a) : Monodentates

b) : Bidentates chélatants

c) : Bidentates pontants

Figure 1: Mode de coordination des carboxylates.

La flexibilité de coordination des carboxylates permet de jouer un rôle central dans l'auto-assemblage de réseaux cristallins étendus comme les polymères de coordination ou les MOFs qui présentent des propriétés structurales et fonctionnelles variées [13,35, 40].

I.3.2- Cas de l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique

C'est un composé hétérocyclique comportant à la fois un cycle azolé (pyrazole) et un groupe carboxylique. Le noyau pyrazole est substitué en position 4 par un groupe carboxyle. Cette structure lui confère une double capacité de coordination illustrée par la figure 2 ci-dessous [7,8]:

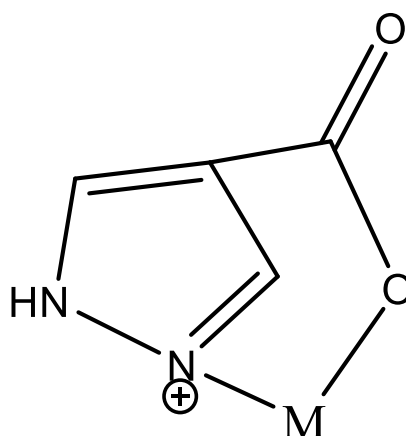


Figure 2: Structure et mode de coordination de l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique.

Plusieurs études ont été fait sur ce ligand et ces isomères pour synthétiser des polymères de coordination luminescents. C'est le cas de Cheng et al (2017) qui ont synthétisé plusieurs polymères de coordination de Zn(II) et de bis (acide 3-méthyl-1H-pyrazole-4-carboxylique) aboutissant à un composé présentant des propriétés photoluminescentes en phase solide étudiée à température ambiante, notamment une émission bleue intense attribuée aux transitions intra-ligand et aux interactions ligand -métal [7].

I.4 GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS PYRIDINIQUES

I.4.1- définition

La pyridine (Py) est un composé hétéro aromatique à six chaînons contenant un atome d'azote dans le cycle, structurellement similaire au benzène. Elle est souvent qualifiée de monoazabenzène ou encore d'aza-arène en raison de la substitution d'un atome de carbone du benzène par un atome d'azote. Sa formule brute est C_5H_5N . Ce noyau est le composé parent de la famille des composés pyridiniques qui inclut tous les dérivés substitués de la pyridine. La pyridine se présente comme un liquide incolore légèrement jaune, miscible dans l'eau avec un point d'ébullition de $115,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un point de fusion de $-41,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elle est inflammable et dégage une odeur piquante et désagréable. Bien que toxique à forte concentration, elle est largement utilisée comme solvant polaire aprotique et comme intermédiaire de synthèse en chimie organique et pharmaceutique [39]. Sur le plan chimique, la pyridine est un cycle aromatique stabilisé par une délocalisation de six électrons π . L'azote du cycle est hybridé sp^2 et possède un doublet libre orienté hors du plan π , ce qui confère à la molécule un caractère basique modéré (pK_a du cation conjugué $\approx 5,2$). Ce doublet permet à la pyridine d'agir comme ligand monodentate en chimie de coordination formant des liaisons de coordination avec des cations métalliques, notamment les métaux de transition aboutissant donc à la formation des complexes ou des polymères de coordination stable [7,10 ,41,42]. Les composés pyridiniques sont largement utilisés en chimie de coordination que ce soit sous forme simple (pyridine) ou comme ligands polydentates dérivés tels que la 2-aminopyridine. Lorsqu'ils sont intégrés dans les réseaux de coordination, ils contribuent non seulement à la stabilité structurale des polymères de coordination mais influencent aussi leurs propriétés photophysiques. Ils peuvent également participer à des transitions électroniques de type intra-ligand (IL), de transfert

decharge métal-ligand (TCML) ou ligand-métal (TCLM), ce qui joue un rôle déterminant dans les comportements luminescents des matériaux issus de ces polymères [10,41,42].

I.4.2-Cas de la 2-aminopyridine

La 2-aminopyridine (2-APY) est un composé hétérocyclique aromatique dérivé de la pyridine, portant un groupe amine ($-NH_2$) en position ortho par rapport à l'atome d'azote du cycle. Cette configuration confère à la molécule deux sites donneurs d'électrons (les deux atomes d'azote) lui permettant de se lier aux centres métalliques de manière monodentate ou bidentate selon la géométrie du polymère formé [6,10,40]. Grâce à cette double possibilité de coordination, la 2-aminopyridine favorise la formation de structures rigides et stabilisées, en particulier dans les complexes des métaux de transition. Elle est ainsi largement utilisée dans la conception des matériaux photoluminescents où ses interactions avec le métal peuvent induire des transitions de type transfert de charge métal-ligand (TCML) ou renforcer les transitions intra-ligand (IL). La présence de ces ligands contribue souvent à l'amélioration de la stabilité thermique et la rigidité structurale des polymères de coordination, deux facteurs clés pour une bonne efficacité lumineuse [6,10,40].

La figure 3 ci-dessous illustre la structure de la 2-aminopyridine .

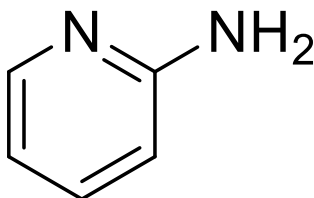


Figure 3: structure de la 2-aminopyridine.

I.5 LES POLYMÈRES DE COORDINATION

I.5.1- Définition et classification

Les polymères de coordination (PC) constituent une classe particulière de composés supramoléculaires. Ce sont des structures à l'état solide constituées d'unités de coordination répétitives s'étendant dans une, deux ou trois dimensions résultant de l'auto-assemblage de centres métalliques et de ligands mono et multidentates à travers des liaisons de coordination [11]. Ces architectures à mi-chemin entre la chimie organique et inorganique, sont au cœur d'un champ de recherche en pleine expansion en raison de leur diversité structurale et de la richesse

de leurs propriétés physico-chimiques [30,43]. Les polymères de coordination se distinguent des complexes classiques par leur extension multidimensionnelle et leur régularité structurale. Ainsi, la classification des polymères de coordination repose généralement sur leur dimensionnalité: des polymères 1D en chaînes linéaires, des polymères 2D en feuillets bidimensionnels, ou des polymères 3D souvent appelés réseaux métallo-organiques (MOFs), caractérisés par leur porosité et leur stabilité structurale [13,30,32,44]. La figure 4 ci-dessous représente les polymères de coordination selon leurs dimensions.

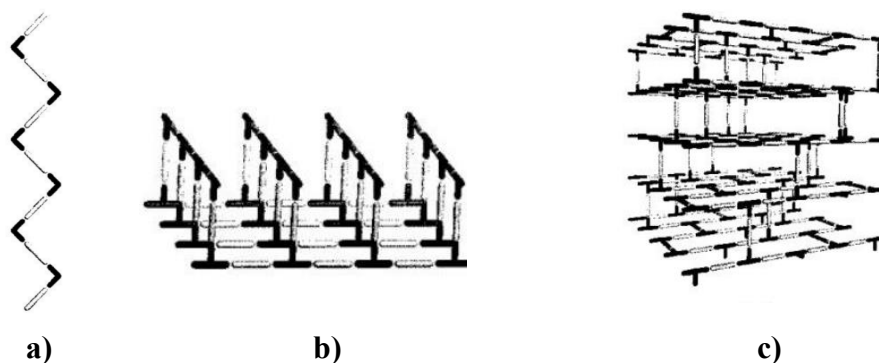


Figure 4: Représentation schématique de différentes architectures structurales de polymères organométalliques selon leur dimensionnalité : (a) Réseau 1D ; (b) Réseau 2D ; (d) Réseau 3D [13].

Le choix judicieux des ligands joue un rôle fondamental dans le contrôle de l'architecture finale. Les ligands bifonctionnels ou rigides contenant des atomes donneurs favorisent la formation de réseaux étendus parfois interconnectés dont les propriétés électroniques, magnétiques, catalytiques ou photoluminescentes peuvent être modulées par des ajustements de leur structure [6,45,46]. Cette approche a été largement illustrée par plusieurs études récentes. C'est le cas de Liu et al (2024) qui ont utilisé l'acide pyridine carboxylique bifonctionnel pour générer des polymères de coordination de Cu(I) ayant des structures multidimensionnelles aux propriétés structurales variées. Cette étude met en lumière le rôle indispensable des acides pyridines carboxyliques dans la construction et la stabilisation des matériaux à base de clusters, repoussant ainsi les limites de la recherche en synthèse de matériaux à base de clusters métalliques [47]. De même, Zhang et al (2023) ont exploré la coordination des ligands pyrazole carboxylique et pyridine en utilisant l'acide pyrazole-4-carboxylique et la 2,2-bipyridine avec divers centres métalliques. Ils ont révélé des architectures

polymériques dotées de propriétés magnétiques. Les structures obtenues sont illustrées par la figure 5 ci-dessous [8].

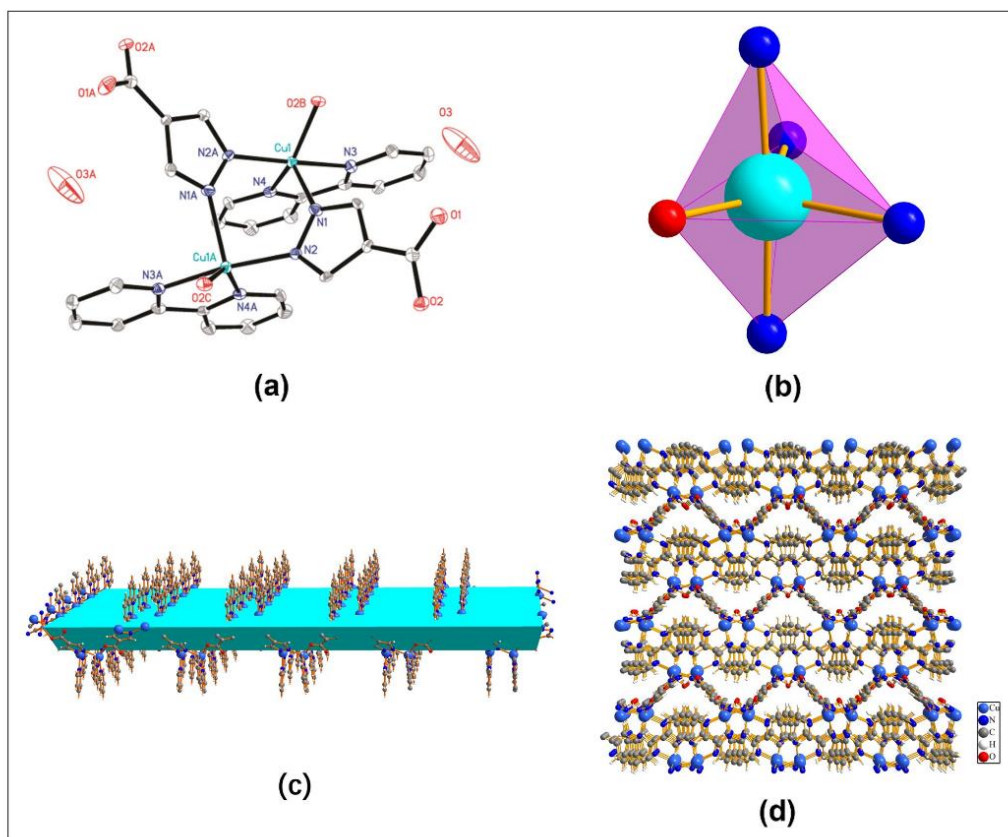


Figure 5: (a) Environnement de coordination des ions Cu (II) dans le complexe, (b) géométrie de coordination des ions Cu (II), (c) vue de la structure en couches 2D, (d) structure 3D [8].

Il convient également de noter que la méthode de synthèse joue un rôle central dans la formation et les propriétés des polymères de coordination. En effet, les conditions de synthèse qu'il s'agisse de la température, du temps de réaction, du solvant, ou du pH influence fortement l'organisation des ions métalliques et des ligands. Parmi les approches les plus utilisées, nous pouvons citer les méthodes telles que [48,49] :

- Solvothermale /hydrothermale
- Evaporation lente
- Diffusion lente
- Synthèse assistée par micro-ondes
- Electrochimique

Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients qui influencent le rendement, la pureté, la cristallinité ou encore la dimensionnalité des architectures obtenues [48,49]. Dans le cadre de ce travail, la méthode d'évaporation lente a été privilégiée en raison de sa simplicité expérimentale, de sa capacité à générer et à contrôler la taille et la morphologie des monocristaux ainsi qu'à produire une large gamme de MOF compatibles et de son aptitude à préserver les entités fragiles sans recours à des températures élevées ou à des solvants agressifs. Toutefois, elle présente également certaines limitations telles qu'un temps de cristallisation relativement long et une faible reproductibilité [48,49]. En dépit de ces contraintes, dans le but d'obtenir des cristaux de haute qualité, plusieurs chercheurs privilégient cette approche. C'est le cas de Dojer et al (2011) qui ont synthétisé des polymères de Co(II) avec la 2-,3-, et 4-aminopyridine et l'acétate. Ils ont obtenu des réseaux cristallins réguliers présentant différentes symétries avec des cristaux formés dans les systèmes monoclinique et orthorhombique, ce qui a permis une étude approfondie de leurs propriétés magnétiques [40]. Les structures cristallines de ces 3 polymères sont représentées par les figures 6,7 et 8 ci-dessous [40] :

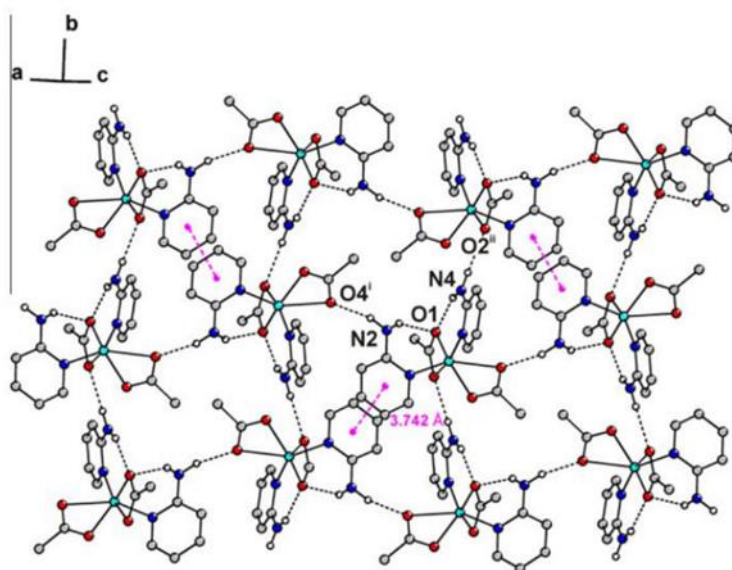


Figure 6: Structure cristalline du $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(2\text{-apy})_2]$: Système monoclinique [40].

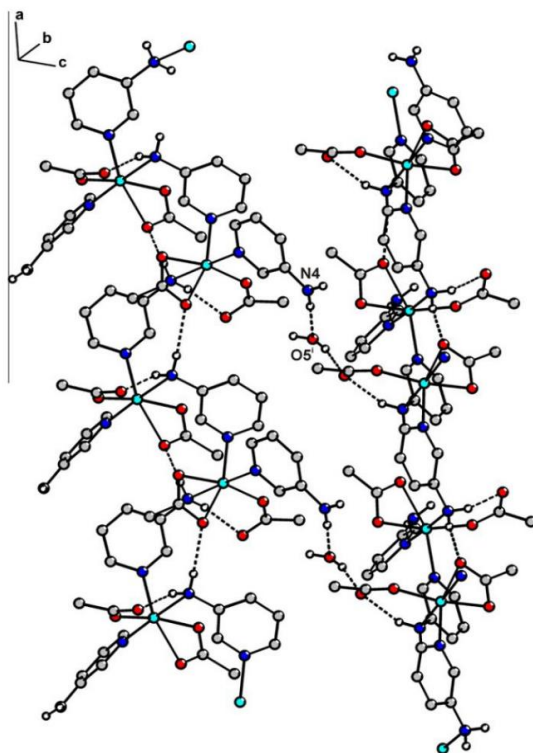


Figure 7: Structure cristalline du $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(3\text{-apy})_2]$: Système orthorhombique [40].

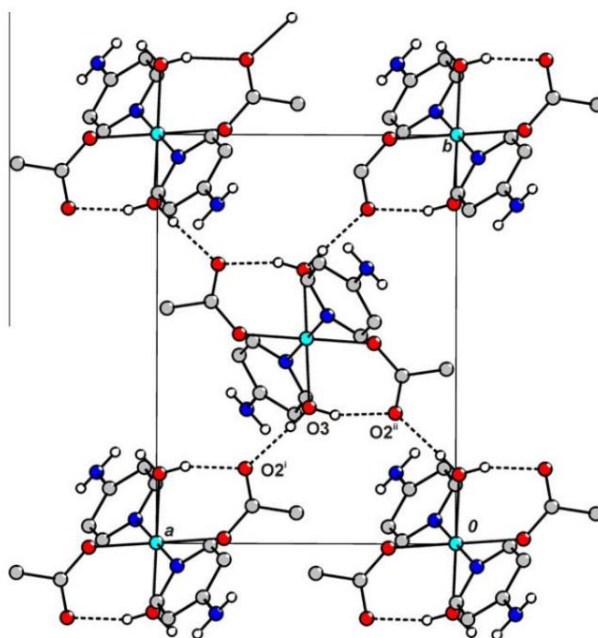


Figure 8: Structure cristalline du $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(4\text{-apy})_2]$: Système orthorhombique [40].

De même, Cheng et al (2017) ont synthétisé une série de polymères de coordination de métaux d^{10} (Zn^{2+} , Cd^{2+}) en utilisant le bis (3-méthyl-1H-pyrazole-4- carboxylique) et ses isomères. Ces polymères ont révélé une diversité structurale allant des réseaux 1D à 3D ayant des réseaux cristallins réguliers présentant différentes symétries avec des cristaux formés dans les systèmes monoclinique et orthorhombique en fonction du métal et du ligand utilisé. Les structures cristallines de ces polymères sont représentées par les figures. 9 et 10 [7].

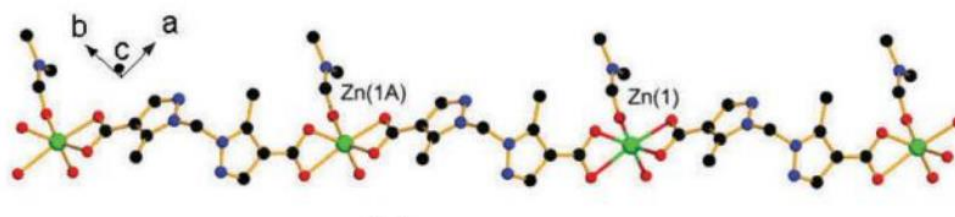


Figure 9 : La structure en chaîne 1D dans le complexe de Zn(II) [7].

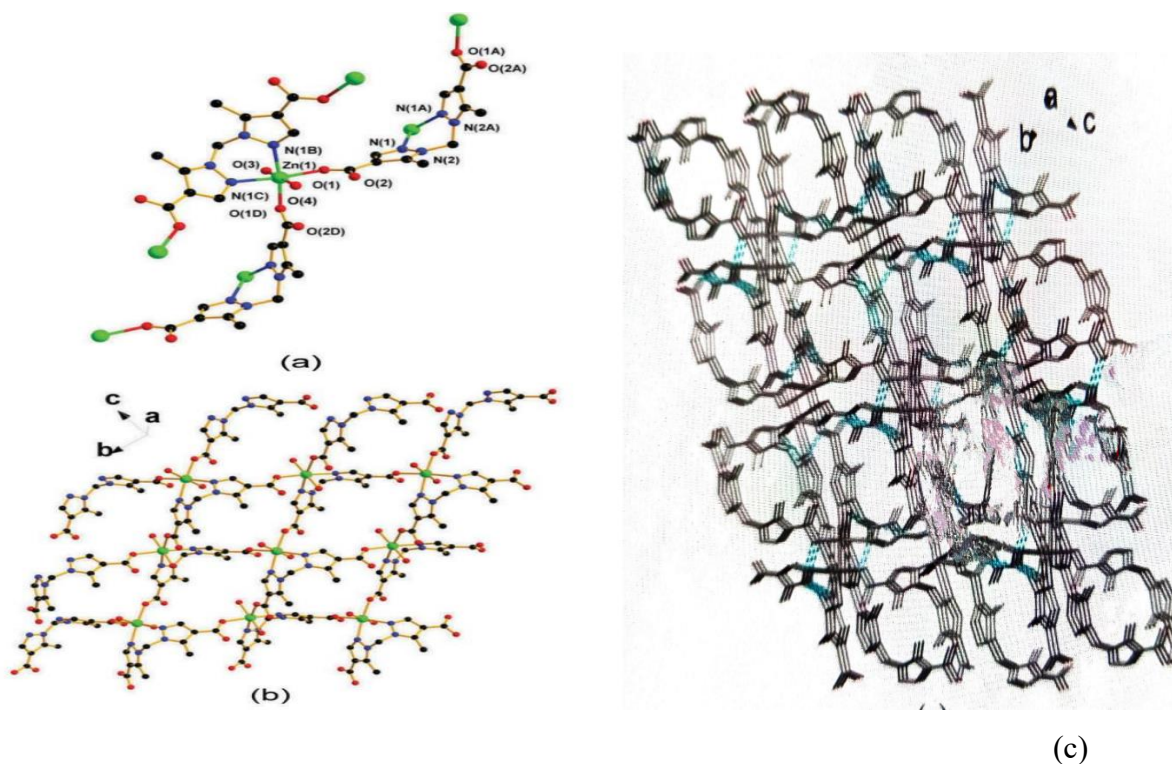


Figure 10: (a) Environnement de coordination des ions Zn(II) dans le complexe, (b) La couche 2D, (c) Structure supramoléculaire 3D reliée par des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce complexe [7].

I.6 PROPRIÉTÉS PHOTOLUMINESCENTES DES POLYMÈRES DE COORDINATION

I.6.1-Définition

La photoluminescence désigne l'émission de lumière par un matériau suite à son excitation par un rayonnement électromagnétique généralement ultraviolet ou visible. Elle résulte de la relaxation d'électrons excités vers leur état fondamental avec émission d'un photon. Ce processus non destructif et très sensible est largement utilisé pour caractériser les propriétés électroniques et structurales des matériaux, notamment des systèmes moléculaires complexes tels que les polymères de coordination. Elle inclut deux types d'émissions lumineuses à savoir : la fluorescence, qui se manifeste rapidement après l'excitation (de l'ordre de la nanoseconde) et la phosphorescence dont l'émission est retardée (de la microseconde à la seconde). Ces émissions dépendent fortement de la nature chimique et structurale du matériau étudié [50,51].

Dans le cas des polymères de coordination, les propriétés photoluminescentes sont influencées par la combinaison spécifique entre les centres métalliques (tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) et les ligands organiques conjugués capables de moduler la densité électronique et de stabiliser les états excités. L'organisation tridimensionnelle du réseau polymérique, la présence de ponts entre ligands, ainsi que la rigidité de la structure jouent un rôle central dans la nature et l'efficacité de l'émission lumineuse [10,52].

I.6.2-Transitions électroniques et états excités

Le mécanisme de la photoluminescence repose sur une série de transitions électroniques entre états d'énergie définis, souvent décrits à l'aide du diagramme de Perrin-Jablonski. Ce diagramme illustre les processus d'absorption, de relaxation interne et d'émission, ainsi que les interactions entre états singulets (S) et états triplets (T).

Lorsqu'un photon est absorbé, un électron est promu d'un état fondamental (généralement un état singulet S_0) vers un état excité singulet (S_1 , S_2 ...). Ce processus est très rapide (de l'ordre de 10^{-15} secondes). L'électron excité peut ensuite subir une conversion interne (CI) vers un niveau inférieur (Ex : de S_2 vers S_1), puis relaxer vers l'état fondamental avec émission d'un photon (fluorescence). Alternativement, il peut subir une conversion inter-système (CIS) vers un état triplet (T_1), d'où il relaxe par phosphorescence, un processus plus lent car la transition

$T_1 \rightarrow S_0$ est quantiquement interdite [50,53,54]. Ce phénomène est illustré par le diagramme de Perrin-Jablonski de la figure 11 ci-dessous.

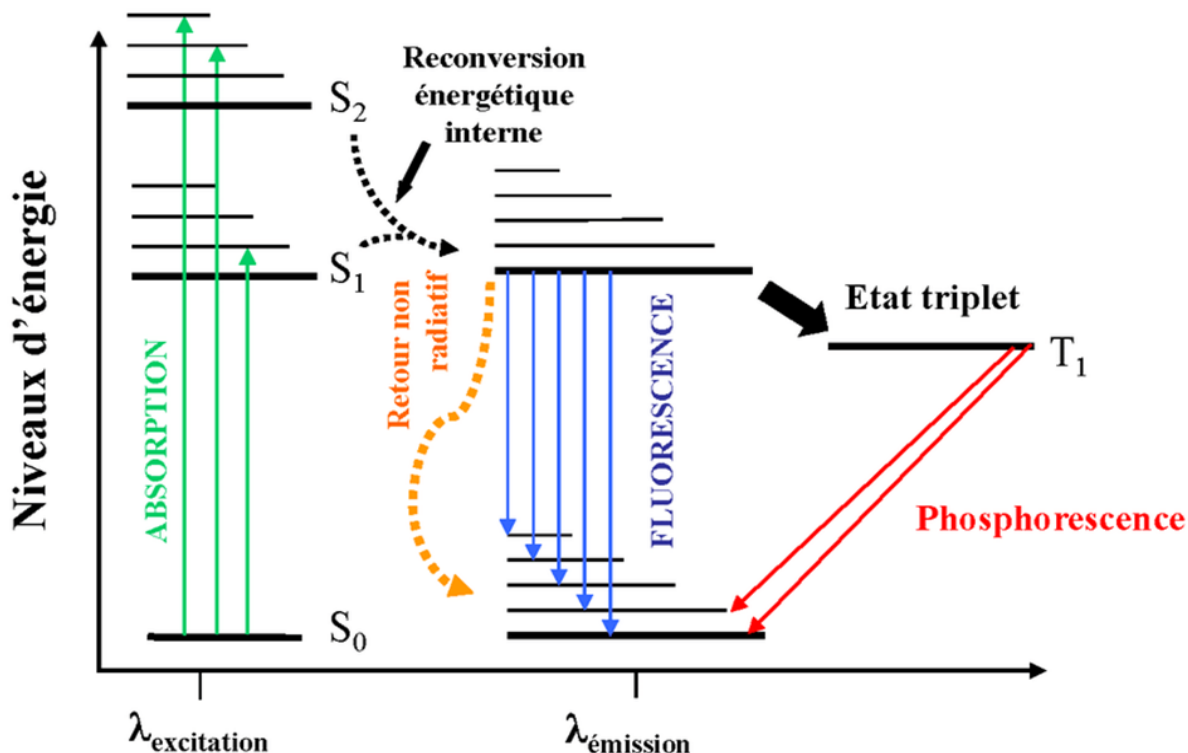


Figure 11: Diagramme de Perrin-Jablonski relatif à la photoluminescence [53].

Dans les polymères de coordination, ces transitions peuvent être classées selon leur nature :

- Les transitions intra-ligand (TCIL) : Ce sont des processus où l'excitation et l'émission se produisent au sein du ligand lui-même. Ces transitions sont souvent observées dans des ligands aromatiques conjugués. Plusieurs chercheurs ont exploré ce processus à l'instar de Gracia-Valdivia et al (2021) qui ont synthétisé deux polymères de coordination de Zn(II) et de Cd(II) à partir de l'acide 1 H-indazole-6-carboxylique exhibant les propriétés photoluminescentes principalement attribuées à des transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand. Ces transitions sont renforcées par des intégrations $\pi-\pi$ entre les ligands, stabilisant la structure cristalline et influençant les propriétés optiques [52].
- Les transferts de charge métal-ligand et ligand-métal : Ce sont des mécanismes essentiels dans la photoluminescence des polymères de coordination. Dans les complexes de métaux de transition de Zn(II) et de Co(II) par exemple, ces transferts de charge sont responsables des propriétés luminescentes. Dans certains MOFs

luminescents, l'émission est attribuée à des transitions de type TCLM ou TCML où l'électron est transféré du ligand vers le métal ou vice versa [5].

- Les transitions d-d : transitions électroniques internes entre orbitales d des métaux de transition. Elles sont souvent peu intenses surtout parce qu'elles sont interdites par la règle de sélection de Laporte. Les ions métalliques possédant des électrons non appariés dans leurs orbitales d tels que le $\text{Co}^{2+}(3d^7)$, $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ ou le $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ peuvent favoriser les phénomènes de conversion inter-système (CIS), ce qui augmente la probabilité de phosphorescence. Ce phénomène permet à un électron excité de passer de l'état singulet (S_1) à l'état triplet (T_1) [27]. En revanche, les ions métalliques tels que le Zn^{2+} dont les orbitales d sont complètement remplies ($3d^{10}$) donc diamagnétique ne présentent pas ce type de transition. Dans leur cas, les transitions se font principalement de l'état S_1 à l'état fondamental (S_0) favorisant ainsi la fluorescence qui est une émission plus rapide [6,37]. Cette particularité a été mise en évidence dans l'étude de Damena et al (2022) où trois complexes de Zn^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} ont été synthétisés à partir du [(E)-2-(((2-(2-hydroxyéthyl) amino) quinoléin-3-yl) méthylène) amino) éthanol]. Les résultats ont montré que le complexe de zinc présentait une photoluminescence significativement plus intense comparée à celle observée pour les complexes de cuivre et de nickel. Cette différence a été expliquée par le fait que dans le complexe de Zn^{2+} , l'émission lumineuse provenait principalement des transitions intra-ligand non perturbées. Par contre dans les complexes de Cu^{2+} et Ni^{2+} , l'énergie était transférée du ligand vers le métal (LMCT), entraînant une diminution de l'intensité lumineuse par rapport au complexe de Zn^{2+} . Le tableau I montre les différentes valeurs de λ_{max} du ligand et des complexes en fonction du métal utilisé [55].

Tableau I: Données d'émission du ligand libre avec ses complexes.

Composés	Absorption λ_{max} (nm)	Emission λ_{max} (nm)
Ligand	383	526
Complexe de Zn^{2+}	380	608
Complexe de Cu^{2+}	406	471
Complexe de Ni^{2+}	401	511

I.6.3-Mécanismes photophysiques de la photoluminescence : Absorption, relaxation et émission dans les polymères de coordination

Lorsque les polymères de coordination sont soumis à une excitation lumineuse, plusieurs processus de relaxation peuvent se produire pour dissiper l'énergie absorbée. Ces processus peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les phénomènes radiatifs, qui aboutissent à l'émission de photons (photoluminescence), et les phénomènes non radiatifs, qui dissipent l'énergie sous forme de chaleur ou par transfert à d'autres entités moléculaires (figure 11) [51,54,56] :

❖ **Phénomènes radiatifs**

Les processus radiatifs sont ceux dans lesquels l'énergie d'un électron excité est relâchée sous forme d'un photon. Deux types principaux sont observés :

- La fluorescence : Elle correspond à l'émission rapide (10^{-9} à 10^{-8} s) d'un photon lors du retour d'un électron depuis un état excité singulet (S_1) vers l'état fondamental (S_0). Elle est généralement observée dans les systèmes où les transitions électroniques sont permises et favorisées par les règles de sélection quantiques.
- La phosphorescence : Elle résulte de la transition d'un état triplet excité (T_1) vers l'état fondamental (S_0). Cette transition étant "interdite" sur le plan du spin, elle est beaucoup plus lente (de 10^{-6} secondes à plusieurs secondes). La phosphorescence est souvent facilitée par la présence de métaux lourds qui induisent un couplage spin-orbite renforçant la conversion inter-système (CIS).

❖ **Phénomènes non radiatifs**

Dans certains cas, l'énergie absorbée n'est pas réémise sous forme de lumière, mais dissipée à travers d'autres mécanismes appelés processus non radiatifs :

- La conversion interne (CI) : Il s'agit du transfert d'énergie entre deux états électroniques de même multiplicité (par exemple de S_2 à S_1), sans émission de photon. Ce processus est très rapide et souvent suivi d'une émission (fluorescence) depuis le niveau le plus bas.
- La conversion inter-système (CIS) : Passage non radiatif d'un état excité singulet (S_1) à un état triplet (T_1). Ce processus est facilité par la présence de métaux de transition qui augmentent les interactions spin-orbite.

- L'extinction de fluorescence : Il peut être causé par des interactions avec des espèces chimiques avoisinantes comme l'oxygène moléculaire, des ions métalliques ou des impuretés qui désactivent les états excités sans émission de photon.
- Le transfert d'énergie : L'énergie peut être transférée vers un autre centre chromophore, un ligand adjacent ou un atome métallique voisin, ce qui modifie l'intensité ou la nature de l'émission.

Dans les polymères de coordination, la rigidité de la structure, la symétrie, la présence de sites π -conjugués et la distance entre les entités luminescentes jouent un rôle clé dans l'équilibre entre ces processus. Une structure rigide tend à limiter les vibrations internes et donc à réduire les pertes non radiatives, améliorant ainsi l'efficacité de la photoluminescence [55].

I.5.2.4-Applications et intérêt des propriétés photoluminescentes

Doté de remarquables propriétés photophysiques, les polymères de coordination en général et ceux luminescents en particulier suscitent un intérêt croissant pour de nombreuses applications technologiques et scientifiques. Leur structure modulaire, fondée sur l'association contrôlée de centres métalliques et de ligands organiques, permet une ingénierie fine des propriétés optiques, ouvrant la voie à des matériaux multifonctionnels [3,7].

L'un des atouts majeurs de ces matériaux réside dans leur modularité structurale : en variant les ligands ou les métaux, il est possible d'ajuster avec précision la couleur, l'intensité et la durée de l'émission lumineuse. Cette flexibilité offre un cadre favorable à la conception de matériaux optimisés pour des applications spécifiques [57]. Par ailleurs leur haute sensibilité optique permet de détecter des changements d'environnement (pH, solvants, température, présence d'ions ou de molécules cibles) par variation de luminescence. Ainsi, les polymères de coordination sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques performants [58].

Les applications de ces matériaux sont multiples et touchent des domaines variés [3-4]:

- ❖ Bio-imagerie : certains complexes luminescents, notamment à base de métaux de transition ou de lanthanides, peuvent marquer sélectivement des cellules ou des tissus.

- ❖ Optoélectronique : ils sont explorés dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs), lasers ou dispositifs de stockage de données optiques.
- ❖ Photocatalyse et détection moléculaire : leur interaction lumière-matière peut être exploitée pour activer des réactions chimiques ou détecter des espèces traces.
- ❖ Matériaux anti-contrefaçon : les propriétés de luminescence unique peuvent servir à marquer de manière invisible des produits de valeur.

Leur stabilité thermique et chimique conférée par leur réseau cristallin et les liaisons de coordination robustes, renforce leur potentiel d'application. C'est dans cette logique que Tan et al (2021) ont rapporté la synthèse de trois MOFs de lanthanides présentant d'excellentes stabilité thermique et une luminescence persistante, les rendant utiles pour la détection d'ions et les applications photocatalytiques [59]. De même, Feng et al (2019) ont synthétisé un complexe de Zn(II) à base de terpyridine ponté par le thiophène pour un ciblage spécifique de l'ARN grâce à son émission de fluorescence jaune-vert vif induit par agrégation dans des conditions physiologiques [60].

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1 MATERIELS

II.1.1-Précurseurs

- Acide 1H-pyrazole-4-carboxylique 98 % : $C_4H_4N_2O_2$ (LOBA Chemie)
- 2-aminopyridine 98 % : $C_5H_6N_2$ (LOBA Chemie)

II.1.2-Chlorures métalliques

- Chlorures de cobalt (II) hexahydraté, 97% : $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Riedel-deHaën).
- Chlorures de nickel (II) hexahydraté, 97%: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Riedel-de Haën).
- Chlorures de cuivre (II) dihydraté, 97% : $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Riedel-de Haën).
- Chlorures de zinc (II),98% : $ZnCl_2$ (Riedel-de Haën).

II.2 SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE Co (II), Ni (II), Cu (II), et Zn (II).

Le sel de cobalt (II) chlorure hexahydraté $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,200 g ; 0,841mmol) est dissoute dans 5 mL de méthanol puis introduit goutte à goutte dans un bécher de 100 mL placé sous agitation et contenant un mélange de ligand (L_1) (0,188 g ; 1,680mmol) préalablement dissout sous chauffage modéré dans 6 mL de solvants mixte (3 mL de méthanol + 3 mL de H_2O). Le mélange résultant est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Puis un second mélange de ligand (L_2) (0,158 g ; 1,680 mmol) préalablement dissout dans 5 mL de méthanol a été rajouté goutte à goutte a la solution précédente. Le présent mélange est donc laissé sous agitation continu à température ambiante pendant 1 heure supplémentaire. Le précipité rose obtenu a été filtré, lavé au méthanol et séché à température ambiante jusqu'à masse constante. Des poudres cristallines rose obtenues à partir du filtrat en 03 semaines, ont été lavés au méthanol et séchés à température ambiante.

La même procédure a été utilisée pour la synthèse des complexes avec les sels de nickel (II) chlorure hexahydraté $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,200 g ; 0,841 mmol), de cuivre (II) chlorure dihydraté $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,200 g ; 1,170 mmol), et de zinc (II) chlorure $ZnCl_2$ (0,200g ; 1,470 mml). Des cristaux turquoise et incolore en forme de blocs et de pointe obtenus à partir du filtrat du complexe de Cu(II) et de Zn(II) respectivement en 01 mois, ont été lavés au méthanol et séchés à température ambiante.

II.3 CARACTERISATION DES COMPLEXES SYNTHÉTISÉS

Une fois les composés synthétisés, plusieurs techniques d'analyses ont été effectuées afin de prévoir les géométries et ainsi de proposer les structures aux complexes obtenus.

II.3.1-Mesure du point de fusion

Les points de fusion des composés ont été déterminés à l'aide d'un appareil de marque MELTING POINT APPARATUS au laboratoire de chimie de Coordination de l'université de Yaoundé I, ayant une température maximale de 300 °C. Le principe consiste à introduire les échantillons préalablement broyés dans des tubes capillaires de 8 cm. Une fois l'appareil allumé, les échantillons sont introduits en vague de trois. Ces derniers sont soumis à une montée progressive de température jusqu'à la fonte des composés. Les valeurs de température de fusion T_f obtenues caractéristiques des composés, permettent de vérifier la pureté de ces composés et sont mentionnées dans le tableau II du chapitre 3.

II.3.2-Test de solubilité

La solubilité est définie comme étant, la quantité maximale d'un composé pouvant être dissoute dans un litre de solvant choisi, ceci à une température donnée. Le test de solubilité des composés synthétisés a été effectué dans plusieurs solvants notamment : l'eau ($\epsilon=80,1$), l'éthanol ($\epsilon=24,5$), le méthanol ($\epsilon=32,7$), l'hexane ($\epsilon=1,88$), le N, N-diméthylformamide (DMF) ($\epsilon=36,7$), l'éthyle acétate ($\epsilon=6,0$), l'acétone ($\epsilon=20,7$), le tétrahydrofurane (THF) ($\epsilon=20,7$), et le diméthylsulfoxyde (DMSO) ($\epsilon=7,6$). En effet, 0,01g de composé est introduit dans un bécher puis, 5 mL de solvant y sont ajoutés et placé sous agitation pendant 5 à 10 min. Les résultats dudit test sont consignés dans le tableau III du chapitre 3.

II.3.3-Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse reposant sur l'exploitation de la lumière située dans la région des ondes infrarouges du spectre électromagnétique. Cette technique permet de caractériser les liaisons chimiques présentes dans un échantillon en mesurant les vibrations moléculaires qui se produisent lorsque l'échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge. Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés au laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, à

l'aide d'un Spectromètre ALPHA-P de marque BRUCKER dans le domaine allant de 3800 nm à 400 nm.

II.3.4-Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse0 (DRS)

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse et de caractérisation permettant de justifier la coloration et de prévoir la géométrie des composés synthétisés. Les spectres électroniques d'absorption UV-Visible des composés ont été enregistrés au laboratoire de Chimie des matériaux de l'école normale supérieur de Yaoundé I, à l'aide d'un Spectrophotomètre JASCO V-750 balayant dans le domaine allant de 200 nm à 800 nm avec une bande passante de 2,0 nm.

II.3.5-Analyse quantitative

II.3.5.1-Préparation des solutions

Les solutions préparées pour les dosages ont été faites suivant la méthode décrite par Jeffery et al (1989) [61] dans le but de déterminer la teneur en ion métallique de chaque complexe synthétisé.

❖ Indicateurs colorés

- **Solution de xylénol orangé**

Une masse de 0,1g de xylénol orangé est dissoute dans 20mL d'eau distillée tout en homogénéisant pendant quelques minutes, puis une pincée de potassium nitrate est ajouté pour conserver la solution préparée.

- **Solution de noir Eriochrome T (NET)**

Une masse de 0,1g de noir Eriochrome T est dissoute dans 7mL de triéthanolamine et 2,5mL d'éthanol, le mélange est agité pendant 5minutes.

- **Solution d'amidon**

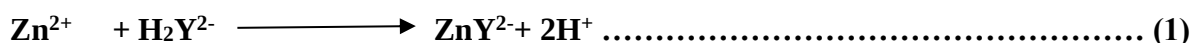
Une masse de 0,05 g de poudre d'amidon est dissoute dans 50 mL d'eau chaude sous agitation pendant quelques minutes. Après refroidissement, 1,5 g de potassium iodure (KI) sont ajoutées.

❖ **Solution de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10^{-2}M**

Une masse de 0,09g de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est dissoute dans une fiole de 50mL avec l'eau distillée.

❖ **Solution de L'EDTA 10^{-2}M**

Dans une fiole jaugée de 250 mL, une masse de 0,931g d'EDTA est dissoute puis complétée avec de l'eau distillée. La solution est étalonnée à l'aide d'une solution de zinc sulfate en présence du NET comme indicateur coloré et le tampon ammoniacal dans le but de vérifier la concentration. La solution vire du rouge vin au bleu.



❖ **Solution tampon ammoniacal à pH=10**

Dans une fiole jaugée de 50mL, une masse de 1,75g d'ammonium chlorure est dissoute dans 14,2 mL d'ammoniac, puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le pH de la solution obtenue est ajusté entre 9 et 10 grâce à un pH-mètre en y ajoutant quelques gouttes de solutions de NaOH, 3M.

❖ **Solution de NaOH, 3 M**

Une masse de 6 g de NaOH est dissoute dans 20 mL d'eau distillée contenue dans une fiole jaugée de 50 mL. La solution est agitée et le volume de la solution complété jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution de concentration 3 M.

❖ **Solution de thiosulfate 10^{-2}M**

Dans une fiole jaugée de 100 ml, une masse de 0,248 g de sel de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est dissoute et complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

❖ **Solution de complexe à analyser**

Les solutions des complexes sont préparées en dissolvant respectivement 0,1g de complexe de Co(II), Ni(II), Zn(II) et 0,05 g de complexe de Cu(II) dans 5mL d'acide sulfurique (98%) ceci dans le but de rompre les liaisons métal-ligand. Le mélange est agité à chaud jusqu'à

libération de l'ion métallique. Après refroidissement la solution obtenue est versée dans une fiole jaugée de 50mL contenant préalablement 20mL d'eau distillée, puis la solution obtenue est complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II-3-5-2 Dosage des ions métalliques

Le dosage des ions métalliques s'effectue en utilisant soit une solution étalonnée d'EDTA, soit une solution de sodium thiosulfate selon les ions métalliques considérés. La teneur de chaque ion métallique sera regroupée dans le Tableau VI du chapitre III

❖ Dosage des ions Co^{2+} par L'EDTA

Dans un bécher, on prélève à l'aide d'une pipette de 10mL la solution du complexe de cobalt (II) à analyser que l'on verse dans un erlenmeyer de 100mL. Quelques pincées de hexaméthylènetétramine (HMTA) et 3gouttes de xylénol orange sont ajoutées. La solution rouge vin obtenue est dosée par l'EDTA préalablement étalonné, jusqu'à l'obtention de la coloration jaune. La réaction de complexation est donnée par l'équation (2) ci-dessous :



❖ Dosage des ions nickel (II) par l'EDTA

Dans un bécher de 50 mL, on prélève à l'aide d'une pipette de 10 mL la solution de complexe de Ni (II) que l'on verse dans un erlenmeyer de 100 ml. Puis 10 mL de tampon ammoniacal ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ à pH=10) et une pincée de murexide sont ajoutés dans le mélange. La solution jaune obtenue est dosée par une solution d'EDTA préalablement étalonnée. L'équivalence est atteinte lorsque la solution vire du jaune au violet. La réaction de complexation est donnée par l'équation (3) ci-dessous :



❖ Dosage des ions cuivre (II) par Iodométrie

Le dosage des ions cuivre (II) effectué par oxydoréduction, met en jeu les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$; I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. En effet, il consiste à introduire dans la solution contenant des ions Cu^{2+} , le potassium iodure (KI) en excès, conduisant respectivement à la formation du CuI

et du diode (I_2). Ce dernier est ensuite dosé par une solution d'ion thiosulfate selon l'équation (4) ci-dessous :



Un volume de 10 mL d'une solution de complexe a été introduit dans un erlenmeyer de 100 mL à l'aide d'une pipette de 10 mL, puis une pincée de potassium iodure (KI) est ajoutée. Après dissolution du KI, la solution jaune obtenue est dosée par une solution de thiosulfate jusqu'à l'obtention d'une couleur jaune pâle. Ensuite quelques gouttes d'amidon sont ajoutées et la solution devient bleu sombre. L'équivalence est atteinte lorsque la couleur de la solution de erlenmeyer vire du bleu sombre à l'incolore.

Dosage des ions Zn^{2+} par l'EDTA

Dans un bécher, on prélève à l'aide d'une pipette de 10 mL la solution du complexe de zinc (II) à analyser qu'on verse dans un erlenmeyer de 100mL. Puis on y ajoute à la solution précédente 5 mL de tampon ammoniacal ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ à pH=10) et trois gouttes de NET. Le mélange obtenu est dosé par une solution d'EDTA préalablement étalonné et contenue dans une burette de 100 mL, l'équivalence est atteinte lorsque la couleur de la solution vire du rouge vin au bleu. La réaction de complexation est donnée par l'équation (5) ci-dessous :



II.4 PROPRIETES PHOTOLUMINESCENTES

❖ Principe

Le principe expérimental de la mesure photoluminescente repose sur l'irradiation de l'échantillon par une source lumineuse, telle qu'une lampe ou un laser d'excitation suivie de l'analyse du rayonnement réémis. La lumière incidente traverse un monochromateur d'excitation qui isole une longueur d'onde spécifique et est focalisée par une lentille optique sur l'échantillon placé dans une cellule optique au sein d'une chambre expérimentale. Si l'échantillon est luminescent, il émet un rayonnement secondaire qui est recueilli par un monochromateur d'émission puis détecté à l'aide d'un photomultiplicateur ou d'un spectrophotomètre. Ce montage permet d'enregistrer le spectre d'émission, d'analyser

l'intensité, la longueur d'onde et la durée de vie de l'émission et d'en déduire des informations sur la structure électronique du matériau [53]. Ce phénomène est décrit dans la Figure 12 ci-dessous.

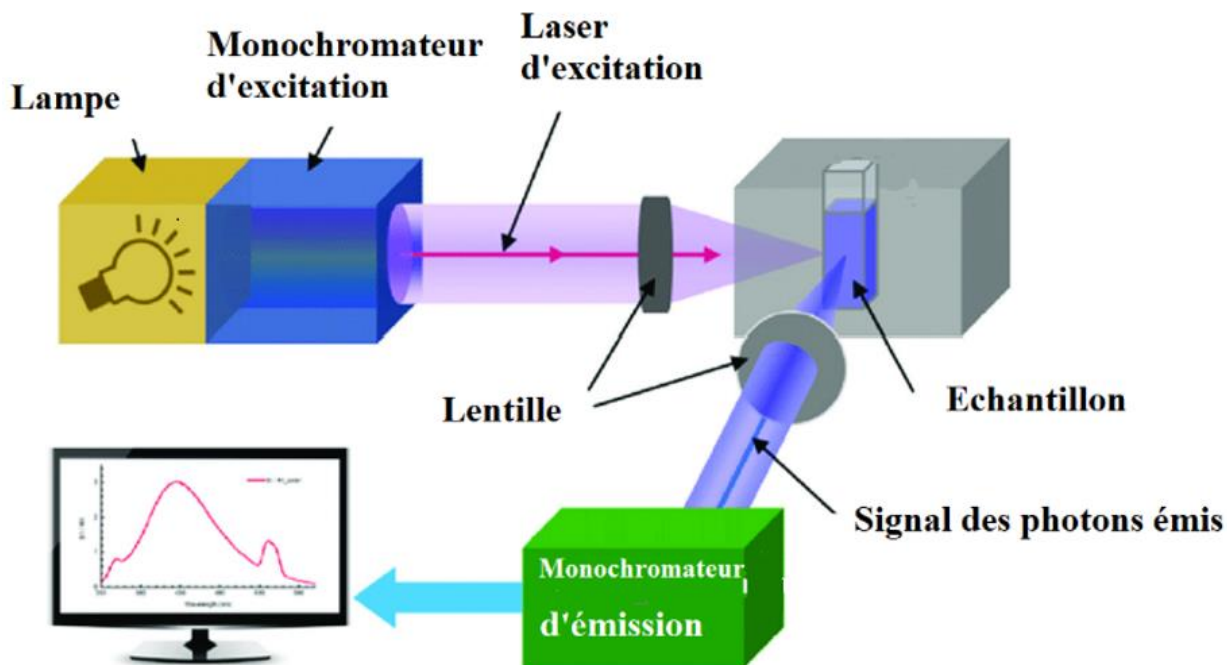


Figure 12: Principe de la photoluminescence.

Les spectres fluorescents des composés ont été enregistrés au laboratoire de Chimie de coordination de l'Université de Yaoundé I à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type perkin-Elmer LS 55, balayant dans le domaine allant de 360 nm à 1400 nm. Les échantillons ont été placés dans des cellules de quartz de 1cm de longueur.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE Co (II), Ni (II), Cu (II), et Zn (II).

Les synthèses ont été effectuées à température ambiante et par agitation en utilisant l'eau distillée et le méthanol respectivement, comme solvant.

Les complexes de Co (II), Ni (II), Cu (II) et Zn (II) avec les ligands L₁ et L₂, ont été synthétisés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II.2, dans les ratios métal-ligand (M-L) 1 : 2. Des poudres de couleur rose, bleue clair, bleue et blanche ont été obtenues avec des rendements de 61,09 %, 61,06 %, 56,65 % et 45,26 %, respectivement pour les complexes de cobalt, nickel, cuivre et zinc. L'équation de synthèse des complexes de coordination formé entre ces différents métaux et les ligands L₁ et L₂ est représentée par le schéma réactionnel 1 ci-dessous.

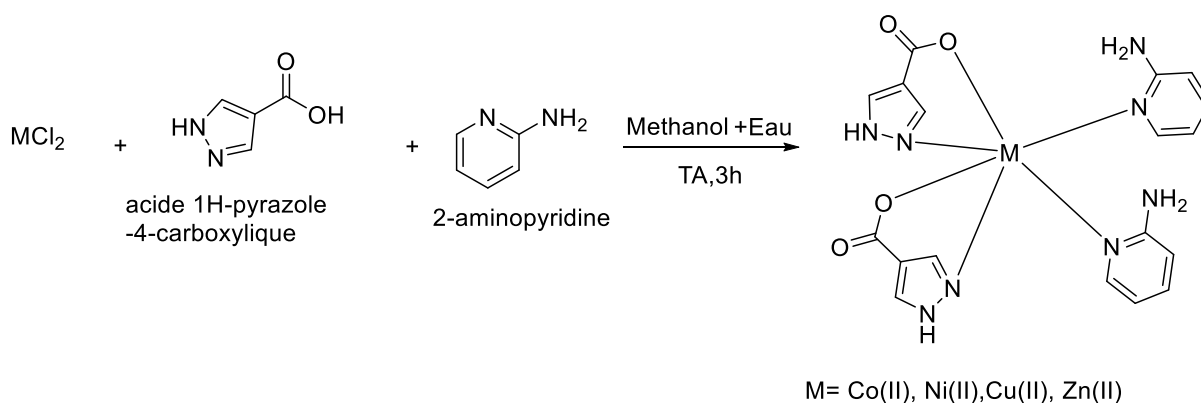


Figure 13 : Equation de synthèse des complexes de Co (II), Ni (II), Cu (II) et de Zn (II).

Au terme de ces synthèses, le calcul de rendement a été effectué à partir de la relation (6) ci-dessous

$$\text{Rdt} = \frac{\text{Masse obtenue}}{\text{Masse attendue}} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

III.2 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSÉS SYNTHÉTISÉS

Les propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés sont résumées dans le Tableau II ci-dessous.

Tableau II: Conditions de synthèse et caractéristiques des complexes synthétisés.

Composés	CoL ₁ L ₂	NiL ₁ L ₂	CuL ₁ L ₂	ZnL ₁ L ₂
Forme	Poudre + Poudre cristalline	Poudre	Poudre + cristaux	Poudre + cristaux
Couleur	Rose	Bleue clair	-Bleue (poudre) - Turquoise (cristaux), -blanche (cristaux)	Incolore
Solvant de synthèse	Eau+ Méthanol	Eau+ Méthanol	Eau+Méthanol	Eau+Méthanol
Ratio M-L	1 :2	1 :2	1 :2	1 :2
Point de fusion en (o C)	T > 300	T > 300	T > 300	T > 300
Rendement en (%)	61,09	61,06	56,65	45,26

Il ressort de ce tableau que, les composés synthétisés sont des poudres stables à l'air. Les rendements des composés synthétisés varient entre 45,26 à 61,09 %. Les complexes de cobalt (II) et nickel (II) ont des rendements meilleurs que ceux du cuivre (II) et zinc (II) ce qui pourrait traduire une plus grande affinité de Co²⁺ et de Ni²⁺ avec les ligands L₁ et L₂. Cela indiquerait une décroissance de l'affinité de ces ligands le long de la première série de transition au sein d'une même période.

La mesure du point de fusion a été effectuée afin d'évaluer la pureté et la stabilité des composés synthétisés. Les résultats obtenus montrent que les ligands L₁ et L₂ fondent respectivement à 282°C, et 58°C. Ces valeurs diffèrent de celles des complexes synthétisés qui présentent des T_f supérieures à 300°C (*limite de l'appareil MELTING POINT APPARATUS*). Ces résultats confirment la formation des composés distincts possédant chacun des propriétés physico-chimiques spécifiques.

III.3 TEST DE SOLUBILITE DES COMPOSES SYNTHETISES

Le Tableau III présente les résultats obtenus après le test de solubilité des composés synthétisés, effectué à température ambiante dans différents solvants donnés.

Tableau III: Test de solubilité des complexes dans quelques solvants

Composés		CoL ₁ L ₂	NiL ₁ L ₂	CuL ₁ L ₂	ZnL ₁ L ₂
Solvants utilisés à température ambiante	Hexane ($\epsilon=1,88$)	-	-	-	-
	Ethyle Acétate ($\epsilon=6,0$)	-	-	-	-
	DMSO ($\epsilon= 7,6$)	-	-	-	-
	Acetone ($\epsilon=20,7$)	-	-	-	-
	THF ($\epsilon=20,7$)	-	-	-	-
	Ethanol ($\epsilon= 24,5$)	-	-	-	-
	Méthanol ($\epsilon= 32,7$)	-	-	-	-
	DMF ($\epsilon=36,7$)	-	-	-	-
	Eau ($\epsilon= 80,1$)	-	-	-	-

- : Insoluble

IL ressort de ce tableau que les composés synthétisés sont tous insolubles dans les solvants utilisés, ce qui pourrait laisser penser qu'ils possèdent une structure de type réseau étendu solide, caractéristique des polymères non moléculaires de coordinations [62,63].

III.4 SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IR)

III.4.1-Spectre IR des complexes et des ligands (L₁ et L₂).

Les spectres IR des différents complexes obtenus ont été comparés à ceux des ligands L₁ et L₂ afin de vérifier si la formation des complexes est effective. Ces différents spectres sont représentés aux figures 14,15,16 et 17.

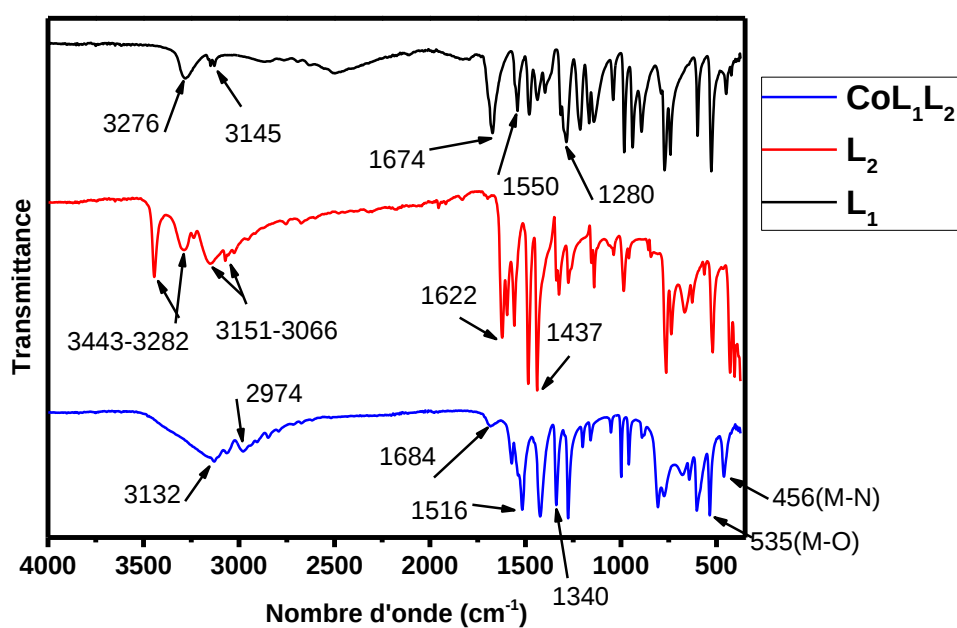


Figure 14 : Spectres infrarouges du complexe de Co(II) et des ligands L₁ et L₂

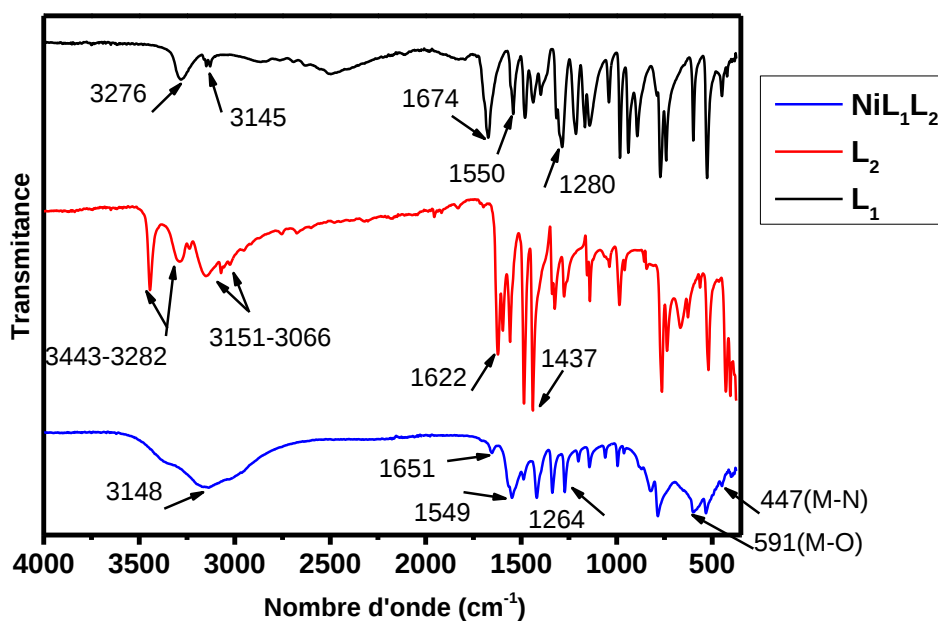


Figure 15 : Spectres infrarouges du complexe de Ni(II) et des ligand L₁ et L₂

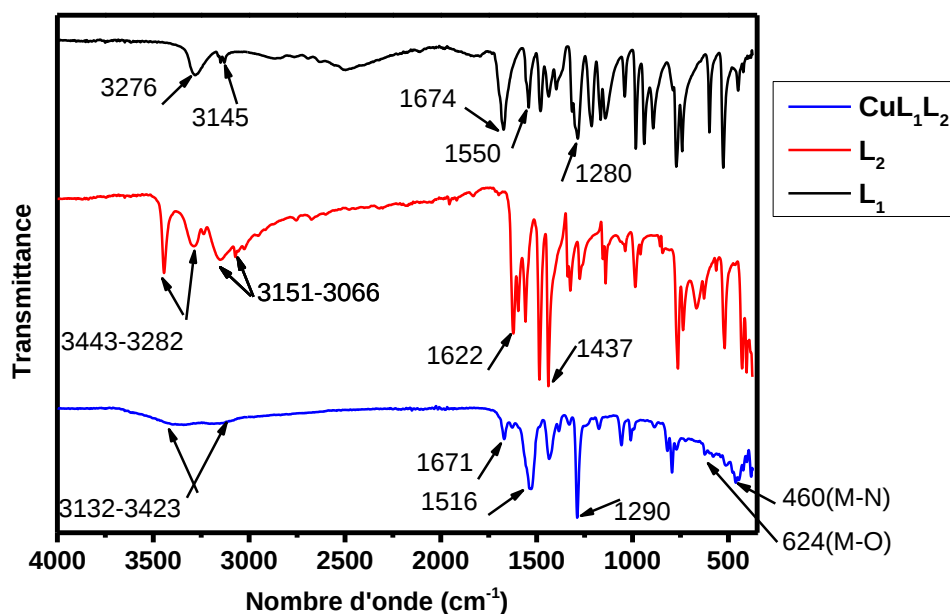


Figure 16 : Spectres infrarouges du complexe de Cu(II) et des ligands L₁ et L₂

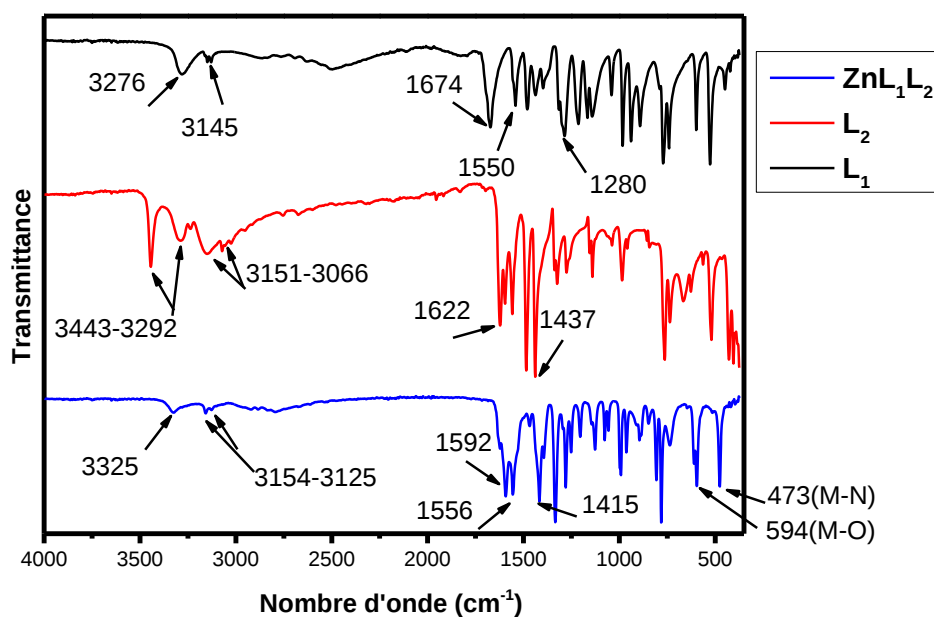


Figure 17 : Spectres infrarouges du complexe de Zn(II) et des ligands L₁ et L₂

Sur le spectre du ligand L_2 , la bande d'absorption observée autour de 3292 cm^{-1} correspondant à la vibration asymétrique du groupe amino ($-\text{NH}_2$) n'a subi qu'un léger déplacement vers 3325 cm^{-1} sur les spectres des complexes indiquant la non-participation de ce groupe dans le processus de coordination [40].

En revanche, les bandes situées autour de 1550 cm^{-1} (L_1) et 1622 cm^{-1} (L_2) attribuées à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{N}$ se déplacent vers de faibles nombres d'onde autour de 1516 cm^{-1} , 1549 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} , et 1556 cm^{-1} respectivement pour les complexes de Co (II), Ni (II), Cu (II) et de Zn (II) montrant ainsi la participation de la fonction $\text{C}=\text{N}$ (azote pyrazolique et pyridinique) dans la coordination avec les ions métalliques [64]. Cette coordination est d'ailleurs justifiée par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques dans la zone allant de 447 à 473 cm^{-1} qui sont probablement attribuables à la formation des liaisons métal -azote, ce qui traduit le caractère monodenté de la 2-aminopyridine [65,66].

Par ailleurs, la bande observée autour de 3276 cm^{-1} assignée à la vibration de la fonction OH de l'acide carboxylique sur le spectre du ligand L_1 , disparaît sur les spectres des complexes suggérant la coordination de l'atome d'oxygène [67,68]. Cette coordination est marquée par l'apparition de nouvelles bandes autour de 535 cm^{-1} caractéristiques des liaisons métal-oxygène. Ces deux coordinations observées traduisent le caractère bidenté de l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique à travers les atomes N et O donneurs. [65,66].

Les larges bandes observées autour de 3148 et $3277,5\text{ cm}^{-1}$ respectivement dans le spectre des complexes de Ni(II) et Cu(II) sont assignées à la présence des molécules d'eau de coordination ou de cristallisation [65,69].

À la lumière de l'ensemble de ces observations spectrales, on peut dire que la complexation est effective. Le tableau IV ci-dessous recapitule quelques bandes d'absorption caractéristiques identifiées dans les spectres infrarouges des composés synthétisés.

Tableau IV: Bandes d'absorption infrarouge des ligands (L₁ et L₂) et des complexes de Co(II), Ni(II), Cu(II) et de Zn(II).

Fréquences (Cm ⁻¹) Composés	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
L ₁	/	3276	1674	1550	/	/
L ₂	3282-3443	/	/	1622	/	/
CoL ₁ L ₂	3132	/	1684	1516	456	535
NiL ₁ L ₂	/	3148	1651	1549	447	591
CuL ₁ L ₂	3132-3423	/	1671	1516	460	624
ZnL ₁ L ₂	3328	/	1592	1556	473	594

III.5 SPECTRE UV-VISIBLE EN RÉFLECTANCE DIFFUSE (DRS)

Les spectres UV-Visibles des complexes synthétisés présentent en général des bandes d'absorption dans les régions de l'UV et du visible.

➤ **Spectre du complexe de Cobalt (II) :** il est représenté à la figure 18.

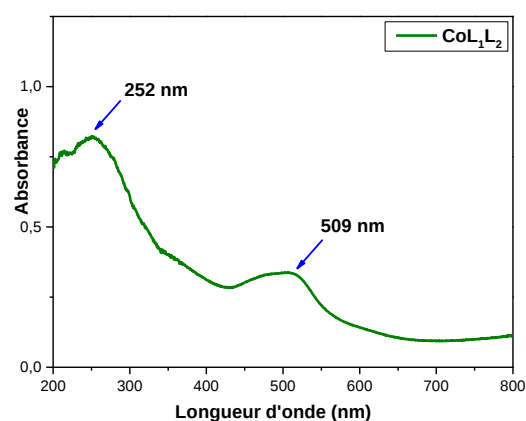


Figure 18 : Spectre UV-Visible du complexe de CoL₁L₂

Sur ce spectre on note deux bandes d'absorption distinctes. La première située dans l'ultra-violet autour de 252 nm (39682 cm^{-1}), est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands L_1 et L_2 . La seconde observée dans le domaine du visible autour de 509 nm (19646 cm^{-1}) correspondrait à la transition ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ en accord avec la géométrie octaédrique autour du Cobalt [55 ,70].

➤ **Spectre du complexe de nickel (II) :** il est représenté à la Figure 19.

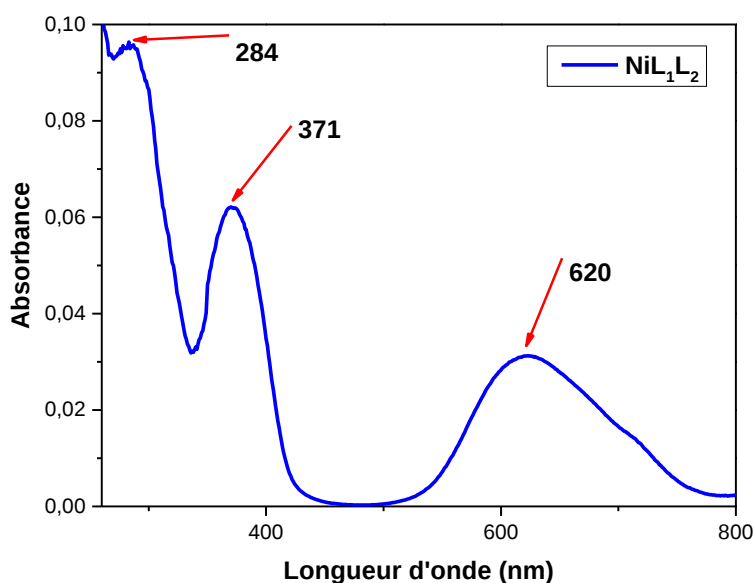


Figure 19 : Spectre UV-Visible du complexe de NiL_1L_2

Le spectre ci-dessus présente trois bandes d'absorption allant de 284 à 620 nm. Celles apparaissant dans le domaine de l'UV autour de 284 nm (35211 cm^{-1}) et 371 nm (26954 cm^{-1}) sont attribuées respectivement aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ des ligands L_1 et L_2 . La bande observée dans le visible autour de 620 nm (16129 cm^{-1}) attribuée à la transition ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ en accord avec la géométrie octaédrique autour du nickel [55,70-73].

➤ **Spectre du complexe de cuivre (II) :** il est représenté à la figure 20.

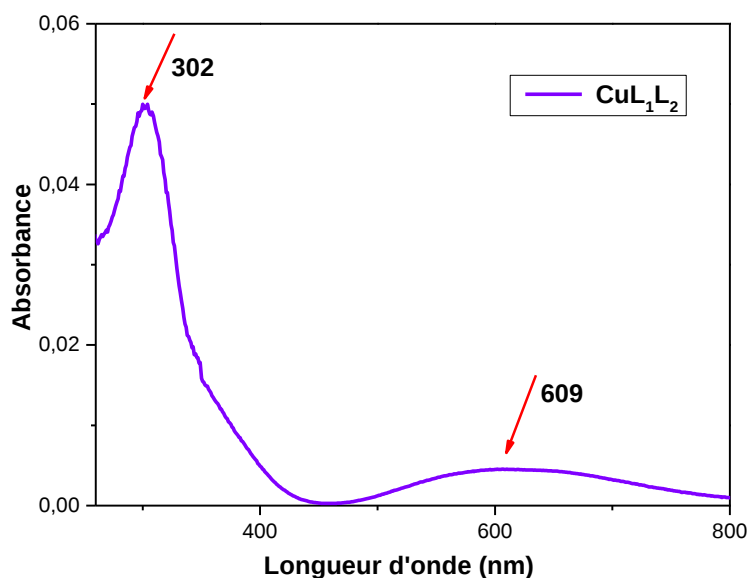


Figure 20 : Spectres UV-Visible du complexe de CuL₁L₂

Le spectre ci-dessus présente deux bandes d'absorption : Celle autour de 302 nm (33112 cm^{-1}), est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des ligands L₁ et L₂. La bande observée autour de 609 nm (16420 cm^{-1}) est attribuable à la transition ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ en accord avec la géométrie plan carrée autour du cuivre [55,70]. Cette transition est la conséquence de l'effet Jahn-Teller, un phénomène couramment observé pour les configurations électroniques d^4 et d^9 , une levée supplémentaire de la dégénérescence des orbitales d est induite. Cela conduit à la formation de quatre niveaux d'énergie dont trois transitions électroniques sont possibles, caractéristiques d'une géométrie plan-carré autour de l'ion Cu^{2+} [74].

➤ **Spectre du complexe de zinc (II) :** il est représenté à la figure 21.

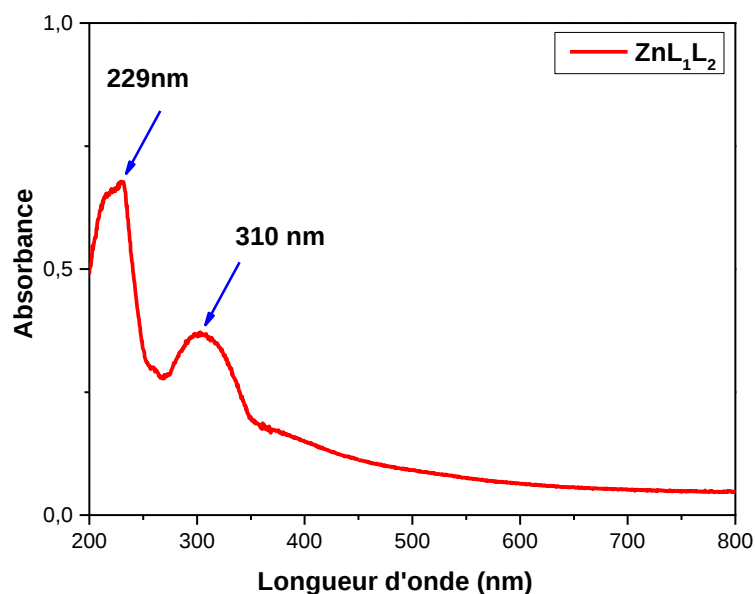


Figure 21 : Spectres UV-Visible du complexe de ZnL₁L₂

Le spectre ci-dessus présente deux bandes d'absorption. La première à 229 nm (43678 cm^{-1}) et la seconde à 310 nm (32258 cm^{-1}). Ces bandes sont respectivement attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ des ligands L₁ et L₂.

Cependant, aucune bande d'absorption n'est observée dans le visible, ce qui est en accord avec la géométrie tétraédrique autour du zinc [75].

Les principales bandes d'absorption et les différentes géométries sont consignées dans le Tableau V ci-dessous :

Tableau V: Bandes d'absorption UV-Visible des complexes et géométries.

Composés	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm ⁻¹)	Transitions	Géométries
CoL ₁ L ₂	252	39682	$\pi \rightarrow \pi^*$	Octaédrique
	509	19646	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$	
NiL ₁ L ₂	284	35211	$\pi \rightarrow \pi^*$	Octaédrique
	371	26954	$n \rightarrow \pi^*$	
	620	16129	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	
CuL ₁ L ₂	302	33112	$n \rightarrow \pi^*$	Plan-carré
	609	16420	$^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$	
ZnL ₁ L ₂	229	43678	$\pi \rightarrow \pi^*$	Tétraédrique
	310	32258	$n \rightarrow \pi^*$	

III-6- ANALYSES QUANTITATIVES

Les analyses quantitatives ont été effectuées dans le but de déterminer la teneur en ion métallique dans les complexes afin de proposer des structures aux complexes obtenus.

III-6-1 Dosage complexométrique direct

❖ Détermination de la teneur en ion Co²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺ dans les différents complexes

Les teneurs des ions métalliques sont déterminées par dosage complexométrie direct à l'aide d'une solution d'EDTA (10⁻² M) préalablement étalonnée comme le présente les réactions suivantes :



A l'équivalence, on a:

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) carboxylate avec la 2-aminopyridine.

$$[\text{Co}^{2+}] \times V(\text{Co}^{2+}) = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \dots\dots\dots(\text{i})$$

$$[\text{Ni}^{2+}] \times V(\text{Ni}^{2+}) = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \dots\dots\dots(\text{ii})$$

$$[\text{Zn}^{2+}] \times V(\text{Zn}^{2+}) = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \dots\dots\dots(\text{iii})$$

Or les masses des ions $m(\text{M}^{2+})$ s'obtiennent par la relation :

$$m(\text{M}^{2+}) = [\text{M}^{2+}] \times V_0(\text{M}^{2+}) \times M(\text{métal}) \dots\dots\dots(\text{iv})$$

De ces relations nous trouvons la masse de chaque ion métallique contenu dans le complexe suivant les relations ci-dessous :

$$m(\text{Co}^{2+}) = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \times V_0(\text{Co}^{2+}) \times M(\text{Co})}{V(\text{Co}^{2+})} \dots\dots\dots(\text{v})$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \times V_0(\text{Ni}^{2+}) \times M(\text{Ni})}{V(\text{Ni}^{2+})} \dots\dots\dots(\text{vi})$$

$$m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \times V_0(\text{Zn}^{2+}) \times M(\text{Zn})}{V(\text{Zn}^{2+})} \dots\dots\dots(\text{vii})$$

Où

- $[\text{Co}^{2+}]$, $[\text{Ni}^{2+}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$: représentent les concentrations des ions métalliques
- $V(\text{Co}^{2+})$, $V(\text{Ni}^{2+})$ et $V(\text{Zn}^{2+})$: sont les volumes de la solution du complexe pipeté pour le titrage (10 mL).
- $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$: représente la concentration de l'EDTA (10^{-2} mol/L)
- $V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$: représente le volume à l'équivalence
- $V_0(\text{M}^{2+})$: représente le volume de la solution mère du complexe considéré (50 mL).
- $M(\text{métal})$: représente la masse molaire du métal en g/mol (Co= 58,93, Ni=58,69 et Zn= 65,38)

Cependant pour les complexes de cobalt, nickel et zinc, les volumes à l'équivalence obtenus sont respectivement $V_1 = 4,36$ mL, $V_2 = 4,00$ mL et $V_3 = 5,10$ mL.

III-6-2 Dosage iodométrique

❖ Détermination de la Teneur en ion cuivre Cu^{2+} dans le complexe

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) carboxylate avec la 2-aminopyridine.

La teneur en ion Cu^{2+} a été déterminée par iodométrie. Les ions Cu^{2+} réagissent avec les ions iodures pour former le diiode qui est par la suite dosé à l'aide d'une solution de sodium thiosulfate (10^{-2} M) comme le présente la réaction suivante :



À l'équivalence, on a:

$$[\text{I}_2] \times V(\text{I}_2) = [\text{Cu}^{2+}] \times V(\text{Cu}^{2+}) = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \dots\dots\dots (\text{viii})$$

Or les masses des ions $m(\text{Cu}^{2+})$ s'obtiennent par la relation :

$$m(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}] \times V_0(\text{Cu}^{2+}) \times M(\text{Cu}) \dots\dots\dots (\text{ix})$$

De ces relations nous trouvons la masse de l'ion métallique (Cu^{2+}) contenu dans le complexe suivant la relation ci-dessous :

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V_0(\text{Cu}^{2+}) \times M(\text{Cu})}{V(\text{Cu}^{2+})} \dots\dots\dots (\text{x})$$

Où

- $[\text{Cu}^{2+}]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$: représentent respectivement les concentrations des ions Cu^{2+} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$: représente le volume de la solution de sodium thiosulfate versé à l'équivalence (mL).
- $V(\text{Cu}^{2+})$: le volume de la solution du complexe pipeté pour le titrage (10 mL).
- $V_0(\text{Cu}^{2+})$: représente le volume de la solution mère du complexe considéré (50 mL).
- $M(\text{Cu})$ représente la masse molaire du cuivre (63, 55 g/mol).

Cependant pour le complexe de cuivre, le volume à l'équivalence obtenu est $V_4 = 2,50$ mL.

Les valeurs des pourcentages expérimentaux et ceux théoriquement évaluées des ions métalliques sont consignées dans le Tableau VI ci-dessous.

Tableau VI: Teneurs des ions métalliques dans les complexes synthétisés

Complexes	Masse molaire en (g.mol ⁻¹)	% ion métallique	
		% expérimental	% théorique
CoL₁L₂	469	12,85	12,58
NiL₁L₂	468,69	11,70	12,52
CuL₁L₂	379,5	15,89	16,73
ZnL₁L₂	381,41	16,67	17,15

Il ressort de ce Tableau que les valeurs des pourcentages expérimentaux des complexes de Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ et Zn²⁺ synthétisés avec les ligands L₁ et L₂ sont assez proches des valeurs théoriques calculées. Cela signifie que les complexes obtenus sont probablement ceux attendus correspondant aux formulations proposées.

III-7- PROPOSITION DES STRUCTURES DES COMPLEXES

À la lumière des analyses effectuées à savoir les tests de solubilité, les spectroscopies IR et UV-visible, le point de fusion, l'analyse quantitative ainsi que les données issues de la littérature, il est possible de proposer des structures cohérentes pour les complexes obtenus.

Les résultats de la spectroscopie IR ont mis en évidence la nature des modes de coordination des ligands : le ligand L₁ se comporte comme un ligand bidentate via les atomes O- et N-donneurs, tandis que le ligand L₂ agit comme un ligand monodentate par l'atome d'azote du cycle. L'analyse quantitative a permis de déterminer les rapports de coordination métal-ligand. Ainsi, pour les complexes, les réactions se sont déroulées selon un ratio molaire de 1 :2 :2 (M : L₁ : L₂). Par ailleurs, l'étude des spectres UV-Visible a permis de proposer une géométrie octaédrique pour les complexes de Co(II) et Ni(II), tandis que ces données spectroscopiques indiquent une géométrie plan carré pour le complexe de Cu(II) et tétraédrique pour celui du Zn(II). En outre, les tests de solubilité ont montré que tous les composés synthétisés sont insolubles dans les solvants courants, ce qui suggère une forte cohésion intermoléculaire. Cette hypothèse est renforcée par les températures de fusion très élevées observées, indiquant une bonne stabilité thermique des matériaux.

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) carboxylate avec la 2-aminopyridine.

Dans l'ensemble, les résultats issus des différentes techniques analytiques et corroborés par les données de la littérature suggèrent fortement qu'il s'agit de polymères non moléculaires de coordination. Les structures proposées sont représentées par les Figures 22, 23, 24 et 25 ci-dessous.

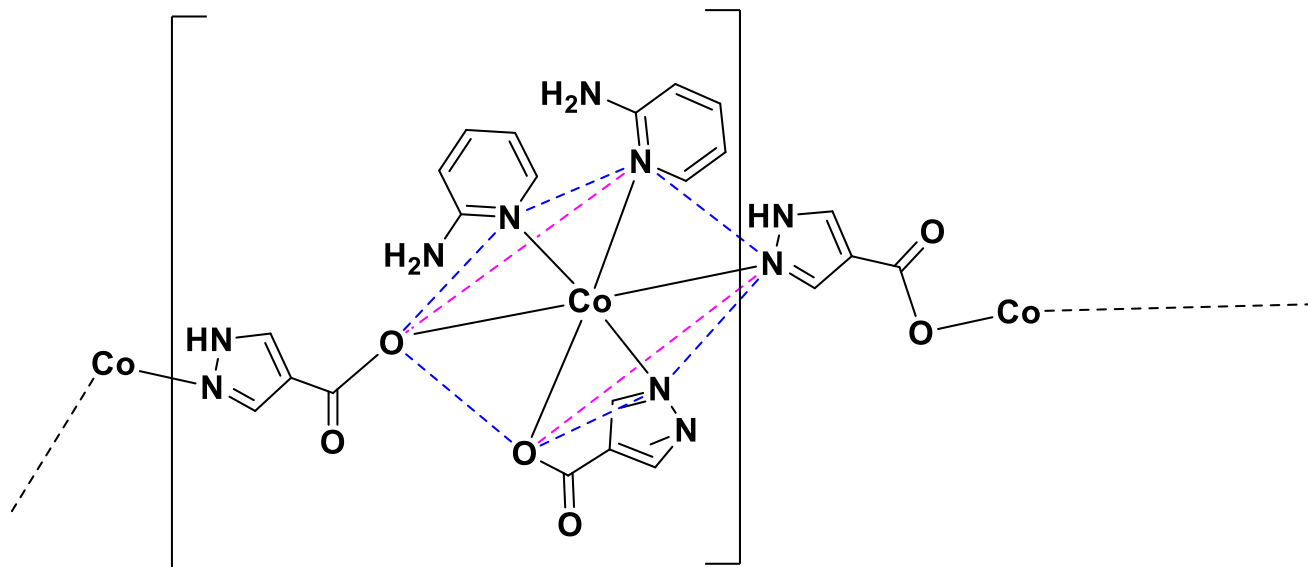


Figure 22 : Structure du polymère de CoL_1L_2 : $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]$

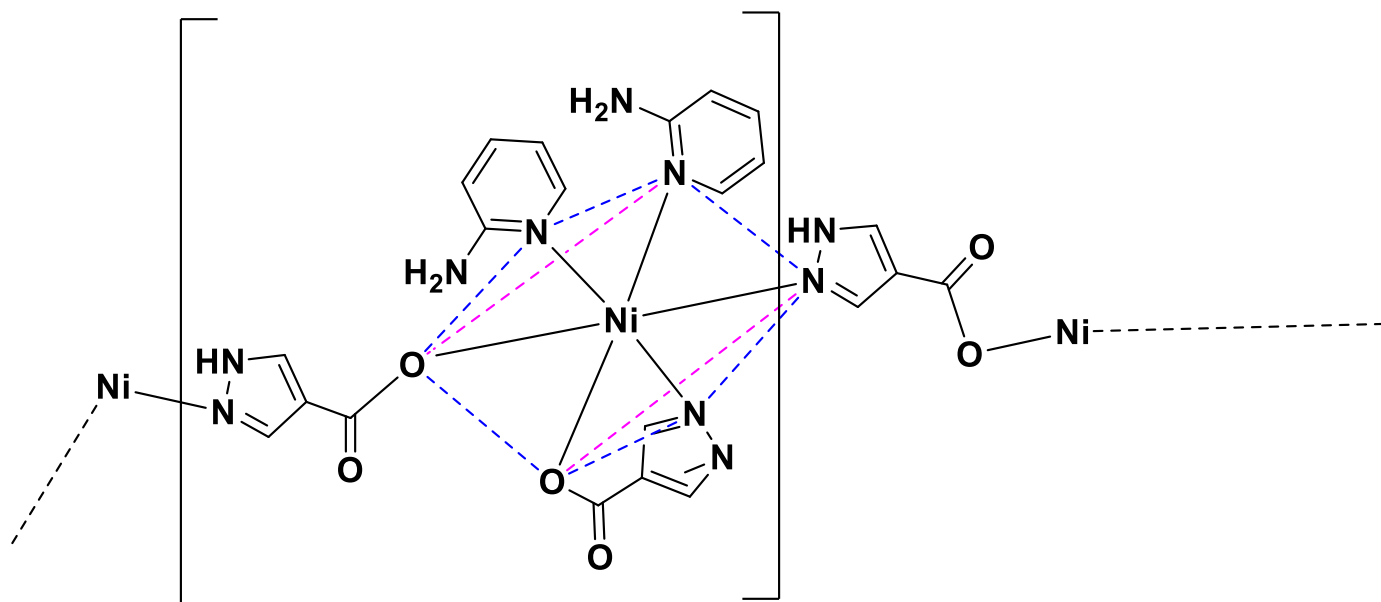


Figure 23: Structure du polymère de NiL_1L_2 : $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]$

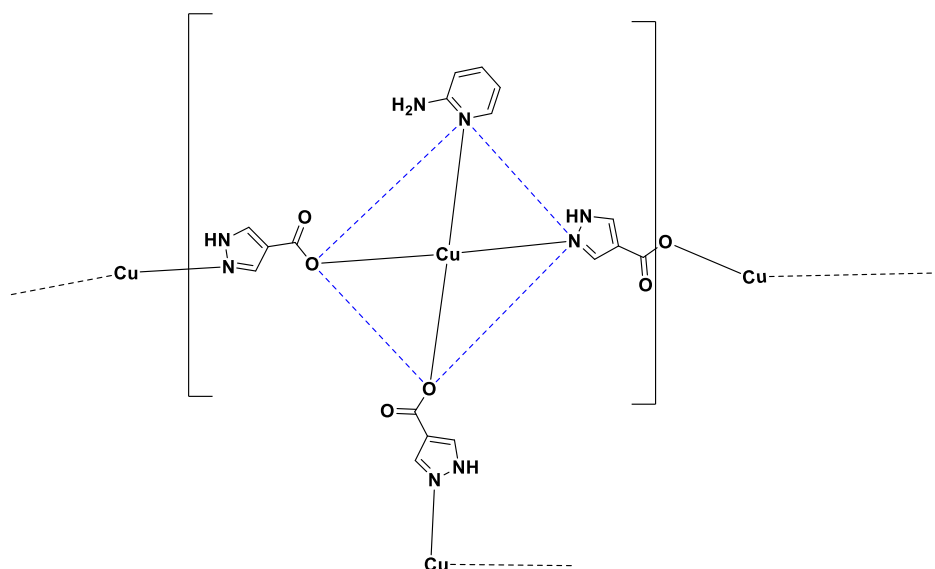


Figure 24 : Structure du polymère de CuL₁L₂ : [Cu(C₄H₃N₂O₂)₂(C₅H₆N₂)]

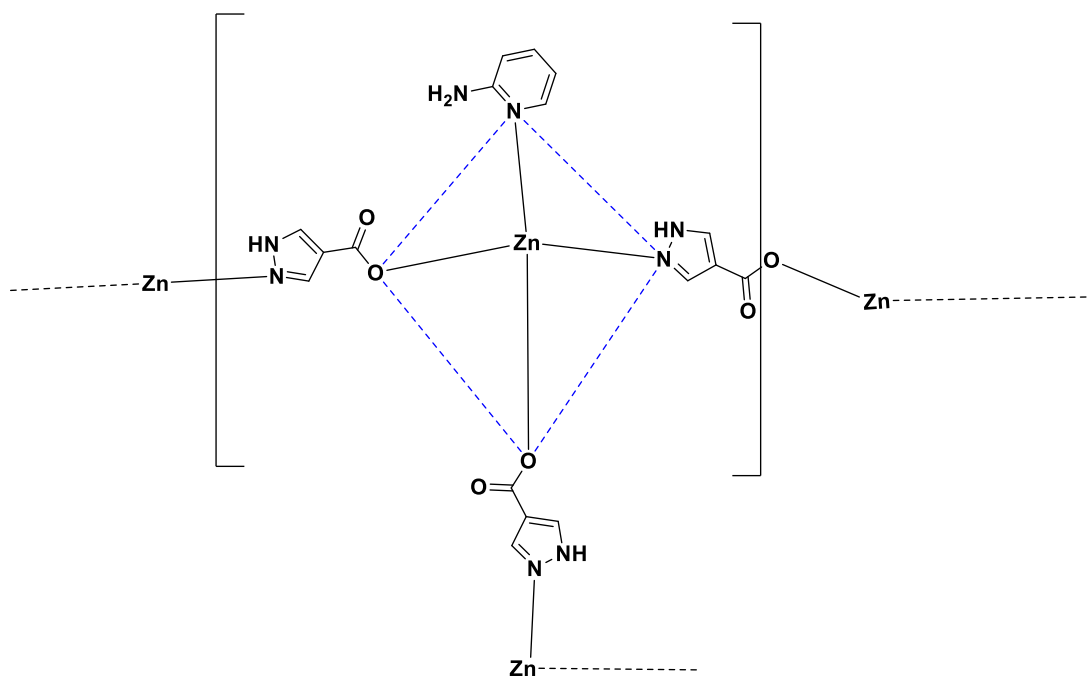


Figure 25 : Structure du polymère de ZnL₁L₂ : [Zn(C₄H₃N₂O₂)₂(C₅H₆N₂)]

III-8- ETUDE DES PROPRIETES PHOTOLUMINESCENTES DES POLYMERES DE COORDINATIONS

Les spectres fluorescents des différents polymères de coordination synthétisés sont représentés par les figures 26-30 ci-dessous.

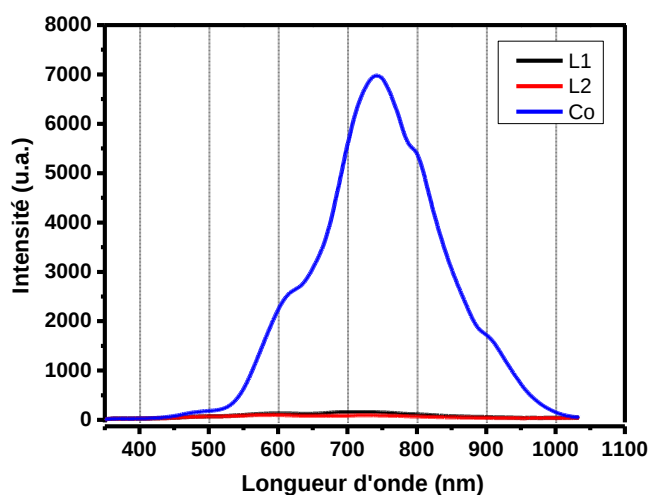


Figure 26 : Spectres fluorescent du polymère de Co(II) et des ligands L₁ et L₂

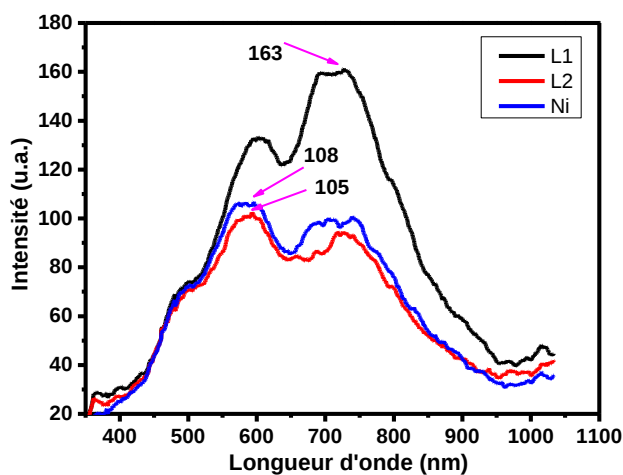


Figure 27 : Spectres fluorescent du polymère de Ni(II) et des ligands L₁ et L₂

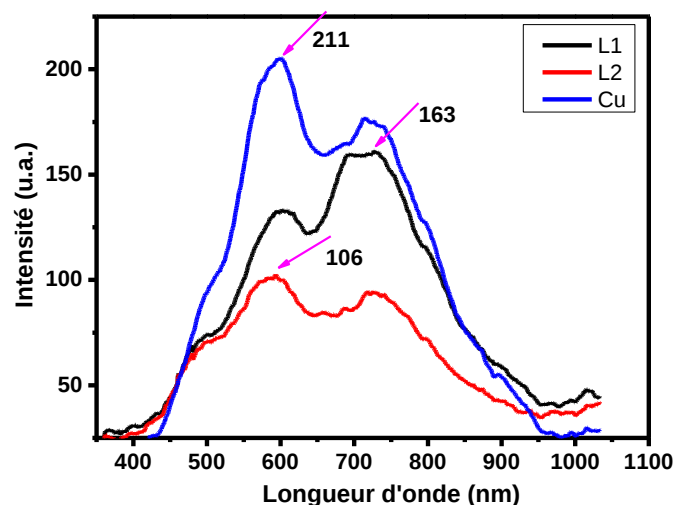


Figure 28 : Spectres fluorescent du polymère de Cu(II) et des ligands L₁ et L₂

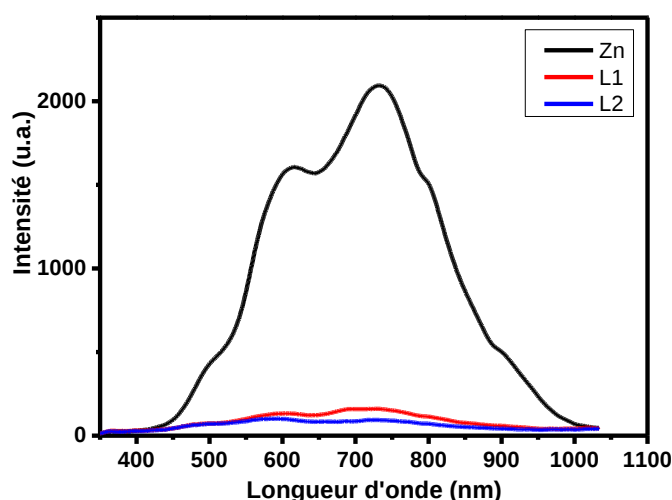


Figure 29 : Spectres fluorescent du polymère de Zn(II) et des ligands L₁ et L₂

Les spectres de fluorescence des ligands et des polymères ont été enregistrés à température ambiante (avec une longueur d'onde d'excitation de 360 nm) en utilisant les filtrats des différentes synthèses (**Figure 26-28**). Les spectres d'émission des ligands montrent deux pics dont les plus intenses apparaissent autour de $\lambda_{\text{max}} = 726$ et 583 nm respectivement pour les ligands L₁ et L₂. Ces émissions sont attribuables principalement aux transitions électroniques π

→ π^* et $n \rightarrow \pi^*$ propres aux cycles aromatiques et aux groupes fonctionnels donneurs d'électrons de ces ligands [7].

Les polymères de Co(II), Cu(II) et Zn(II), présentent des émissions particulières autour de 742 nm, 600 nm et 732 nm avec des intensités de fluorescence (I_f) égales à 7092 u.a, 211 u.a et 2132 u.a respectivement, montrant une augmentation significative de l'intensité de fluorescence par rapport aux ligands libres. Cette amélioration pourrait s'expliquer par la rigidité accrue de la structure du ligand après complexation [76]. En effet, lorsque le ligand se lie au centre métallique, les rotations et les vibrations intramoléculaires sont limitées, ce qui réduit les voies de relaxation non radiatives. Par conséquent, la probabilité d'émission radiative augmente, entraînant une augmentation de l'intensité de fluorescence [55,76]. Cette augmentation de l'intensité de fluorescence des polymères est observée suivant l'ordre ci-après : Cu(II) < Zn(II) < Co(II).

Cependant, pour le complexe de Ni(II), le comportement fluorescent diffère sensiblement. L'intensité de fluorescence du complexe d'environ 108 u.a est inférieure à celle du ligand L_1 , mais reste supérieure à celle de L_2 . Cette particularité peut être attribuée à la configuration électronique d^8 du Ni^{2+} , qui favorise l'existence d'états électroniques de type d-d. Ces états constituent des voies de relaxation non radiatives, dans lesquelles une partie de l'énergie absorbée par le ligand lors de l'excitation est dissipée sous forme vibrationnelle ou thermique plutôt que lumineuse [27,76]. De plus, l'interaction entre les états excités du ligand et le Ni^{2+} peut activer des mécanismes de conversion interne (CI) et de conversion inter-système (CIS), canalisant efficacement l'énergie vers des processus non radiatifs [27,77]. Ces phénomènes expliquent pourquoi l'intensité du complexe Ni(II) est atténuée par rapport à L_1 , mais reste supérieure à L_2 , dont les transitions électroniques de type $n \rightarrow \pi^*$ sont intrinsèquement moins efficaces pour produire une émission intense. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hung et al (2024) qui ont montré que le complexe de Ni(II) présente une luminescence faible, principalement due aux mécanismes de CI et de CIS, mais qui peut néanmoins être activé par transfert d'énergie depuis une molécule voisine [77].

L'étude comparative de l'intensité de fluorescence des polymères de Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) a été réalisée afin de noter le polymère de coordination le plus luminescent (Figure 30)

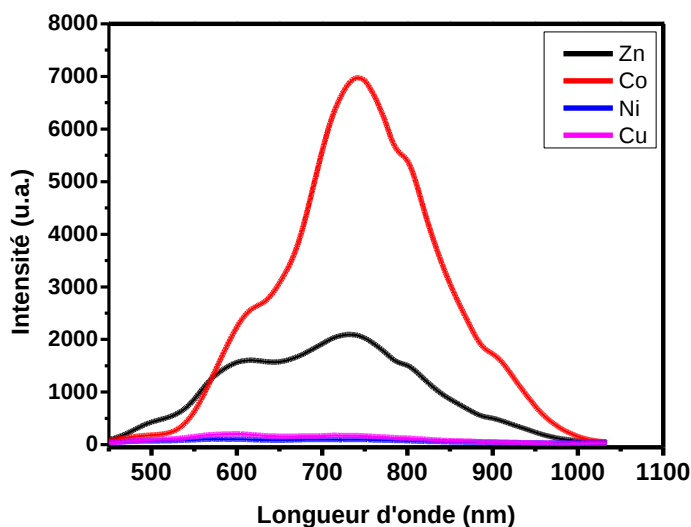


Figure 30 : Spectres comparatifs de l'intensité de fluorescence des différents polymères de Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

Sur La figure 29 ci-dessus, nous constatons une variation de l'intensité de fluorescence des différents polymères en fonction de l'ion métallique utilisé. Cette fluorescence suit donc l'ordre suivante : **Co(II) > Zn(II) > Cu(II) > Ni(II)** montrant ainsi que la photoluminescence des polymères de coordination dépend fortement de la nature électronique du métal central. Le tableau VII ci-dessous présente les $\lambda_{\max}$ d'émissions et les intensités de fluorescence de ses différents polymères.

Tableau VII : Comparaison des intensités de fluorescence des différents polymères de coordination synthétisés.

Composés	Emission $\lambda_{\max}$ (nm)	Intensité I_f (u.a)
CoL ₁ L ₂	742	7092
NiL ₁ L ₂	584	108
CuL ₁ L ₂	726	211
ZnL ₁ L ₂	732	2132

Ce résultat est en parfaite concordance avec les travaux de Damena et al (2022) qui ont également établi un classement de photoluminescence des différents complexes métalliques en fonction des longueurs d'onde d'émissions [55].

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A l'issue de ce travail de recherche consacré à la synthèse, caractérisation et à l'étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II) et de Zn(II) à partir de l'acide 1H-pyrazole-4-carboxylique et de la 2-apy, nous pouvons dire que les objectifs fixés ont été atteints.

Les polymères obtenus présentent des rendements compris entre 45 et 61 %, et des points de fusion supérieurs à 300°C, nettement différent de ceux des ligands de départ (282°C pour L₁ et 58°C pour L₂), confirmant ainsi la formation de nouveaux composés stables. Contrairement aux ligands libres qui sont solubles dans l'eau et le méthanol, les composés synthétisés se sont révélés totalement insolubles dans les solvants usuels, ce qui constitue un indice supplémentaire de leur nature polymérique.

Les spectres IR ont mis en évidence la coordination bidentée du ligand L₁ à travers les atomes N- et O-donneurs et la coordination monodentée de L₂ à travers l'atome N donneur. L'analyse quantitative indique que les réactions se sont déroulées dans les proportions 1 :2 :2 (M : L₁ : L₂). Les spectres UV-Visibles en réflectance diffuse des composés ont permis de justifier les colorations et géométries octaédriques pour les polymères de Co(II) et Ni(II), plan carré pour ceux du Cu(II) et tétraédriques pour ceux de Zn(II).

L'étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination synthétisés a permis de mettre en évidence leur caractère luminescent. Bien que tous ces matériaux présentent une émission de fluorescence, ils se distinguent par des comportements photoluminescents différents. En effet, la fluorescence des polymères de coordination se révèle globalement plus intense que celle des ligands de départ, ce qui peut être expliqué par la rigidité accrue de leur structure et à la diminution des voies de relaxation non radiatives. Parmi les complexes étudiés, les intensités de luminescence décroissent selon l'ordre : Co(II) > Zn(II) > Cu(II) > Ni(II). Ce résultat montre que le choix du centre métallique joue un rôle déterminant dans les propriétés photoluminescentes des polymères de coordination et ouvre des perspectives pour l'optimisation de matériaux fonctionnels à base de métaux de transition.

Dans l'optique d'améliorer le présent travail, nous envisageons de :

- Effectuer l'analyse micro-élémentaire des polymères afin de déterminer leur pureté et leur composition chimique globale.

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés photoluminescentes des polymères de coordination de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) carboxylate avec la 2-aminopyridine.

- Faire la diffraction aux rayons X sur monocristal pour déterminer la structure exacte des différents polymères de coordination.
- Faire l'analyse thermogravimétrique pour étudier la stabilité thermique des polymères de coordination synthétisés.
- Réaliser des études photoluminescentes à différentes températures afin de mieux comprendre l'effet de la température sur l'intensité et le mécanisme d'émission des polymères de coordination.

REFERENCES

- [1] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J., (2003), Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **423**(6941), 705-714.
- [2] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.I., (2004), Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, **43** (18), 2334-2375.
- [3] Mbani A.L.O., Yufanyi D.M., Tabong C.D., Yuoh A.C.B., Paboudam A.G., Ondoh A.M., (2022), Synthesis, crystal structure, DFT studies and Hirshfeld surface analysis of Manganese (II) and Cadmium (II) coordination polymers of 2-aminopyridine and dicyanamide, *Journal of Molecular Structure*, **1261**, 132956.
- [4] Yue Q., Gao E.Q., (2019), Azide and carboxylate as simultaneous coupler for magnetic coordination polymers, *Coordination Chemistry Reviews*, **382**, 1-31.
- [5] Pamei M., Puzari A., (2019), Luminescent transition metal–organic frameworks: An emerging sensor for detecting biologically essential metal ions, *Nano-Structures, Nano-Objects*, **19**, 100364.
- [6] Wang Y., Wen R.M., Su Y.H., Wang J.R., Gong S.M., Zhou R.S., Song J.F., (2022), A new zinc-based coordination polymer with blue light emission: synthesis, crystal structure and multifunctional fluorescence sensing properties. *Journal of Molecular Structure*, **1264**, 133154.
- [7] Cheng M., Wang Q., Bao J., Wu Y., Sun L., Yang B., Liu, Q., (2017), Synthesis and structural diversity of d 10 metal coordination polymers constructed from new semi-rigid bis (3-methyl-1 H-pyrazole-4-carboxylic acid) alkane ligands, *New Journal of Chemistry*, **41** (12), 5151-5160.
- [8] Zhang X., Zhou C., Wen Q., Chen J., Song J., Liu H., (2023), Synthesis, crystal structures and magnetic properties of Pyrazole-Carboxylic acid complexes, *Journal of Chemical Research*, **47** (3), 17475198231183323.
- [9] Wenger O.S, (2018), Photoactive complexes with earth-abundant metals, *Journal of the American Chemical Society*, **140**(42), 13522-13533.
- [10] Yufanyi D.M., Yuoh A.C.B., Agwara M.O., Conde M.A., Jagan R., Oben E.K. (2015), Synthesis, Crystal Structure, and Antimicrobial Properties of a Novel 1-D Cobalt Coordination Polymer with Dicyanamide and 2-Aminopyridine, *International Journal of Inorganic Chemistry*, **2015** (1), 106838.

- [11] Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D., Yakunenko A., Potapov A., (2020), Coordination polymers based on highly emissive ligands: Synthesis and functional properties, *Materials*, **13**(12), 2699.
- [12] Werner A., Miolati A., (1893), Beitrage zur Konstitution anorganischer Verbindungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **12**(1), 35-55.
- [13] Moulton B., Zaworotko M.J., (2001), From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids, *Chemical reviews*, **101** (6), 1629-1658.
- [14] Robson R., Hoskins B.F., (1989), Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *Journal of the American Chemical Society*, **111** (15), 5962-5964.
- [15] Robson R., (2000), A net-based approach to coordination polymers, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (21), 3735-3744.
- [16] Yaghi O.M., Li G., Li H., (1995), Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, *Nature*, **378** (6558), 703-706.
- [17] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J., (2003), Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **423**(6941), 705-714.
- [18] Gong H., Yue M., Xue F., Zhang S., Ma M., Mu X., Ma R., (2025), Recent progress in advanced conjugated coordination polymers for rechargeable batteries, *Advanced Functional Materials*, **35**(1), 2411854.
- [19] Hossain M.S., Zakaria C.M., Zahan M.K., (2017), Synthesis and characterization with antimicrobial activity studies on some transition metal complexes of N, O donor novel schiff base ligand, *Journal of Scientific Research*, **9** (2), 209-218.
- [20] Zhang Y., Guo Z., (2023), Transition metal compounds: From properties, applications to wettability regulation, *Advances in Colloid and Interface Science*, **321**, 103027.
- [21] Singh K., Raparia S., (2018), Fluorescence properties of some transition metal complexes of Schiff bases-A review, *J.Anal. Pharm. Res*, **7**, 500-502.
- [22] Yam V.W.W., Kwok W.K., (2024), Photophysical properties of copper (I), zinc (II) and nickel (II) complexes, *In Advances in Inorganic Chemistry, Academic Press*, **83**, 1-31.
- [23] Diana R., Panunzi B., (2020), The role of zinc (II) ion in fluorescence tuning of tridentate pincers: A review, *Molecules*, **25** (21), 4984.

- [24] Petriček S., (2011), Octahedral and Tetrahedral Cobalt (II) Sites in Cobalt Chloride Complexes with Polyethers, *Croatica Chemica Acta*, **84** (4), 515-520.
- [25] Blackman A.G., (2006), Cobalt: inorganic coordination chemistry, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 1-25.
- [26] Sanz-Ortiz M.N., Rodríguez F., (2009), Photoluminescence properties of Jahn–Teller transition-metal ions, *The Journal of chemical physics*, **131**(12), 124512.
- [27] Mansab S., Rafique U., Akhtar M.J., (2018), Synthesis of a cobalt-based photoluminescent coordination complex to study quenching mechanisms of nitro compounds, *Journal of Coordination Chemistry*, **71** (15), 2358-2372.
- [28] Kitzmann W.R., Moll J., Heinze K., (2022), Spin-flip luminescence, *Photochemical Photobiological Sciences*, **21**(7), 1309-1331.
- [29] Wada Y., Sunad Y., (2024), Spotlight on Zinc: Exploring the Visible Light Responsiveness of Zinc Complexes, *ChemPlusChem*, **89**(10), 202400306.
- [30] Jiang Z., Zheng H.Q., Guan L., Yang Y., Cui Y., Qian G., (2022), Enhanced luminescence in multivariate metal–organic frameworks through an isolated-ligand strategy, *Journal of Materials Chemistry C*, **10** (29), 10473-10479.
- [31] Benesperi I., Singh R., Freitag M., (2020), Copper coordination complexes for energy-relevant applications, *Energies*, **13**(9), 2198.
- [32] Zhao Z., He X., Zhao Y., Shao M., Zhu S., (2009), Coordination polymer based on Cu (ii), Co (ii) and 4, 4'-bipyridine-2, 6, 2', 6'-tetracarboxylate: synthesis, structure and adsorption properties, *Dalton Transactions*, **200444** (15), 2802-2811.
- [33] Wenger O.S., (2018). Photoactive complexes with earth-abundant metals, *Journal of the American Chemical Society*, **140**(42), 13522-13533.
- [34] Sunada Y., Wada Y., (2024), Spotlight on Zinc: Exploring the Visible Light Responsiveness of Zinc Complexes, *ChemPlusChem*, **89**(10), 202400306.
- [35] Vasile S., Gina M., Badea M., Olar, R., (2023), Zinc (II) carboxylate coordination polymers with versatile applications, *Molecules*, **28** (3), 1132.
- [36] Wada Y., Maruchi T., Ishii R., Sunada Y., (2023), Visible Light Responsive Dinuclear Zinc Complex Consisting of Proximally Arranged Two d10-Zinc Centers, *Angewandte Chemie International Edition*, **62**(50), e202310571.

- [37] Zhang S.Q., Jiang F.L., Shan X.C., Hong M.C., (2012), Two dual-emissive Zn (II) coordination polymers with tunable photoluminescence properties, *CrystEngComm*, **14**(20), 6394-6396.
- [38] Fleischauer P.D., Fleischauer P., (1970), Photoluminescence of transition metal coordination compounds, *Chemical Reviews*, **70** (2), 199-230.
- [39] Shahzadi S., Jabeen S., Kanwal N., Rafique U., Khan A.N., (2008), Coordination chemistry of the transition metal carboxylates synthesized from the ligands containing peptide linkage, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **34**, 38-43.
- [40] Dojer B., Pevec A., Jagodič M., Kristl M., Drofenik M., (2011), Three new cobalt (II) carboxylates with 2-, 3-and 4-aminopyridine: syntheses, structures and magnetic properties, *Inorganica Chimica Acta*, **383**, 98-104.
- [41] Islam M.B., Islam M. I., Nath N., Sharma R., (2023)., Recent advances in pyridine scaffold: Focus on chemistry, synthesis, and antibacterial activities, *BioMed research international*, **2023**(1), 9967591.
- [42] Danopoulos A.A., Simler T., Braunstein P., (2019), N-heterocyclic carbene complexes of copper, nickel, and cobalt, *Chemical reviews*, **119**(6), 3730-3961.
- [43] Xia S.B., Shen X., Cheng F.X., Sun C.K., Liu J.J., (2018), A photochromic zinc-based coordination polymer for a Li-ion battery anode with high capacity and stable cycling stability, *Dalton Transactions*, **47**(37), 13222-13228.
- [44] Marimuthu M., Arumugam S.S., Sabarinathan D., Chen Q., (2021), Metal organic framework-based fluorescence sensor for detection of antibiotics, *Trends in Food Science, Technology*, **116**, 1002-1028.
- [45] Mailman A., Puttreddy R., Lahtinen M., Svahn N., Rissanen K., (2020), Hydrogen and Halogen Bond Mediated Coordination Polymers of Chloro-Substituted Pyrazin-2-Amine Copper (I) Bromide Complexes, *Chemistry*, **2** (3), 700-713.
- [46] García-Valdivia, Cepeda J., Belén F., Medina-O'Donnell M., Oyarzabal I., Parra J., (2020), 5-Aminopyridine-2-carboxylic acid as appropriate ligand for constructing coordination polymers with luminescence, slow magnetic relaxation and anti-cancer properties, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **207**, 111051.

- [47] Liu Z., Fang J.J., Wang Z.Y., Xie Y.P., Lu X., (2024), Structural diversity of copper (i) alkynyl cluster-based coordination polymers utilizing bifunctional pyridine carboxylic acid ligands, *Nanoscale*, **16** (38), 17817-17824.
- [48] Kiteto M., Vidiya B., Mecha C.A., Mrosso R., Chollom M.N., (2024), Advances in metal–organic frameworks as adsorbents, photocatalysts and membranes: a new frontier in water purification, *Discover Water*, **4** (1), 54.
- [49] Jin L.N., Liu Q., Sun W.Y., (2014), An introduction to synthesis and application of nanoscale metal–carboxylate coordination polymers, *CrystEngComm*, **16**(19), 3816-3828.
- [50] Piard J., (2013). Détermination de la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité d'une coumarine par la méthode de Lippert-Mataga. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, **107**(957), 947-956.
- [51] Heine J., Müller-Buschbaum K., (2013), Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **42** (24), 9232-9242.
- [52] Garcia-Valdivia, Echenique-Errandonea E., Estitxu R.R., Delgado-Lopez J.M., Rojas S., (2021), Photoluminescent Coordination Polymers Based on Group 12 Metals and 1 H-Indazole-6-Carboxylic Acid, *Inorganics*, **9**(3), 20.
- [53] Gilliland G.D., (1997), Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **18**(3-6), 99-399.
- [54] Šípoš R., Šima J., (2020), JABLONSKI DIAGRAM REVISITED, *Revista cubana de física*, **37** (2) 125.
- [55] Damena T., Alem M.B., Zeleke D., Desalegn T., Eswaramoorthy R., Demissie T.B., (2022), Synthesis, characterization, and biological activities of zinc (II), copper (II) and nickel (II) complexes of an aminoquinoline derivative, *Frontiers in Chemistry*, **10**, 1053532.
- [56] Feng G., Zhang G.Q., Ding, D., (2020), Design of superior phototheranostic agents guided by Jablonski diagrams, *Chemical Society Reviews*, **49**(22), 8179-8234.
- [57] Zhang J., Tao X., Wang S., Yue Y., Yin D., Zhang C., (2025), Microstructural Modulation of Isomorphic Luminescent Coordination Polymers to Achieve Sensing Effect Transformatio, *Inorganic Chemistry*, **64**(15), 7797-7805.

- [58] Li W., Liang Z., Wang P., Ma Q., (2024), The luminescent principle and sensing mechanism of metal-organic framework for bioanalysis and bioimaging, *Biosensors and Bioelectronics*, **249**, 116008.
- [59] Tan G., Jia R.Q., Wang L.Y., (2021), Highly pH-stable Ln-MOFs as sensitive and recyclable multifunctional materials: luminescent probe, tunable luminescent, and photocatalytic performance, *Crystal Growth Design*, **22** (1), 323-333.
- [60] Feng Z., Li D., Zhang M., Shao T., Shen Y., Tian X., Tian Y., (2019), Enhanced three-photon activity triggered by the AIE behaviour of a novel terpyridine-based Zn (ii) complex bearing a thiophene bridge, *Chemical Science*, **10**(30), 7228-7232.
- [61] Jeffery G., Bassett J., Mendham J., Denney R., (1989), Vogel's textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, 257-416.
- [62] Karagiari O., Bury W., Sarjeant A.A., Hupp J.T., Farha O.K., (2014), Synthesis and characterization of functionalized metal-organic frameworks, *Journal of Visualized Experiments: Jove*, **5**(91), 52094.
- [63] Terzyk A.P., Bieniek A., Bolibok P., Wiśniewski M., Ferrer P., da Silva I., Kowalczyk P., (2019), Stability of coordination polymers in water: State of the art and towards a methodology for nonporous materials, *Adsorption*, **25**(1), 1-11.
- [64] Joseyphus R.S., Nair M.S., (2008), Antibacterial and antifungal studies on some schiff base complexes of zinc (II), *Mycobiology*, **36**(2), 93-98.
- [65] Yenikaya C., Poyraz M., Sarı M., Demirci F., İlkimen H., Büyükgüngör O., (2009), Synthesis, characterization and biological evaluation of a novel Cu (II) complex with the mixed ligands 2, 6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminopyridine *Polyhedron*, **28**(16), 3526-3532.
- [66] Büyükkıdan N., Büyükkıdan B., Bülbül M., Kasımoğulları R., Mert, S., (2017), Synthesis, characterization and in vitro inhibition of metal complexes of pyrazole-based sulfonamide on human erythrocyte carbonic anhydrase isozymes I and II, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **32**(1), 208-213.
- [67] Mohammadnia E., Hadavifar M., Veisi H., (2019), Kinetics and thermodynamics of mercury adsorption onto thiolated graphene oxide nanoparticles, *Polyhedron*, **173**, 114139.
- [68] Decadt R., Van Hecke K., Depla D., Leus K., Weinberger D., Van Driessche I., Van Deun R., (2012), Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of carboxylate based rare-earth coordination polymers, *Inorganic chemistry*, **51**(21), 11623-11634.

- [69] Bala V., Sharma M., Tripathi S.K., Kumar R., (2014), Investigations of Al: CdS/PVA nanocomposites: A joint theoretical and experimental approach, *Materials Chemistry and Physics*, **146**(3), 523-530.
- [70] Kumar L.V., Nath G. R., (2019), Synthesis, characterization and biological studies of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) complexes of vanillin-4-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazone, *Journal of Chemical Sciences*, **131**(8), 76.
- [71] Mautner F.A., Jantscher P.V., Fischer R.C., Torvisco A., Reichmann K., Massoud S.S., (2021), Syntheses, structural characterization, and thermal behaviour of metal complexes with 3-aminopyridine as co-ligands, *Transition Metal Chemistry*, **46**(3), 191-200.
- [72] Rusu D., Stănilă A., Marian I.O., Marian C.O., Rusu M., Lucaciu R., (2009), Synthesis and characterization of some cobalt (II) complexes with amino acids having biological activities, *Rev. Chim*, **60**(9), 939-943.
- [73] Altürk S., Avcı D., Tamer Ö., Atalay Y., (2018), 1H-pyrazole-3-carboxylic acid: Experimental and computational study, *Journal of Molecular Structure*, **1164**, 28-36.
- [74] Jyoti K., Basuara A., Darbhanga B., (2024), X-ray crystallographic investigations of coordination modes in first-row transition metal complexes, *International Journal of Chemical Studies*, **12**(4), 127-132
- [75] Geary W.J., (1971), The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, **7**(1), 81-122.
- [76] Aazam E.S., Husseiny A.E., Al-Amri H.M., (2012), Synthesis and photoluminescent properties of a Schiff-base ligand and its mononuclear Zn (II), Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pd (II) metal complexes, *Arabian Journal of Chemistry*, **5**(1), 45-53.
- [77] Hung T.C., Godinez-Loyola Y., Steinbrecher M., Kiraly B., Khajetoorians A.A., Doltsinis N.L., Wegner D., (2024), Activating the fluorescence of a Ni (II) complex by energy transfer, *Journal of the American Chemical Society*, **146**(13), 8858-8864.

ANNEXES



Image 1 : Aspect physique des poudres des polymères synthétisés : a) CoL_1L_2 , b) NiL_1L_2 , c) CuL_1L_2 et d) ZnL_1L_2 .



Image 2 : Aspect physique des poudres cristallines du polymère de CoL_1L_2 synthétisé.

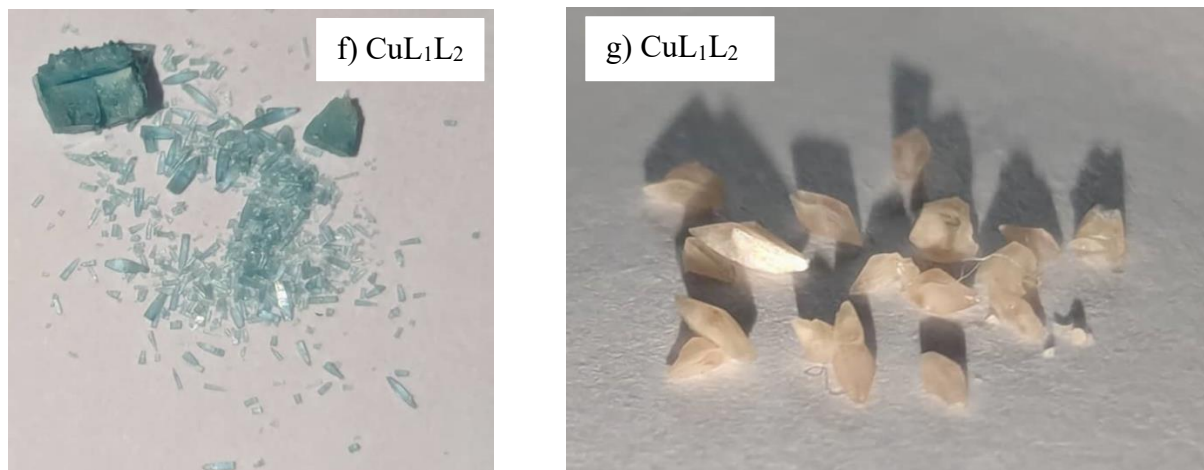


Image 3 : Aspect physique des variétés de cristaux des polymères de CuL_1L_2 synthétisés.

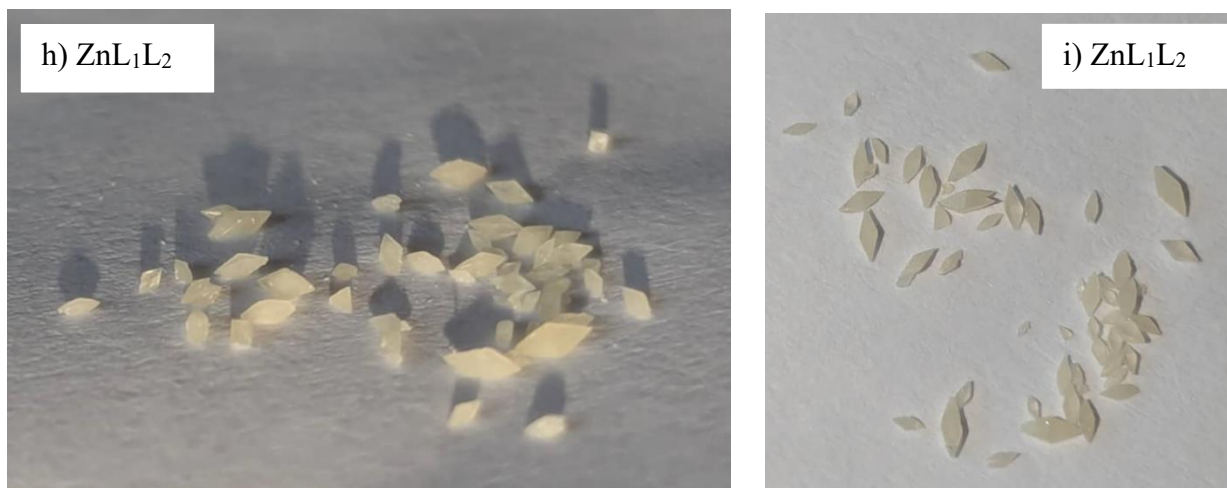


Image 4 : Aspect physique des cristaux des polymères de ZnL_1L_2 synthétisés : h) vue de profil, i) vue zénithale.