



HAL
open science

Matériaux photoluminescents multifonctionnels à base de clusters d'iodure de cuivre

Brendan Huitorel

► **To cite this version:**

Brendan Huitorel. Matériaux photoluminescents multifonctionnels à base de clusters d'iodure de cuivre. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT: 2017SACLX061 . tel-01668594

HAL Id: tel-01668594

<https://pastel.hal.science/tel-01668594>

Submitted on 20 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Matériaux photoluminescents multifonctionnels à base de clusters d'iodure de cuivre

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'École Polytechnique

École doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires,
fondements, applications et innovation (Interfaces)
Spécialité de doctorat: Chimie

Soutenue à Palaiseau, le 10 octobre 2017, par

Brendan Huitorel

Composition du Jury :

Olivier Maury Directeur de Recherche, ENS Lyon (Laboratoire de Chimie)	Président
Laurence Rozes Professeur, Université Paris 6 (LCMCP)	Rapporteuse
Rémi Métivier Chargé de Recherche, ENS Paris-Saclay (PPSM)	Rapporteur
Laurent Bouteiller Directeur de Recherche, Université Paris 6 (IPCM)	Examineur
Franck Camerel Chargé de Recherche, Université Rennes 1 (ISCR)	Examineur
Thierry Gacoin Directeur de Recherche, École Polytechnique (PMC)	Directeur de thèse
Sandrine Perruchas Chargé de Recherche, Université de Nantes (IMN)	Directrice de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury pour avoir évalué mon manuscrit et pour la discussion enrichissante lors de ma soutenance. Je remercie donc mes rapporteurs, Laurence Rozes et Rémi Métivier, le président de mon jury, Olivier Maury, ainsi que les examinateurs Laurent Bouteiller et Franck Camerel.

Je remercie mes directeurs de thèse, Thierry Gacoin, qui m'a tenu en haleine de longues semaines avant de décrocher le précieux financement sans lequel je n'aurais pas pu réaliser cette thèse, et Sandrine Perruchas, qui m'a encadré au quotidien et avec qui j'ai beaucoup appris sur la chimie inorganique et ces drôles de bêtes que sont les clusters d'iodure de cuivre. Merci également à Quentin Benito de m'avoir enseigné les bases sur les mécanismes de luminescence et la synthèse des clusters d'iodure de cuivre à mon arrivée au labo. Ta thèse sur le sujet est d'une grande qualité et m'a beaucoup aidé durant mes travaux.

Un grand merci au laboratoire PMC et à ses directeurs successifs, François Ozanam et Mathis Plapp, de m'avoir accueilli et offert un environnement scientifique et humain riche durant ses trois ans. Merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler et échanger sur des sujets scientifiques ou non, vous côtoyer au quotidien a été un vrai plaisir. Je ne pourrai pas citer tout le monde, je m'en excuse. Merci à ceux avec qui j'ai partagé le bureau pendant la majorité de ces trois ans, Daniel et Marcel entre ses voyages aux différents coins de la planète. Daniel, merci pour toutes les conversations si intéressantes que nous avons eues sur des sujets scientifiques mais aussi sur des expériences de vie. Merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler au laboratoire, Sandrine Perruchas, Quentin Benito, Isabelle Maurin, Sébastien Maron (et sa bonne humeur, ou juste son humeur selon les jours), Alain Louis-Joseph, Lucio Martinelli, Godefroy Leménager, Élodie Chaudan, Sylvain Chevalier, Sandrine Tusseau-Nenez, Rabei Mohamedi, Mélanie Poggi et j'en oublie certainement ... Un merci particulier à Hervé Henry pour les discussions sur la fracture, et toutes les autres bien moins formelles. Merci aussi à Robert Cortes pour son aide précieuse concernant le traitement et l'analyse des données EXAFS. Merci à tous les membres (et ex-membres) du groupe de chimie que je n'ai pas encore cité, Éric avec sa joie de vivre et ses plaisanteries (quasi-)continues qui mettent toujours de bonne humeur, Adeline ma « sœur de thèse », Anaël l'experte en bar à Paris, Anatole la footeux, Alexy le geek, Florent l'attaquant de pointe et aussi Mickaël, Letian, Jong, Yannis, Jeongmo. Merci à tous les doctorants, stagiaires et post-doc du labo que j'ai croisé pendant ces trois ans, Stefan, Bon-Min, Hongye, Maria, Barabara, Lucie, Nicolas, Tim, Marine, Marco, Sacha, Yann, Min-Yeong, Anne, Wiebke, Ivan, tout ceux du groupe de chimie précédemment cités et ceux que j'oublie ... L'ambiance entre les « non-permanents » a toujours été super et j'espère qu'elle le restera encore longtemps. Merci également au personnel administratif, Florence, Élodie, Nihel, Mélanie et Anne-Marie, pour m'avoir rendu la vie plus facile au laboratoire grâce à votre efficacité dans toutes les tâches administratives. Merci également aux membres de l'équipe de foot PMC avec qui les succès ont été divers selon les années, merci aussi à la demi-équipe de l'ENSTA (mais maxi résultats !) avec qui nous nous sommes hissés en finale du prestigieux tournoi annuel X'Doc et merci à tous les footeux du CSX pour les matches du mardi et du jeudi qui ont été une vraie soupe pour éliminer la pression.

Merci à tous mes collaborateurs sans qui ce travail ne serait rien. Merci au LCM et notamment à Greg Nocton, Sophie Boursier pour la spectroscopie de masse et Marie Cordier pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Marie, je t'adresse particulièrement un grand, grand, grand merci pour toutes les structures que tu m'as résolues. Je t'ai donné pas mal de travail mais j'ai toujours pu compter sur ton temps et ton expertise. J'en profite pour remercier Arnaud et Matthieu du LCM ainsi que Lucile du LSO pour la co-organisation des Journées des Jeunes Chercheurs. Merci à Alain Garcia

et Alexandre Fargues de l'ICMCB pour la spectroscopie optique à basse température. Merci à Charlotte Martineau et Nicolas Folliet de l'ILV pour la RMN du solide. Merci à Franck Camerel de l'ISCR pour la collaboration sur les cristaux liquides, merci Franck de m'avoir accueilli dans ton laboratoire. Merci également à Samia Kahlal et Jean-Yves Saillard de l'ISCR pour les calculs DFT. Merci à Raquel Utrera Melero pour son travail de caractérisation sur des clusters d'iodure de cuivre pendant son stage de M2 à l'IMN, et bonne continuation sur le sujet ! Un grand merci à Laurent Bouteiller de m'avoir accueilli au LCP pour m'enseigner la synthèse des polymères, merci aussi pour les discussions et les remarques toujours extrêmement intéressantes et justes qui ont permis de faire avancer rapidement le projet sur les polymères dopés. Merci beaucoup à Thomas Coustham de m'avoir apporté son aide pour les synthèses et caractérisations de polymères au LCP, et encore désolé pour cet incident avec les acrylates ... Merci beaucoup à Costantino Creton avec qui j'ai eu l'impression de redécouvrir le monde à chaque explication sur la mécanique des polymères ! Merci de m'avoir accueilli au laboratoire SIMM et merci à Pierre Millereau et Juliette Slooman de m'avoir aidé avec l'Instron pour les tests de tractions.

Merci à ma famille, mes parents, mon frère et à mes amis qui m'ont soutenu pendant ma thèse mais aussi pendant toutes mes études. Un immense merci à Jens-Peter, mon parrain, qui m'a donné l'envie de faire de la recherche et la force de tout donner et ne jamais abandonner dans mes études. Merci à ceux qui m'ont hébergé lors de certains de mes déplacements, Élodie lors de mes séjours rennais et ma tante Marie à Brest. Merci à mes amis havrais, notamment Clad et Gaëlle d'être venu à ma soutenance. Un immense merci à Thomas et Coraline qui ont toujours été là depuis que je suis en région parisienne. Thomas, tu es un ami rare et je te dois beaucoup, tu m'as toujours aidé et le hasard (peut être le destin) a fait qu'on a aussi pu travailler ensemble pendant ma thèse et là encore tu m'as épaulé et fait avancer. Enfin, merci Cassandre, merci à toi avec qui je partage ma vie, merci de m'avoir soutenu (et supporté !) pendant les moments de doutes et de stress lors de ces trois années.

Table des matières

Introduction Générale

Chapitre 1. Clusters d'iodure de cuivre.....	3
1.1. Les complexes de coordination d'iodure de cuivre	3
1.2. Thermochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre.....	5
1.3. Rigidochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre.....	7
1.4. Mécanochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre.....	8
1.5. Références	10
Chapitre 2. Systèmes mécano-chromiques luminescents.....	12
2.1. Composés organiques	12
2.1.1. Composés moléculaires.....	12
2.1.2. Cristaux liquides.....	13
2.1.3. Polymères	14
2.2. Complexes de métaux de transition.....	16
2.3. Objectifs	17
2.4. Références	19
PARTIE A : Étude des propriétés de luminescence de clusters [Cu₄I₄]	
Chapitre 1A. Étude des propriétés de luminescence de clusters [Cu₄I₄] - établissement de relations structure-propriétés	27
1.1. Influence de la nature des ligands.....	27
1.1.1. Synthèse et structure des clusters	27
1.1.2. Spectroscopie d'absorption des clusters.....	30
1.1.3. Spectroscopie de luminescence des clusters.....	30
1.1.4. Diagrammes énergétiques des clusters.....	31
1.1.5. Discussion	33
1.1.6. Conclusion.....	34
1.2. Etude du polymorphisme du cluster [Cu ₄ I ₄ (PPh ₂ (CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ PPh ₂) ₂] (C-SiO)	34
1.2.1. Synthèse des clusters	34
1.2.2. Structure des clusters.....	35
1.2.3. Spectroscopie de luminescence des différents polymorphes.....	39
1.2.4. Corrélations structure/propriétés de luminescence	40
1.2.5. Conclusion.....	42
1.3. Mesures EXAFS.....	43
1.3.1. Principe de l'EXAFS.....	43
1.3.2. Traitement du signal EXAFS	45
1.3.3. Echantillons étudiés.....	46

1.3.4.	Influence du broyage sur le signal EXAFS	46
1.3.5.	Influence de la température sur le signal EXAFS	49
1.3.6.	Discussion	52
1.3.7.	Conclusion.....	52
1.4.	Conclusion du chapitre 1A	53
1.5.	Références	54
Chapitre 2A. Nouveaux composés mécano-chromiques		55
2.1.	Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$	55
2.1.1.	Composés obtenus.....	55
2.1.2.	Caractérisations avant et après broyage	58
2.1.2.1.	Propriétés de luminescence.....	58
2.1.2.2.	DRX sur poudre.....	61
2.1.2.3.	RMN du solide.....	62
2.1.3.	Discussion	63
2.1.4.	Conclusion.....	64
2.2.	Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH})_4]$	65
2.2.1.	Composés obtenus.....	65
2.2.2.	Caractérisations avant et après broyage	67
2.2.2.1.	Propriétés de luminescence.....	67
2.2.2.2.	DRX sur poudre.....	68
2.2.3.	Discussion	69
2.2.4.	Conclusion.....	70
2.3.	Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$	70
2.3.1.	Composés obtenus.....	70
2.3.2.	Caractérisations avant et après broyage	71
2.3.2.1.	Propriétés de luminescence.....	71
2.3.2.2.	DRX sur poudre.....	72
2.3.2.3.	RMN solide.....	73
2.3.3.	Discussion	74
2.3.4.	Conclusion.....	74
2.4.	Conclusion du chapitre 2A	74
2.5.	Références	75
PARTIE B : Matériaux luminescents actifs		
Chapitre 1B. Métallomésogènes à base de clusters d'iodure de cuivre.....		79
1.1.	Généralités sur les cristaux liquides	79
1.2.	CUB-Cn et CUB-CBP	80
1.2.1.	Introduction	80
1.2.2.	Synthèse des différents composés	81

1.2.3.	Caractérisations thermiques et structurales	82
1.2.4.	Spectroscopie de luminescence	86
1.2.4.1.	Thermochromisme	86
1.2.4.2.	Mécanochromisme.....	90
1.2.5.	Conclusion.....	92
1.3.	Dopage de cristaux liquides.....	93
1.3.1.	Introduction	93
1.3.2.	Dopage par CUB-CBP	94
1.3.2.1.	Matrices utilisées	94
1.3.2.2.	Caractérisations thermiques.....	94
1.3.2.3.	Spectroscopie de luminescence	96
1.3.2.3.1.	CUB-CBP.....	96
1.3.2.3.2.	6OCB.....	97
1.3.2.3.3.	6OCB:CUB-CBP0,01.....	98
1.3.2.3.4.	6OCB:CUB-CBP0,1.....	99
1.3.2.4.	Discussion.....	101
1.3.2.5.	Conclusion	102
1.3.3.	Dopage par CUB-C12	102
1.3.3.1.	Matrices utilisées	102
1.3.3.2.	Caractérisations optiques	105
1.3.3.2.1.	6OCB:CUB-C120,1	105
1.3.3.2.2.	5CB.....	108
1.3.3.2.3.	5CB:CUB-C120,01	108
1.3.3.3.	Discussion.....	110
1.3.3.4.	Conclusion	111
1.3.4.	Conclusion sur les dopages	111
1.4.	Conclusion du chapitre 1B	112
1.5.	Références	113
Chapitre 2B. Polymères dopés par des clusters.....		116
2.1.	Polymères luminescents mécanochromiques	116
2.1.1.	Introduction et objectifs.....	116
2.1.2.	Choix du cluster et de la matrice polymère	117
2.1.3.	Premières formulations de polyuréthanes	117
2.1.4.	Intégrité du cluster greffé dans la matrice	119
2.1.4.1.	Observation en microscopie optique	119
2.1.4.2.	Spectroscopie d'absorption UV visible	120
2.1.4.3.	Spectroscopie de luminescence	121
2.1.4.4.	Spectroscopie RMN.....	121

2.1.5.	Formulations de polyuréthanes élastomères.....	122
2.1.6.	Luminescence d'un polymère dopé en traction.....	126
2.1.7.	Utilisation de doubles réseaux.....	127
2.1.7.1.	Introduction sur les doubles réseaux	127
2.1.7.2.	Formulations des doubles réseaux.....	128
2.1.7.3.	Spectroscopie de luminescence	131
2.1.7.4.	Tests de tractions	132
2.1.7.5.	Discussion.....	136
2.1.8.	Conclusion sur les polymères mécano-chromiques.....	137
2.2.	Films de polymères PU photoactifs.....	137
2.2.1.	Synthèse et dépôt.....	137
2.2.2.	Effet de la température	138
2.2.3.	Effet des solvants	138
2.2.4.	Discussion	139
2.2.5.	Conclusion.....	140
2.3.	Conclusion du chapitre 2B	140
2.4.	Références	141
	Conclusion générale	143
	Annexe A : Partie A Chapitre 1.....	148
A.1.	Influence de la nature des ligands.....	148
A.2.	Etude du polymorphisme du cluster [Cu ₄ I ₄ (PPh ₂ (CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ PPh ₂) ₂] (C-SiO).....	149
A.3.	Mesures EXAFS.....	150
	Annexe B : Partie A Chapitre 2.....	156
B.1.	Etude du cluster [Cu ₄ I ₄ (PPh ₃) ₄] (C-PPh ₃)	156
B.2.	Etude du cluster [Cu ₄ I ₄ (PPh ₂ -C ₆ H ₅ -CH ₂ OH) ₄] (C-BnOH).....	158
B.3.	Etude du cluster [Cu ₄ I ₄ (PPh ₂ -CH(CH ₃) ₂) ₄] (C-iPr).....	160
	Annexe C : Partie B Chapitre 1.....	160
	Annexe D : Partie B Chapitre 2.....	167
	Annexe E : Partie expérimentale.....	169
E.1.	Synthèse des ligands.....	169
E.2.	Synthèse des clusters	173
E.3.	Synthèse des matériaux	177
	Annexe F : Caractérisations	179

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Chapitre 1. Clusters d'iodure de cuivre

Les matériaux luminescents sont depuis environ un siècle d'un grand intérêt pour la recherche et les applications telles que l'éclairage, la détection et l'affichage.^[1] Parmi les premiers matériaux étudiés dans ce domaine, il y a les solides inorganiques qui peuvent être classés en deux principales catégories possédant chacune leur mécanisme propre.^[2,3] La première concerne les matériaux contenant des centres luminescents qui sont des ions uniques (par exemple Eu^{3+} dans $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) ou complexes (par exemple $[\text{WO}_4]^{2-}$ dans CaWO_4) pour lesquels des transitions entre niveaux d'énergie peuvent survenir (transition f-f, transition à transfert de charge, ...). La seconde regroupe les semi-conducteurs pour lesquels la luminescence est provoquée par la transition des électrons de la bande de conduction à la bande de valence. Ces solides inorganiques luminescents sont très répandus dans notre vie quotidienne comme par exemple dans les tubes fluorescents, les lasers, les écrans ou les diodes électroluminescentes (LEDs, *Light-Emitting Diodes*).

Lors de ces dernières décennies, les matériaux luminescents à base de complexes de métaux de transition ont été très largement étudiés en raison des nombreuses applications potentielles qu'ils offrent dans divers domaines comme l'éclairage, l'affichage, les lasers, les capteurs ou encore les marqueurs biologiques.^[4,5] Leurs propriétés optiques sont particulièrement intéressantes car de nombreux complexes présentent de la luminescence répartie dans tout le spectre du visible. Le développement de dispositifs comme les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs, *Organic Light-Emitting Diodes*) s'est largement appuyé sur l'étude de complexes de Ru(II), Pt(II), Pd(II) ou encore Ir(III). Cependant, le coût élevé de ces métaux et leur relative rareté en limite l'utilisation. Ce problème se pose également avec d'autres éléments utilisés pour la synthèse de complexes luminescents que sont les terres rares.^[5] Les complexes de métaux de transition d^{10} (Cu(I), Au(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II)) ont davantage attiré l'attention ces dernières années car ces éléments sont plus abondants et économiquement avantageux. Les complexes polynucléaires de cuivre ont notamment été identifiés comme étant particulièrement intéressants en tant qu'émetteur luminescent dans les OLEDs.^[6-8]

Parallèlement, les matériaux luminescents sensibles à des stimuli externes, c'est-à-dire dont les propriétés photo-physiques peuvent être modifiées par exemple par la température, la pression, la présence de petites molécules en phase vapeur ou liquide, le pH, un champ électrique ou magnétique, sont l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques dizaines d'années. En effet, ces composés possèdent un énorme potentiel applicatif comme capteurs, marqueurs biologiques ou mémoire moléculaire.^[9-11] Les complexes d'iodure de cuivre(I) ont notamment été rapportés comme fortement luminescents à l'état solide et sensibles à la température, la rigidité du milieu, aux contraintes mécaniques et à la présence de solvants.^[12-14] L'étude de ces composés présente donc un intérêt majeur dans la perspective de nombreuses applications technologiques.

1.1. Les complexes de coordination d'iodure de cuivre

Les complexes d'halogénures de cuivre(I) formulés $[\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $L = \text{ligand}$) présentent pour beaucoup d'entre eux des propriétés de luminescence à l'état solide. Les iodures sont davantage étudiés car leur luminescence est plus intense et leur stabilité chimique meilleure que les bromures ou les chlorures.^[14] Ces composés possèdent également une grande diversité structurale (Figure 1-1). Parmi tous ces complexes, notre intérêt se porte sur la forme nommée cubane. Celle-ci est constituée

d'un tétraèdre de cuivre imbriqué dans un tétraèdre d'iode formant un cube distordu dont les sommets sont occupés alternativement par les atomes de cuivre et d'iode de formule $[Cu_4I_4L_4]$ avec L un ligand organique (Figure 1-2). Dans cette structure, les ligands sont coordonnés aux atomes de cuivre via un de leur hétéroatome. Ce complexe peut être qualifié de cluster car il présente des liaisons métalliques entre les atomes de cuivre. Ces clusters d'iodure de cuivre cubanes sont luminescents à l'état solide et présentent une large bande d'émission pouvant aller du vert au rouge. Leur luminescence est extrêmement intéressante car elle est sensible à divers stimuli externes, la température étant le plus étudié.^[15-18]

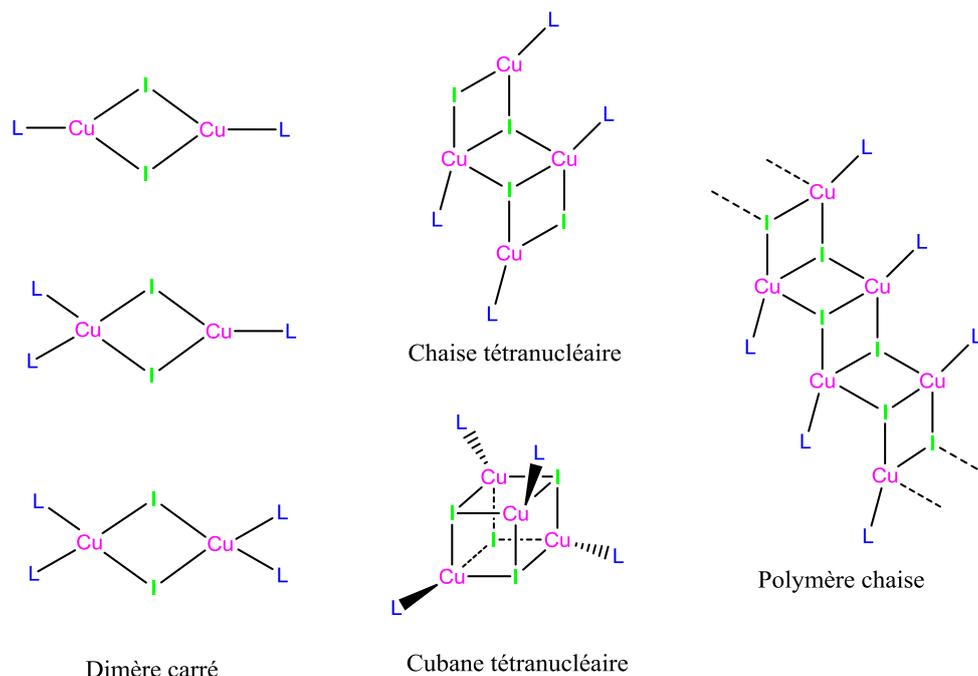


Figure 1-1 : Représentation schématique de structures observées pour des complexes d'iodure de cuivre.

Au laboratoire, le choix a été fait de s'intéresser aux ligands phosphines bien que les premiers cubanes ait été synthétisés avec des ligands amines.^[14,19] En effet, la liaison Cu-P est plus forte que la liaison Cu-N^[20] ce qui permet l'obtention de matériaux stables dans le temps alors que les ligands aminés donnent des clusters qui se dégradent en quelques semaines. Cet aspect est également important dans la perspective d'utilisation des clusters cubanes d'iodures de cuivre dans des dispositifs technologiques.

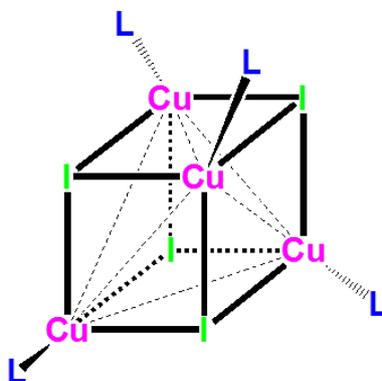


Figure 1-2 : Représentation schématique de la structure cubane des complexes d'iodure de cuivre. L est un ligand organique.

La particularité de ces clusters cubanes d'iodure de cuivre est que leur émission est très sensible à leur environnement. Ainsi, ces composés peuvent changer de couleur de luminescence en fonction de paramètres extérieurs. Ce chapitre présente trois de ces comportements que sont le thermochromisme, le rigidochromisme et le mécanochromisme de luminescence ainsi que leurs mécanismes.

1.2. Thermochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre

Le thermochromisme de luminescence, c'est-à-dire le changement de la couleur de luminescence avec la température des clusters cubanes d'iodure de cuivre a été rapporté dès les années 1970.^[15] Un mécanisme de ce phénomène a été proposé à la suite d'une étude théorique et expérimentale menée au laboratoire il y a plusieurs années.^[18] Le composé modèle choisi pour illustrer ce phénomène est le cluster cubane $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ dont le ligand est la triphénylphosphine. Ce composé, qui est une poudre cristalline blanche sous lumière ambiante, devient vert luminescent sous excitation UV (365 nm) à température ambiante. Lorsqu'il est plongé dans l'azote liquide (77K), sa luminescence devient violette (Figure 1-3 (c)). La luminescence verte initiale est retrouvée après réchauffement à température ambiante.

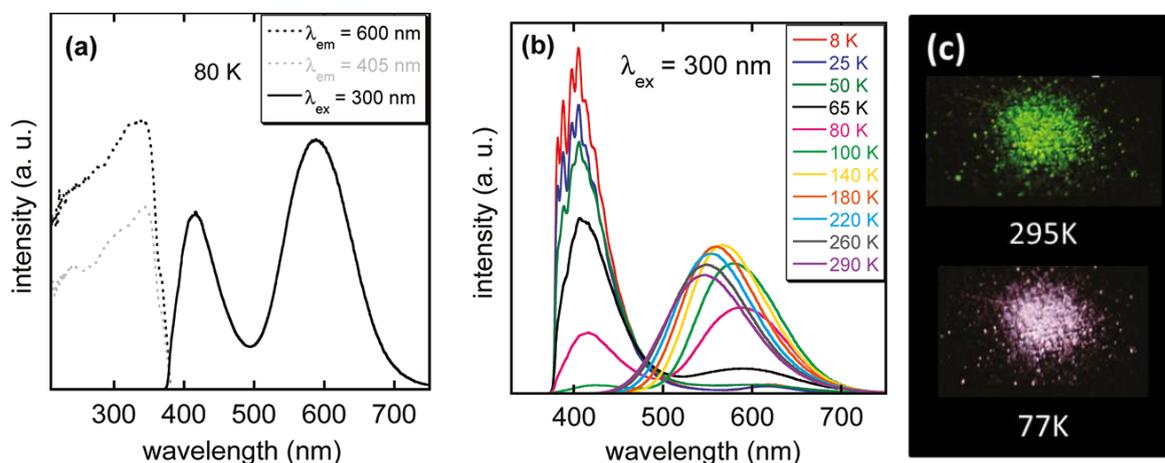


Figure 1-3 : (a) Spectres d'émissions (trait plein) et d'excitation (trait pointillés) de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ enregistrés à 80 K. (b) Spectres d'émissions de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ enregistrés entre 8 K et 290 K ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$). (c) Photo de poudre de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ sous excitation UV (365 nm) à 295 K et 77 K. Reproduit à partir de ^[18]

Les spectres d'émission en température montrent une large bande centrée à 545 nm à température ambiante responsable de cette couleur verte (Figure 1-3 (b)). Cette bande est nommée LE pour *Low Energy*. En dessous de 100K, une seconde bande d'émission apparaît à 415 nm. Cette bande, nommée HE pour *High Energy*, augmente en intensité lorsque la température diminue alors que l'intensité de la bande LE diminue simultanément. En dessous de 50K, la bande HE se divise en pics plus fins. Ces pics sont attribués à des bandes vibroniques. Après retour à température ambiante, la forme du spectre d'émission est exactement retrouvée ce qui montre que ce thermochromisme de luminescence est complètement réversible.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ calculé par DFT (*Density Functional Theory*) est présenté en figure 1-4. L'orbitale haute occupée ou HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) est composée majoritairement par des orbitales des atomes d'iode et de cuivre. Elle présente un caractère non liant Cu-Cu et liant Cu-I. L'orbitale basse vacante ou LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est composée d'un bloc d'orbitales π^* des groupes phényles et possède donc un fort caractère ligand. Le niveau immédiatement supérieur à ce bloc (LUMO + 24) présente un fort

caractère cuivre 4s/4p (80%) et un caractère iode plus faible. Cette orbitale possède un caractère liant Cu-Cu et anti-liant Cu-I. En accord avec les calculs DFT, les bandes d'émissions peuvent être attribuées comme suit. L'émission verte de la bande LE correspond à la transition LUMO + 24 → HOMO. D'après la nature des orbitales moléculaires impliquées dans cette transition, cette bande est une combinaison d'une transition à transfert de charge halogène-à-métal (XMCT) et d'une transition 3d→4s, 4p centrée sur le cuivre. Cette émission est nommée « Cluster Centered » (³CC) car elle est principalement basée sur le cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster et est indépendante de la nature des ligands. L'émission bleue à basse température de la bande HE correspond à une transition LUMO → HOMO donc à une transition à transfert de charge mixte iodure/cuivre-à-ligand (³XLCT/³MLCT).

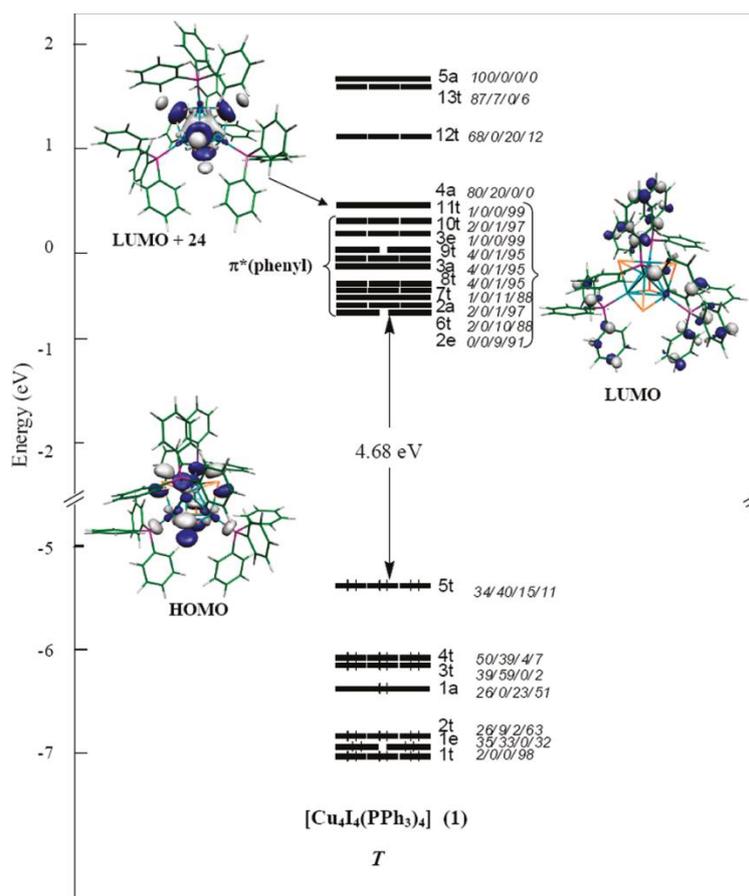


Figure 1-4 : Diagramme d'orbitales moléculaires de [Cu₄I₄(PPh₃)₄] dans l'état fondamental. La composition de chaque orbitale est donnée en % dans l'ordre suivant : Cu/I/P/phényle. Reproduit à partir de [18]

Le thermochromisme de luminescence provient des deux états excités distincts, ³CC et ³XLCT/³MLCT, dont le peuplement électronique varie avec la température. A basse température, seule l'état ³XLCT/³MLCT est peuplé donnant lieu à l'émission bleue de la bande HE. En augmentant la température, l'état ³CC est progressivement peuplé au détriment de l'état ³XLCT/³MLCT grâce à l'augmentation de l'énergie de vibration. Un modèle photo-physique simplifié de ce phénomène est présenté en figure 1-5.

Les spectres d'excitations des bandes HE et LE sont identiques et indiquent donc que c'est la même absorption qui en est responsable (Figure 1-3(a)). En effet, cette absorption est attribuée à un transfert de charge mixte iodure/cuivre-à-ligand ¹XLCT/¹MLCT qui se désexcite ensuite dans les états émissifs ³XLCT/³MLCT puis ³CC si la température le permet. Le décalage de Stokes observé entre les maxima

d'excitation et d'émission est plus grand pour la bande LE que pour la bande HE. Ceci est attribué à une stabilisation importante de l'état 3CC par rapport à l'état fondamental due à une forte relaxation géométrique liée à la redistribution électronique associée à la distorsion du cœur inorganique $[Cu_4I_4]$. Cette distorsion se traduit par une augmentation des distances Cu-I et une diminution importante des distances Cu-Cu par rapport à l'état fondamental car, comme expliqué précédemment, l'état 3CC présente un caractère Cu-Cu liant et Cu-I anti-liant.

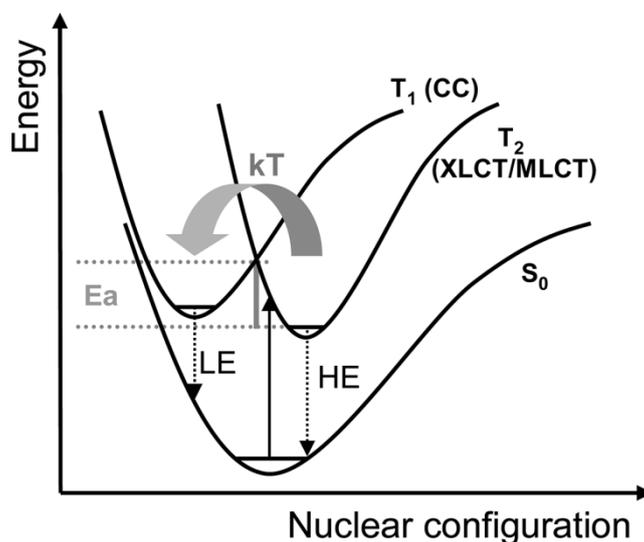


Figure 1-5 : Diagramme énergétique simplifié de $[Cu_4I_4L_4]$ avec L = ligand phosphine. Reproduit à partir de ^[18].

Un second type de thermochromisme est observé : la bande d'émission LE se décale vers le rouge quand la température diminue. Or la position du niveau émissif 3CC lié à cette bande dépend des distances Cu-Cu puisque ce niveau est Cu-Cu liant. Lorsque la température décroît, les distances Cu-Cu se raccourcissent, le caractère liant augmente, le niveau d'énergie est abaissé et ainsi la bande d'émission se décale vers les plus grandes longueurs d'onde.

1.3. Rigidochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre

Le rigidochromisme de luminescence est la propriété d'un matériau à émettre une lumière de couleur différente en fonction de la rigidité de son environnement. ^[21] La bande d'émission LE des clusters cubanes d'iodure de cuivre va par exemple se décaler vers le rouge par rapport à l'émission sous forme solide lorsque les clusters sont solubilisés dans un solvant. Si ce solvant est gelé, alors la luminescence liée à la bande LE des clusters va se décaler vers le bleu. Une étude menée au laboratoire il y a plusieurs années a montré que la couleur de la luminescence d'un cluster introduit dans une matrice polymère est modifiée en fonction de la température de transition vitreuse de cette matrice et donc de la rigidité de l'environnement. ^[22] Le matériau composite étudié a été synthétisé en incorporant un cluster cubane d'iodure de cuivre $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2)_2CH_3)_4]$ dans un mélange de monomères acryliques photo-polymérisables. La copolymérisation de deux monomères acryliques possédant des longueurs de chaînes différentes a permis d'obtenir une série de matrices polymères avec différentes valeurs de température de transition vitreuse et donc des environnements autour des clusters plus ou moins rigides. En effet, la longueur d'onde d'émission de ces matériaux se décale vers le rouge lorsque la température de transition vitreuse diminue, c'est-à-dire quand il devient plus flexible à température ambiante (Figure 1-6).

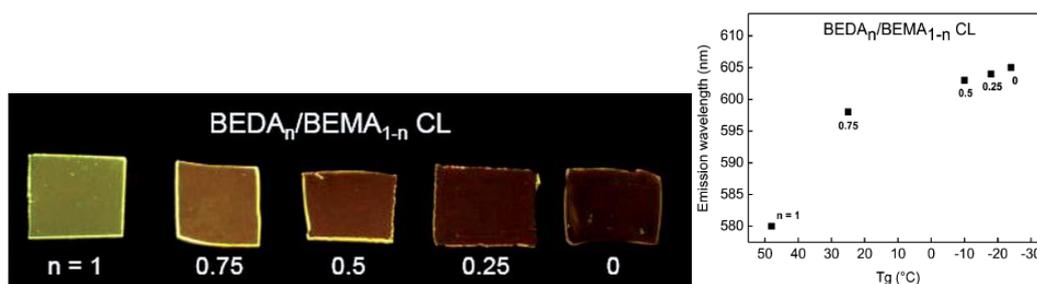


Figure 1-6 : Photos de films de copolymère de différentes compositions dopés par un cluster cubane d'iodure de cuivre (à gauche). Longueur d'onde d'émission du film composite en fonction de sa température de transition vitreuse. (à droite). Reproduit d'après [22]

Le mécanisme de ce phénomène repose sur la relaxation de l'état ³CC. Comme déjà mentionné, sous excitation et si la température le permet, l'état ³CC se peuple et subit une stabilisation importante par rapport à l'état fondamental qui est due à une forte relaxation géométrique liée à la redistribution électronique associée à la distorsion du cœur inorganique [Cu₄I₄] et qui se traduit par une modification des distances Cu-Cu et Cu-I. Plus la relaxation est forte, plus l'émission se décale vers le rouge. Or l'amplitude de cette distorsion va dépendre des contraintes liées au milieu et donc de la rigidité de l'environnement. Ainsi, moins le milieu est rigide, plus la distorsion de l'état ³CC est importante, plus le niveau émetteur se stabilise et donc plus la luminescence est décalée vers le rouge (Figure 1-7).

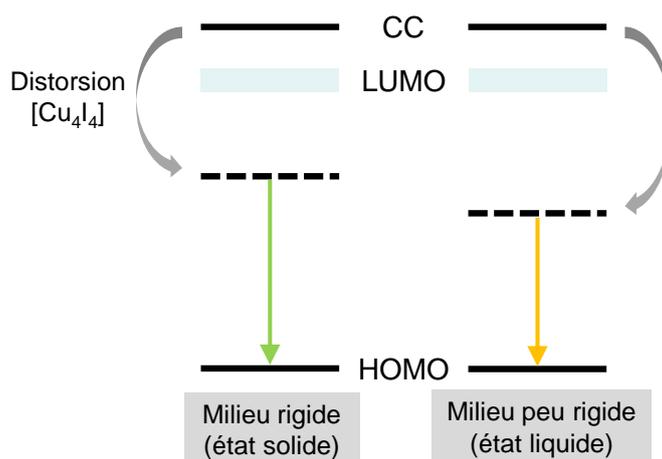


Figure 1-7 : Représentation schématique du phénomène de rigidochromisme de luminescence. Reproduit d'après [23]

1.4. Mécanochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre

Le terme « mécanochromisme de luminescence » définit un changement de couleur de luminescence provoqué mécaniquement. Bien que d'autres expressions soient également utilisées dans la littérature de façon similaire, [24] elles décrivent des phénomènes proches mais légèrement différents. Par exemple, « mécanofluorochromisme » est réservé à des composés fluorescents (et non phosphorescents) dont l'émission est modifiée par l'application d'un stimulus mécanique alors que « piézo-chromisme de luminescence » se réfère à des composés dont la luminescence est sensible spécifiquement à la pression. Nous préférons donc l'utilisation du terme « mécanochromisme de luminescence » plus général et convenant mieux à la description du comportement des clusters cubane d'iodure de cuivre. Certains clusters cubane d'iodure de cuivre présentent en effet du mécanochromisme de luminescence comme on peut s'en apercevoir sur la figure 1-8.

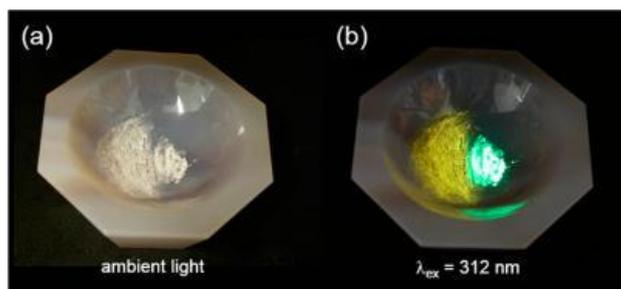


Figure 1-8 : (a) Photos d'une poudre cristalline de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}-(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$ broyée (à gauche) et intacte (à droite) à température ambiante et sous lumière ambiante. (b) Photo identique sous UV (312 nm). Reproduit d'après ^[25]

Le mécanochromisme de luminescence des clusters cubane d'iodure de cuivre s'illustre généralement par le changement d'une luminescence verte à une luminescence jaune lors du broyage du composé (Figure 1-8).^[17,25] Plusieurs études portant sur le mécanochromisme de luminescence des clusters cubanes d'iodure de cuivre ont déjà été menées au laboratoire. Des expériences de luminescence sous pression ont montré que l'augmentation de pression sur le cluster mécanochromique $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]$ provoque un décalage de sa longueur d'onde d'émission du vert au jaune ainsi qu'une diminution des distances Cu-Cu dans le cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster.^[26] La comparaison de deux polymorphes cristallins, un mécanochromique et un non mécanochromique, du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$ a également permis de corréliser les distances Cu-Cu dans le cœur inorganique du cluster à la couleur de luminescence.^[25] Les mesures effectuées ont montré que le composé mécanochromique possède des distances Cu-Cu longues et une luminescence verte alors que le composé non mécanochromique possède des distances Cu-Cu courtes et une luminescence jaune. L'émission obtenue après broyage du polymorphe mécanochromique est très proche de celle du polymorphe non mécanochromique du même cluster. De plus, les caractérisations chimiques de ces composés réalisées avant et après la sollicitation mécanique ont révélé que l'intégrité du cluster est préservée. Ceci laisse supposer que la structure du composé mécanochromique est modifiée lors du broyage pour se rapprocher de celle du non mécanochromique. L'exposition à des solvants ou un traitement thermique d'un composé broyé permet généralement sa recristallisation ce qui permet d'avoir un mécanochromisme réversible.

Le mécanisme proposé est donc une modification du cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster lors du broyage donnant lieu à un raccourcissement des distances Cu-Cu qui implique la stabilisation du niveau émetteur ^3CC par rapport à l'état fondamental et donc un décalage de la luminescence vers le rouge. Les différentes caractérisations effectuées sur le composé broyé montrent que la modification d'une fraction du composé suffit pour voir apparaître l'effet du broyage sur la luminescence et que le composé n'a donc pas à être transformé entièrement.

L'existence de clusters cubanes d'iodure de cuivre présentant du mécanochromisme de luminescence est dû à l'arrangement cristallin et plus particulièrement à la compétition entre les interactions inter et intra-clusters. En effet, ces composés cristallisent dans une structure moléculaire où les interactions entre ligands sont favorisées et la conformation du cubane est donc contrainte, l'obligeant à adopter de plus grandes distances Cu-Cu ou à relaxer moins facilement l'état ^3CC .

1.5. Références

- (1) Feldmann, C.; J?stel, T.; Ronda, C. R.; Schmidt, P. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (7), 511–516.
- (2) Blasse, G.; Bril, A. *Phil. Tech. Rev.* **1970**, *31* (10), 304–314.
- (3) Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Material*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1994.
- (4) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323–334.
- (5) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Chem. Commun.* **2008**, *0* (19), 2185.
- (6) Volz, D.; Zink, D. M.; Bockrocker, T.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Lemmer, U.; Bräse, S. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (17), 3414–3426.
- (7) Liu, Z.; Qiu, J.; Wei, F.; Wang, J.; Liu, X.; Helander, M. G.; Rodney, S.; Wang, Z.; Bian, Z.; Lu, Z.; Thompson, M. E.; Huang, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (7), 2368–2373.
- (8) Wei, F.; Qiu, J.; Liu, X.; Wang, J.; Wei, H.; Wang, Z.; Liu, Z.; Bian, Z.; Lu, Z.; Zhao, Y.; Huang, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (31), 6333–6341.
- (9) Beyer, M. K.; Clausen-Schaumann, H. *Chemical Reviews*. August 2005, pp 2921–2948.
- (10) Kim, E.; Park, S. B. *Chem. Asian J.* **2009**, *4* (11), 1646–1658.
- (11) Hirata, S.; Watanabe, T. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (20), 2725–2729.
- (12) Wenger, O. S. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3686–3733.
- (13) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (21), 3376.
- (14) Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. *Chem. Rev* **1999**, *99* (12), 3625–3647.
- (15) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1973**, *402* (1), 107–112.
- (16) Tard, C.; Perruchas, S.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Guillen, F.; Garcia, A.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (22), 7010–7016.
- (17) Perruchas, S.; Goff, X. F. L.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 10967–10969.
- (18) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (21), 10682–10692.
- (19) Peng, R.; Li, M.; Li, D. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (1–2), 1–18.
- (20) Alvarez Fernandez, A.; Kouwer, P. *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17* (5), 731.

- (21) Wrighton, M.; Morse, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (4), 998–1003.
- (22) Roppolo, I.; Celasco, E.; Sangermano, M.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (36), 5725.
- (23) Benito, Q. *Thèse* **2014**.
- (24) Sagara, Y.; Yamane, S.; Mitani, M.; Weder, C.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (6), 1073–1095.
- (25) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Fargues, A.; Garcia, A.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Kahlal, S.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (32), 11311–11320.
- (26) Benito, Q.; Baptiste, B.; Polian, A.; Delbes, L.; Martinelli, L.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (20), 9821–9825.

Chapitre 2. Systèmes mécano-chromiques luminescents

Le but de ce chapitre n'est pas de dresser un bilan exhaustif des systèmes mécano-chromiques luminescents rapportés dans la littérature mais de décrire quelques exemples significatifs pour définir les différents mécanismes et matériaux existants. Les composés organiques seront présentés en premier puis les complexes de métaux de transition en second. Le nombre de composés organiques présentant du mécano-chromisme de luminescence rapporté étant conséquent, trois catégories ont été définies : les composés moléculaires, les cristaux liquides et les polymères. Pour chaque catégorie de composés, les mécanismes généraux seront exposés appuyés par des exemples précis.

2.1. Composés organiques

2.1.1. Composés moléculaires

Les composés moléculaires présentant des propriétés de mécano-chromisme de luminescence possèdent généralement le même mécanisme. Lors du broyage, une transition a lieu depuis une phase ordonnée contenant des excimères vers une phase moins ordonnée dans laquelle les excimères sont séparés en molécules isolées. Ceci s'accompagne alors d'une modification de la luminescence initiale car les molécules sous forme isolées et sous forme d'excimères n'ont pas les mêmes propriétés de luminescence. On retrouve ce mécanisme chez les dérivés d'oligo(p-phénylène vinylène) (cyano-OPVs, Figure 2-1 (a)),^[1] des fluorophores hétéropolycycliques donneur-accepteur π -conjugués,^[2] des complexes de bore (Figure 2-1 (b)),^[3-5] des dérivés du pyrène (Figure 2-1 (c)),^[6,7] de l'anthracène,^[8] du pérylène (Figure 2-1 (d))^[9] ou encore des colorants à base de carbazole^[10,11] pour ne citer que ces exemples.

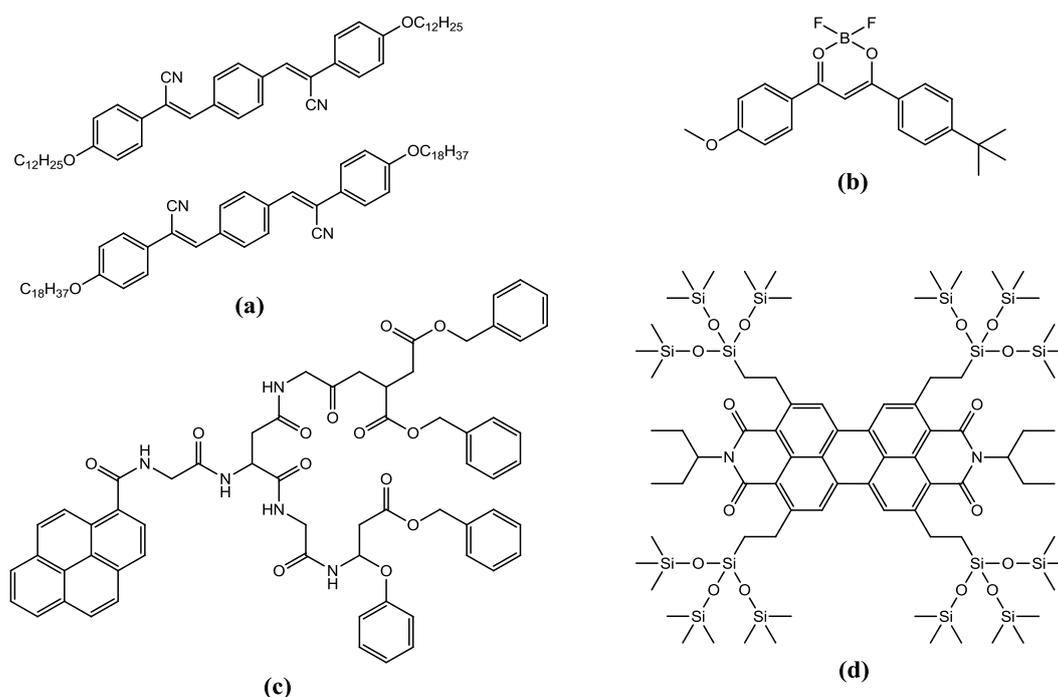


Figure 2-1 : Exemples de composés organiques ayant des propriétés de mécano-chromisme de luminescence à l'état solide cristallin.

Le problème des molécules organiques luminescentes est qu'elles possèdent généralement une émission faible à l'état solide. Ce phénomène est largement connu et est assez souvent associé à de l'extinction causée par agrégation (ou ACQ pour *Aggregation-Caused Quenching*).^[12] Cet effet est généralement rédhibitoire pour l'utilisation de ces molécules dans des dispositifs où il est préférable d'avoir un composant solide, ce qui peut être particulièrement gênant pour des applications comme les OLEDs. Les molécules luminescentes planes, par exemple les hydrocarbures aromatiques comme le pérylène et leurs dérivés, peuvent s'empiler par des fortes interactions π - π entre les cycles aromatiques ce qui provoque le plus souvent une extinction de la luminescence à cause de la création de dimères ou d'exciplex modifiant les niveaux d'énergie de la molécule de départ.^[13] Inversement, certaines molécules présentent un comportement totalement opposé. Ces molécules luminophores sont non-émisives en solution et le deviennent lorsqu'elles s'agrègent. Ce phénomène est appelé émission induite par agrégation (ou AIE pour *Aggregation -Induced Emission*).^[12-14] Le mécanisme de ce phénomène est lié au blocage des mouvements moléculaires lors de l'agrégation des molécules. Par exemple, l'hexaphénylsilole est une molécule présentant des « rotors moléculaires » formés par des phényles liés à un « stator » qu'est le silole, ces rotors permettent de dissiper de façon non-radiative l'énergie absorbée par cette molécule mais lorsque celle-ci se retrouve bloquée à l'état solide, une émission lumineuse apparaît. Certains de ces composés organiques aux propriétés AIE présentent également du mécanochromisme de luminescence comme par exemple des dérivés de cyano-stilbène.^[15,16] En effet, le broyage de ces composés sous forme cristalline permet de les amorphiser ce qui libère partiellement les rotors. Ceci a pour effet de diminuer l'intensité de luminescence à cause de la désexcitation non radiative provoquée par le mouvement des rotors. De plus, la libération des rotors permet à la molécule d'adopter une configuration moins contrainte que dans la maille cristalline, ce qui induit une stabilisation énergétique du niveau émetteur et un décalage vers le rouge de la luminescence. Dans certains cas, une recristallisation lente peut avoir lieu à température ambiante ou être accélérée par l'exposition à des solvants ou un traitement thermique ce qui donne lieu à un mécanochromisme réversible. Ce mécanisme de mécanochromisme implique l'existence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline de la molécule considérée.

Des co-cristaux de composés organiques présentent également du mécanochromisme de luminescence mais dont le mécanisme est complètement différent. Ces mélanges sont constitués de deux molécules différentes en proportion stœchiométrique, un luminophore et un « quencher » (une molécule pouvant éteindre la luminescence d'un émetteur).^[17] Dans ce cas, le mélange obtenu présente des complexes métastables dans lesquels se produisent un transfert d'énergie de l'émetteur au quencher. La luminescence du matériau à l'état initial est donc éteinte. Après broyage, les deux molécules ont tendance à se ségréger car c'est la forme thermodynamiquement la plus stable du mélange. Le transfert électronique d'une espèce chimique à l'autre est donc perturbé et la luminescence du luminophore apparaît. De plus, ce mécanochromisme est réversible par exposition du matériau broyé à des vapeurs de solvant. Ce mécanisme de mécanochromisme de luminescence est donc basé sur la modulation des transferts électroniques se produisant dans un matériau.

2.1.2. Cristaux liquides

Les propriétés « cristal-liquide » des composés organiques ont été exploitées pour le développement de matériaux présentant du mécanochromisme de luminescence. En effet, les cristaux-liquides possèdent à la fois des états fortement organisés et de grandes mobilités moléculaires. Les transitions de phases entre différentes mésophases peuvent induire des changements dynamiques des assemblages moléculaires ce qui peut se traduire par des modifications des propriétés photo-physiques de ces matériaux. Ainsi, des cristaux-liquides à base de dérivés de bithiophène (Figure 2-2 (a)),^[18]

d'anthracène (Figure 2-2 (b))^[19] et de pyrène (Figure 2-2 (c))^[20] subissent une modification de leurs propriétés de luminescence après une stimulation mécanique grâce à la transition d'une phase cubique vers une phase colonnaire. D'autres cristaux-liquides, à base de dérivé de naphthalène par exemple,^[21] possèdent également ces propriétés de mécanochromisme de luminescence causées par un mécanisme similaire de transition de phase. Des cristaux-liquides à base de complexes de métaux de transition, appelés métallomésogènes, présentent aussi ce comportement comme par exemple un complexe de platine(II)^[22] et un complexe d'Ir(III).^[23] L'utilisation de cristaux liquides est une stratégie intéressante pour la synthèse de composés mécanochromiques que nous avons mis en place dans le cas des clusters cubanes d'iodure de cuivre. L'étude de la fonctionnalisation de clusters cubanes d'iode de cuivre par des mésogènes et de leurs propriétés sera présentée dans le chapitre 1 de la partie 2.

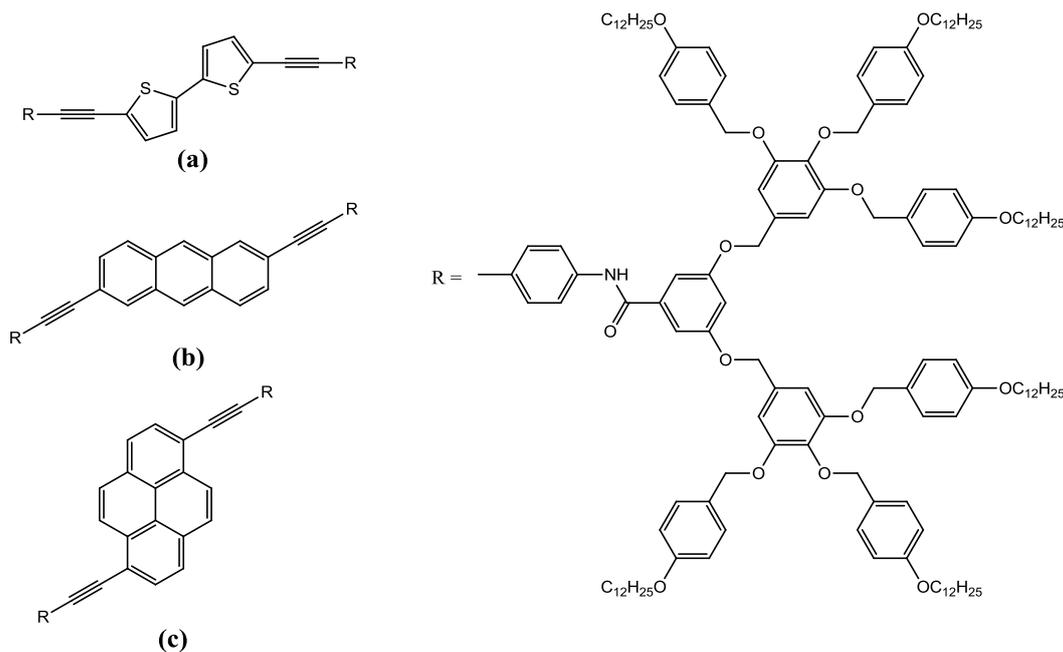


Figure 2-2 : Exemples de cristaux liquides organiques ayant des propriétés de mécanochromisme de luminescence.

2.1.3. Polymères

Des matériaux mécanochromiques ont été élaborés en dopant des matrices polymères par des fluorophores permettant ainsi des mesures de contrainte ou de déformation.^[24] Deux stratégies principales ont été utilisées. La première est de mélanger ces deux composants par des techniques à chaud où le polymère est fondu en présence du fluorophore. En utilisant des molécules présentant du mécanochromisme de luminescence, cette méthode permet de transférer cette propriété au matériau composite. Par exemple, Weder et *al.* ont montré en 2002 que l'incorporation de cyano-OPVs dans une matrice de polyéthylène basse densité permet d'obtenir des films dont la luminescence est modifiée lors de leur déformation plastique.^[25,26] Cette étude a ensuite été étendue à d'autres polymères comme des polyesters,^[27] des polyuréthanes^[28,29] et des polymères fluorés.^[29] Le mécanisme impliqué ici est la création de nano-agrégats des molécules fluorophores formant des dimères lors de la fabrication des polymères dopés qui se dissocient lors de la déformation du polymère. La luminescence du matériau passe donc de l'émission de dimères à l'émission de molécules isolées provoquant un changement de couleur de luminescence. Cette transformation peut être réversible ou irréversible selon les cas. Les fluorophores utilisés sont pour la plupart des molécules présentant du mécanochromisme de luminescence sous leur forme cristalline. On retrouve donc les cyano-OPVs (Figure 2-3 (a) et (b)) cités en exemple précédemment mais aussi les

carbazoles,^[30,31] les dérivés d'antracène,^[32-34] de naphthalène,^[35,36] de stilbène (Figure 2-3 (c)),^[37-40] de pérylène (Figure 2-3 (d)),^[41] de pyrène,^[42] ou encore des poly(-3-alkylthiophènes)^[43] et des poly[(m-phénylène éthylnylène)-alt-(p-phénylène éthylnylène)].^[44]

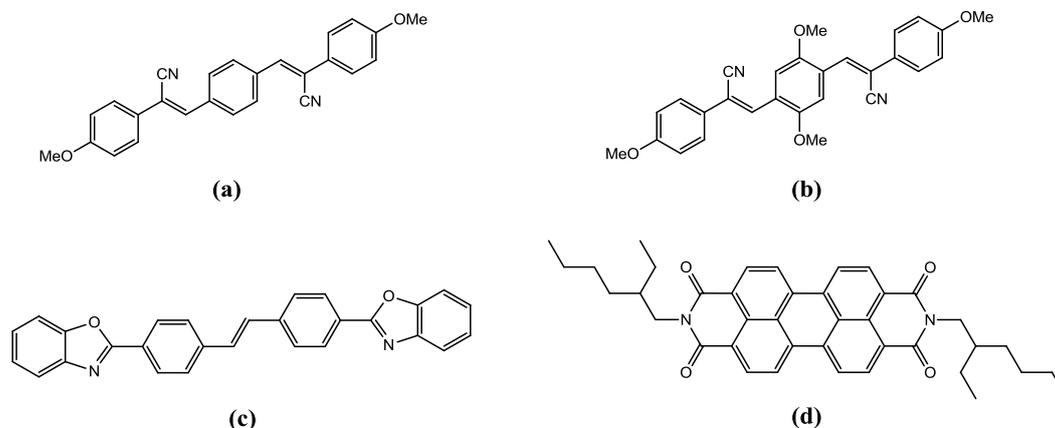


Figure 2-3 : Exemples de colorants organiques utilisés dans les polymères mécano-chromiques.

Une approche différente dans la conception de polymères présentant du mécano-chromisme de luminescence est la rupture de liaisons par l'application d'une force mécanique. Moore et Sottos et *al.* ont été les premiers à utiliser cette stratégie par le greffage covalent de groupements spiropyranes dans un polymère.^[45] Lors de l'allongement du matériau, le spiropyrane subit une réaction réversible d'ouverture de cycle le convertissant en sa forme mérocyanine (Figure 2-4 (a)).^[46] Cette réaction se traduit par l'apparition d'une couleur rouge intense et de l'augmentation de l'intensité de luminescence. Un film de polyuréthane contenant de la rhodamine greffée à la matrice a été également reporté comme présentant du mécano-chromisme de luminescence.^[47] L'application d'une force mécanique permet la conversion de la forme « twistée » émettant une lumière bleue de la rhodamine à sa forme zwitterionique plane émettant une lumière rougeâtre (Figure 2-4 (b)). Ce matériau est d'autant plus original qu'il présente aussi des propriétés de photochromisme, c'est-à-dire la modification de sa couleur, et de sa couleur de luminescence dans ce cas, avec l'exposition à de la lumière. En effet, la forme twistée de la rhodamine subit une photo-isomérisation lorsqu'elle est exposée à la lumière UV se transformant alors en sa forme plane. La couleur et l'émission du matériau s'en retrouvent donc modifiées.

Des polymères qualifiés de « mécanoluminescents », c'est-à-dire qui émettent de la lumière que lorsqu'ils subissent une contrainte mécanique, ont également été conçus selon cette stratégie par Sijbesma et *al.*^[48] Des groupements bis(adamantyl)-1,2-dioxétane ont été greffés dans une matrice polymère et émettent une lumière bleue intense lorsqu'une force est appliquée sur le matériau (Figure 2-4 (c)). Cette émission spontanée est due à la réaction d'ouverture de cycle du dioxéthane qui forme deux cétones dont une est excitée et émet un photon pour se relaxer. La couleur de l'émission peut même être ajustée du bleu au rouge en transférant l'énergie de la cétone à différents accepteurs. En effet, l'accepteur absorbe les photons bleus émis par la cétone et réémet des photons d'une nouvelle couleur.

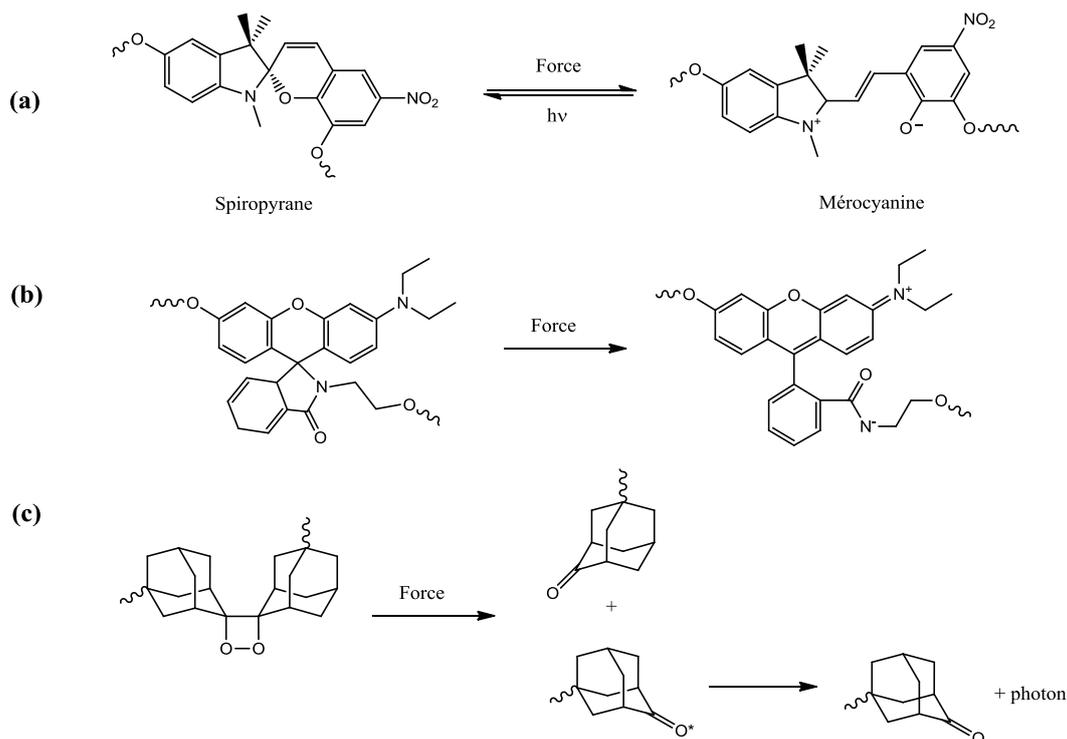


Figure 2-4 : Exemples de molécules organiques « mécano-actives » utilisées dans les polymères mécanochromiques ou mécanoluminescents.

2.2. Complexes de métaux de transition

Les complexes de métaux de transition présentant du mécanochromisme de luminescence sont apparus récemment comme des candidats intéressants pour le développement de matériaux actifs.^[24,49–55] Bien que leur nombre dans la littérature soit moins élevé que celui des composés organiques, des propriétés de luminescence plus riches sont attendues grâce à la présence à la fois des ions métalliques et des ligands organiques.

Deux complexes d'Au(I) synthétisés et décrits par Ito et *al.*^[56,57] (Figure 2-5 (a) et (b)) présentent un mécanisme particulier de mécanochromisme de luminescence. Une modification de la luminescence après broyage est constatée pour ces complexes mais un comportement plus surprenant est observé. Lorsqu'un impact est réalisé avec la pointe d'une aiguille à la surface d'un cristal d'un de ces composés, une tâche luminescente de couleur différente de celle du reste du cristal apparaît puis s'étend à tout le cristal en quelques heures. Cet effet est causé par une transformation structurale de monocristal à monocristal accompagnée d'un changement de luminescence. Cette transformation peut également être induite par le contact d'un germe cristallin de la phase obtenu après sollicitation mécanique. Ce phénomène a été appelé « dominos moléculaires » par les auteurs car une stimulation mécanique locale est capable de déclencher une transition de l'ensemble du cristal via une réaction en chaîne. Le changement de luminescence est associé à des interactions Au-Au différentes entre les deux phases cristallines avant et après sollicitation mécanique.

Du mécanochromisme de luminescence a été découvert pour des complexes Au(I),^[58–66] Ag(I),^[67,68] Pt(II),^[69–83] Ir(III),^[23,84–89] Zn(II),^[90–93] Cu(I),^[73,94–98] Al(III)^[99] et Be(II)^[100] (Figure 2-5 (b-f)) Dans la plupart des cas, l'application d'une contrainte mécanique à ces composés les fait transiter d'une phase initialement cristalline à une phase amorphe,^[14,101] comme dans le cas de nombreux composés organiques. De façon plus originale, la modification de la nucléarité du complexe,^[68] la création de

complexes de surface,^[85] l'apparition de défauts structuraux localisés^[58,80] ou encore le relargage de molécules,^[60,93] peuvent se produire. Ces modifications du matériau induites mécaniquement ont pour conséquence la modification de la structure moléculaire due à un changement des interactions intra- ou intermoléculaires au sein de cette structure comme les interactions π - π ou métal-métal, ce qui provoque un changement des propriétés de luminescence.^[14,101]

Certains complexes de métaux de transition présentent également des propriétés AIE et sont donc des candidats intéressants pour le développement de nouveaux matériaux présentant du mécanochromisme de luminescence au même titre que leurs homologues organiques. De tels complexes peuvent d'ailleurs être obtenus en utilisant des ligands possédant eux-mêmes des propriétés AIE.^[86,89,92]

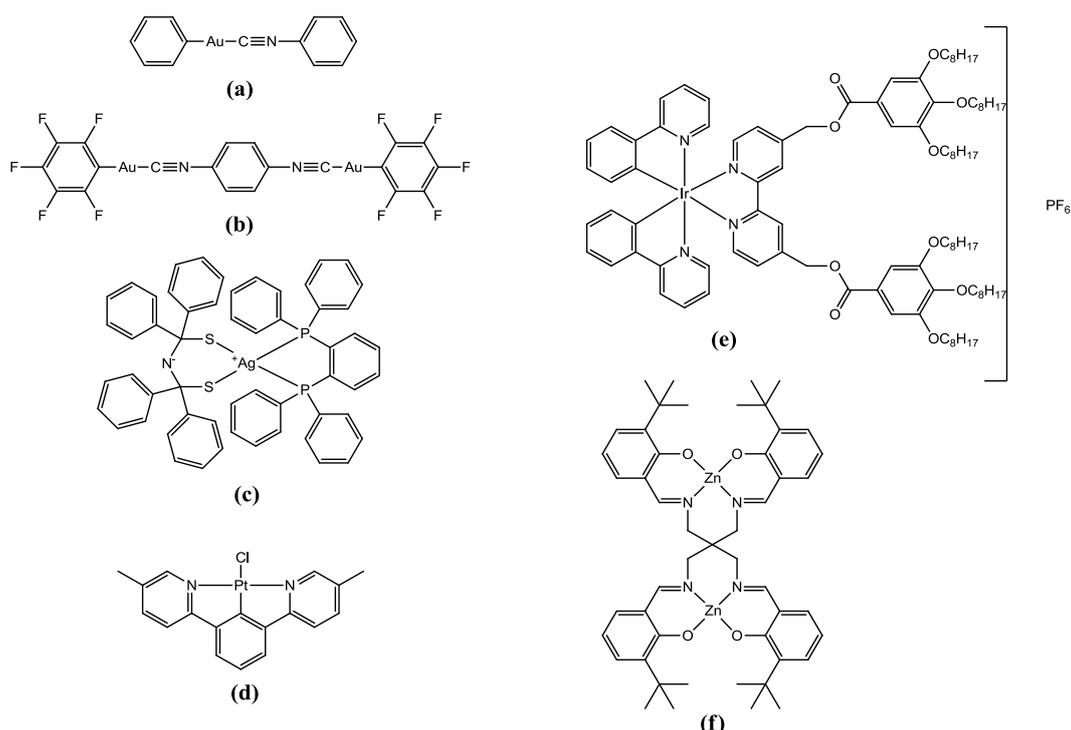


Figure 2-5 : Exemples de complexes de coordination ayant des propriétés de mécanochromisme de luminescence.

2.3.Objectifs

Les principaux mécanismes de mécanochromisme de luminescence connus des composés organiques ainsi que des complexes de métaux de transition ont été présentés dans ce chapitre et le plus fréquent d'entre eux est la transition d'une phase ordonnée à une phase amorphe modifiant les interactions inter- et/ou intra-moléculaires dans le matériau et conduisant à un changement de couleur de luminescence.

Des conditions nécessaires au développement des composés mécanochromiques luminescents ont été identifiées.^[14] Premièrement, les composés d'intérêt doivent être luminescents et former au moins deux états stables différents au niveau de leur assemblage moléculaire. Deuxièmement, l'arrangement ou la conformation des molécules doit être suffisamment différent entre ces deux états pour pouvoir donner lieu à des propriétés photo-physiques distinctes. Troisièmement, il doit être possible de modifier l'organisation moléculaire par l'application d'une force mécanique. Les composés AIE présentant une forte luminescence à l'état solide sont par exemple une stratégie pour le développement

de nouveaux composés présentant du mécano-chromisme de luminescence. De plus, l'amélioration des connaissances des relations structure-propriétés des matériaux présentant du mécano-chromisme de luminescence permet de déterminer des stratégies pour obtenir des composés aux propriétés photo-physiques souhaitées.

En comparaison d'autres systèmes mécano-chromiques, le mécanisme identifié pour les clusters cubanes d'iodure de cuivre est assez classique. En effet, la transformation d'une phase cristalline vers une phase amorphe est une caractéristique souvent présente.^[14,101] L'implication des interactions métal-métal dans le mécanisme du mécano-chromisme est également commun avec d'autres complexes de coordination comme certains à base d'or^[60,62,66] ou de platine.^[70-72,80-83] Dans la plupart des cas, les interactions métal-philées impliquent des complexes mononucléaires indépendants. Ceci peut être rapproché des molécules organiques mécano-chromiques pour lesquelles les interactions inter-moléculaires jouent un rôle plus important que les interactions intra-moléculaires. Les clusters cubanes d'iodure de cuivre sont dans ce cas différents puisque les modulations des interactions métal-métal sont intra-cluster.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des relations structure-propriétés des clusters cubane d'iodure de cuivre présentant du mécano-chromisme de luminescence afin d'améliorer la compréhension voire la prédiction de leurs propriétés photo-physiques. Pour cela, nous avons mené des études comparatives entre clusters coordonnés par des ligands de différentes natures ou entre polymorphes cristallins d'un même cluster. Des mesures EXAFS ont également été réalisées pour tenter d'observer des modifications structurales impliquées dans le mécanisme de mécano-chromisme. De nouveaux clusters cubane d'iodure de cuivre mécano-chromiques ont également été synthétisés et caractérisés. Par ailleurs, nous avons réalisé des matériaux composites en nous inspirant de certaines stratégies développées pour les molécules organiques dans le but de concevoir délibérément des matériaux aux propriétés photo-physiques désirées. Des clusters cubane d'iodure de cuivre aux propriétés cristal-liquide ont été synthétisés et étudiés ainsi que des polymères dopés par des clusters greffés de façon covalente dans une matrice organique.

2.4. Références

- (1) Kunzelman, J.; Kinami, M.; Crenshaw, B. R.; Protasiewicz, J. D.; Weder, C. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 119–122.
- (2) Ooyama, Y.; Harima, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8372–8380.
- (3) Nguyen, N. D.; Zhang, G.; Lu, J.; Sherman, A. E.; Fraser, C. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (23), 8409–8415.
- (4) Zhang, G.; Singer, J. P.; Kooi, S. E.; Evans, R. E.; Thomas, E. L.; Fraser, C. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (23), 8295–8299.
- (5) Zhang, G.; Lu, J.; Fraser, C. L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (23), 10747–10749.
- (6) Teng, M.; Jia, X.; Chen, X.; Ma, Z.; Wei, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (21), 6078–6080.
- (7) Teng, M. J.; Jia, X. R.; Chen, X. F.; Wei, Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (26), 6398–6401.
- (8) Zhang, Z.; Yao, D.; Zhou, T.; Zhang, H.; Wang, Y.; Fan, Y.; Zhang, H.; Wang, Y.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (27), 7782.
- (9) Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (25), 3350–3355.
- (10) Ooyama, Y.; Yamaguchi, N.; Inoue, S.; Nagano, T.; Miyazaki, E.; Fukuoka, H.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Ohshita, J.; Harima, Y. *Tetrahedron* **2012**, *68* (2), 529–533.
- (11) Ooyama, Y.; Oda, Y.; Hagiwara, Y.; Fukuoka, H.; Miyazaki, E.; Mizumo, T.; Ohshita, J. *Tetrahedron* **2013**, *69* (29), 5818–5822.
- (12) Chi, Z.; Zhang, X.; Xu, B.; Zhou, X.; Ma, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (10), 3878.
- (13) Hong, Y.; Lam, W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, No. 40, 5361–5388.
- (14) Sagara, Y.; Yamane, S.; Mitani, M.; Weder, C.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (6), 1073–1095.
- (15) Yoon, S. J.; Chung, J. W.; Gierschner, J.; Kim, K. S.; Choi, M. G.; Kim, D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (39), 13675–13683.
- (16) Yoon, S.-J.; Park, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (c), 8338–8346.
- (17) Luo, J.; Li, L. Y.; Song, Y.; Pei, J. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (38), 10515–10519.
- (18) Mitani, M.; Yamane, S.; Yoshio, M.; Funahashi, M.; Kato, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *594* (1), 112–121.
- (19) Sagara, Y.; Yamane, S.; Mutai, T.; Araki, K.; Kato, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (12), 1869–1875.

- (20) Sagara, Y.; Kato, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (28), 5175–5178.
- (21) Sagara, Y.; Kato, T. *Supramol. Chem.* **2011**, *23* (3–4), 310–314.
- (22) Kozhevnikov, V. N.; Donnio, B.; Bruce, D. W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (33), 6286–6289.
- (23) Szerb, E. I.; Talarico, A. M.; Aiello, I.; Crispini, A.; Godbert, N.; Pucci, D.; Pugliese, T.; Ghedini, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, No. 21, 3270–3277.
- (24) Roberts, D. R. T.; Holder, S. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (23), 8256.
- (25) Löwe, C.; Weder, C. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (22), 1625–1629.
- (26) Crenshaw, B. R.; Weder, C. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (25), 4717–4724.
- (27) Kinami, M.; Crenshaw, B. R.; Weder, C. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (4), 946–955.
- (28) Crenshaw, B. R.; Weder, C. *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 9581–9589.
- (29) Lott, J.; Weder, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (1), 28–34.
- (30) Ikawa, T.; Shiga, T.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66* (8), 1569–1573.
- (31) Spanggaard, H.; Jørgensen, M.; Almdal, K. *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1701–1705.
- (32) Jarry, J. P.; Monnerie, L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18* (9), 1879–1890.
- (33) Fajolle, R.; Tassin, J. .; Sergot, P.; Pambrun, C.; Monnerie, L. *Polymer (Guildf)*. **1983**, *24* (4), 379–382.
- (34) Bur, A. J.; Lowry, R. E.; Roth, S. C.; Thomas, C. L.; Wang, F. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3503–3510.
- (35) Yang, J.; Li, H.; Wang, G.; He, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (10), 2347–2351.
- (36) Yang, J.; Wang, G.; Li, H.; Chen, L.; He, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78* (11), 1869–1872.
- (37) Pucci, A.; Bertoldo, M.; Bronco, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (13), 1043–1048.
- (38) Pucci, A.; Cappelli, C.; Bronco, S.; Ruggeri, G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (7), 3127–3134.
- (39) Pucci, A.; Ruggeri, G.; Bronco, S.; Bertoldo, M.; Cappelli, C.; Ciardelli, F. *Prog. Org. Coatings* **2007**, *58* (2–3), 105–116.
- (40) Pucci, A.; Di Cuia, F.; Signori, F.; Ruggeri, G. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (8), 783–790.
- (41) Donati, F.; Pucci, A.; Cappelli, C.; Mennucci, B.; Ruggeri, G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (12), 3668–3679.

- (42) Rossi, N. A. A.; Duplock, E. J.; Meegan, J.; Roberts, D. R. T.; Murphy, J. J.; Patel, M.; Holder, S. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (41), 7674.
- (43) Shiga, T.; Ikawa, T.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67* (2), 259–266.
- (44) Pucci, A.; Biver, T.; Ruggeri, G.; Meza, L. I.; Pang, Y. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (25), 11198–11205.
- (45) Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremar, L. D.; Van Gough, D.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martínez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. *Nature* **2009**, *459* (7243), 68–72.
- (46) Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 148–184.
- (47) Wang, Z.; Ma, Z.; Wang, Y.; Xu, Z.; Luo, Y.; Wei, Y.; Jia, X. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (41), 6469–6474.
- (48) Chen, Y.; Spiering, A. J. H.; Karthikeyan, S.; Peters, G. W. M.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Nat. Chem.* **2012**, *4*.
- (49) Wang, X.; Zhang, H.; Yu, R.; Dong, L.; Peng, D.; Zhang, A.; Zhang, Y.; Liu, H.; Pan, C.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (14), 2324–2331.
- (50) Ariga, K.; Mori, T.; Hill, J. P. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (2), 158–176.
- (51) Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (8), 605–610.
- (52) Sage, I.; Bourhill, G. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (2), 231–245.
- (53) Balch, A. L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (15), 2641–2644.
- (54) Weder, C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (23), 8235.
- (55) Dal Molin, M.; Verolet, Q.; Soleimanpour, S.; Matile, S. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (16), 6012–6021.
- (56) Ito, H.; Muromoto, M.; Kurenuma, S.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Sato, H.; Seki, T. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (May), 2009.
- (57) Seki, T.; Sakurada, K.; Ito, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (49), 12828–12832.
- (58) Assefa, Z.; Omary, M. A.; McBurnett, B. G.; Mohamed, A. A.; Patterson, H. H.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (24), 6274–6280.
- (59) Grey, J. K.; Butler, I. S.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (20), 6503–6518.
- (60) Lee, Y. A.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (26), 7778–7779.
- (61) Schneider, J.; Lee, Y. A.; Pérez, J.; Brennessel, W. W.; Flaschenriem, C.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), 957–968.

- (62) Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10044–10045.
- (63) Osawa, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Hoshino, M.; Fukunaga, T.; Hashizume, D. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (40), 12114–12126.
- (64) Liang, J.; Hu, F.; Lv, X.; Chen, Z.; Chen, Z.; Yin, J.; Yu, G. A.; Liu, S. H. *Dye. Pigment.* **2012**, *95* (3), 485–490.
- (65) Kawaguchi, K.; Seki, T.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Ito, H.; Yagai, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (97), 11391.
- (66) Koshevoy, I. O.; Lin, C.-L.; Karttunen, A. J.; Haukka, M.; Shih, C.-W.; Chou, P.-T.; Tunik, S. P.; Pakkanen, T. A. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (19), 5533.
- (67) Tsukuda, T.; Kawase, M.; Dairiki, A.; Matsumoto, K.; Tsubomura, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (11), 1905–1907.
- (68) Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Bolte, M.; Garcia, Y. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (34), 8523–8526.
- (69) Abe, T.; Itakura, T.; Ikeda, N.; Shinozaki, K. *Dalt. Trans.* **2009**, *51* (4), 711–715.
- (70) Ni, J.; Zhang, X.; Qiu, N.; Wu, Y.; Zhang, L.; Zhang, J.; Chen, Z. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (li), 9090–9096.
- (71) Ni, J.; Zhang, X.; Wu, Y. H.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (4), 1171–1183.
- (72) Zhang, X.; Wang, J. Y.; Ni, J.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (10), 5569–5579.
- (73) Wen, T.; Zhang, D.-X.; Liu, J.; Lin, R.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (d), 5660–5662.
- (74) Chen, O.; Zhao, J.; Chauhan, V. P.; Cui, J.; Wong, C.; Harris, D. K.; Wei, H.; Han, H.-S.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 445–451.
- (75) Krikorian, M.; Liu, S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (8), 2952–2955.
- (76) Kitani, N.; Kuwamura, N.; Tsukuda, T.; Yoshinari, N.; Konno, T.; Kobayashi, A.; Chang, H.-C.; Uosaki, K.; Eisenberg, R.; Sawamura, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (88), 13529–13532.
- (77) Tanaka, T.; Nouchi, R.; Nakao, Y.; Arikawa, Y.; Umakoshi, K.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M.; Umakoshi, K. *RSC Adv.* **2014**, *4* (107), 62186–62189.
- (78) Ni, J.; Wang, Y.-G.; Wang, H.-H.; Pan, Y.-Z.; Xu, L.; Zhao, Y.-Q.; Liu, X.-Y.; Zhang, J.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (6), 986–993.
- (79) Ni, J.; Wang, Y.-G.; Wang, H.-H.; Xu, L.; Zhao, Y.-Q.; Pan, Y.-Z.; Zhang, J.-J. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (1), 352–360.

- (80) Kumpfer, J. R.; Taylor, S. D.; Connick, W. B.; Rowan, S. J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (28), 14196–14204.
- (81) Han, A.; Du, P.; Sun, Z.; Wu, H.; Jia, H.; Zhang, R.; Liang, Z.; Cao, R.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7), 3338–3344.
- (82) Nishiuchi, Y.; Takayama, A.; Suzuki, T.; Shinozaki, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, No. 11, 1815–1823.
- (83) Choi, S. J.; Kuwabara, J.; Nishimura, Y.; Arai, T.; Kanbara, T. *Chem. Lett.* **2012**, *41* (1), 65–67.
- (84) Shan, G.-G.; Li, H.-B.; Cao, H.-T.; Zhu, D.-X.; Li, P.; Su, Z.-M.; Liao, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2000.
- (85) Mastropietro, T. F.; Yadav, Y. J.; Szerb, E. I.; Talarico, A. M.; Ghedini, M.; Crispini, A. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (29), 8899.
- (86) Shan, G.; Li, H.; Qin, J.; Zhu, D.; Liao, Y.; Su, Z.-M. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 9590.
- (87) Shan, G.-G.; Li, H.-B.; Zhu, D.-X.; Su, Z.-M.; Liao, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (25), 12736.
- (88) Han, Y.; Cao, H.-T.; Sun, H.-Z.; Wu, Y.; Shan, G.-G.; Su, Z.-M.; Hou, X.-G.; Liao, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (36), 7648–7655.
- (89) Shan, G.-G.; Li, H.-B.; Sun, H.-Z.; Zhu, D.-X.; Cao, H.-T.; Su, Z.-M. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (7), 1440.
- (90) Mizukami, S.; Houjou, H.; Sugaya, K.; Koyama, E.; Tokuhisa, H.; Sasaki, T.; Kanamoto, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (1), 50–56.
- (91) Tzeng, B. C.; Chang, T. Y.; Sheu, H. S. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (33), 9990–9993.
- (92) Xu, B.; Chi, Z.; Zhang, X.; Li, H.; Chen, C.; Liu, S.; Zhang, Y.; Xu, J.; Xu, J.; Zhu, D.; Tang, B. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (39), 11080.
- (93) Tzeng, B. C.; Chang, T. Y.; Wei, S. L.; Sheu, H. S. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (16), 5105–5112.
- (94) Perruchas, S.; Goff, X. F. L.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 10967–10969.
- (95) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Fargues, A.; Garcia, A.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Kahlal, S.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (32), 11311–11320.
- (96) Shan, X.-C.; Jiang, F.-L.; Chen, L.; Wu, M.-Y.; Pan, J.; Wan, X.-Y.; Hong, M.-C. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (28), 4339.
- (97) Shan, X.-C.; Zhang, H.-B.; Chen, L.; Wu, M.-Y.; Jiang, F.-L.; Hong, M.-C. *Cryst. Growth Des.*

2013, *13* (4), 1377–1381.

- (98) Deshmukh, M. S.; Yadav, A.; Pant, R.; Boomishankar, R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (4), 1337–1345.
- (99) Bi, H.; Chen, D.; Li, D.; Yuan, Y.; Xia, D.; Zhang, Z.; Zhang, H.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (14), 4135–4137.
- (100) Cheng, X.; Zhang, H.; Ye, K.; Zhang, H.; Wang, Y. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (45), 7507.
- (101) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (21), 3376.

PARTIE A
Étude des propriétés de
luminescence de clusters [Cu₄I₄]

Chapitre 1A.

Etude des propriétés de luminescence de clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ - établissement de relations structure-propriétés

Les propriétés de mécanochromisme de luminescence de clusters d'iodure de cuivre ont déjà fait l'objet d'études au laboratoire. Les hypothèses avancées concernant le mécanisme reposent principalement sur une augmentation des interactions cuprophiliques sous l'effet de la contrainte mécanique. La compréhension approfondie du phénomène de mécanochromisme est nécessaire pour le développement de matériaux photoactifs basés sur les clusters d'iodure de cuivre. Ainsi, nous avons étudié différents clusters d'iodure de cuivre afin d'analyser précisément l'origine des propriétés de mécanochromisme de luminescence. En particulier, nous avons étudié les relations structure-propriétés afin de déterminer les paramètres structuraux influençant les propriétés de luminescence. Pour cela, nous avons mené une double approche. Dans un premier temps, l'exploration de nouveaux composés ou de nouvelles conditions de synthèse a été réalisée permettant d'aboutir à de nouvelles phases cristallines de clusters afin de confronter le modèle à d'avantage de données expérimentales. Ainsi l'influence de la nature des ligands a d'abord été explorée par l'étude de composés similaires présentant uniquement des différences sur les groupements fonctionnels portés par les ligands. Dans un second temps, l'influence de la structure a été analysée par l'étude comparative de plusieurs polymorphes cristallins. Enfin, des mesures EXAFS ont été effectuées sur des clusters mécanochromiques afin d'accéder aux modifications de la structure induite par le broyage.

1.1. Influence de la nature des ligands

L'idée de cette première approche est d'étudier des clusters cubane d'iodure de cuivre coordonnés par des ligands proches au niveau de leur nature chimique et de leur encombrement stérique mais de structure électronique légèrement différente. En effet, des variations des énergies des orbitales moléculaires des clusters et donc des changements de leurs propriétés de luminescence en fonction du ligand utilisé sont attendus.

1.1.1. Synthèse et structure des clusters

Les ligands étudiés comportent tous un squelette triphénylphospine dont les phényles ont été substitués en position para par des groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs (Figure 1-1).

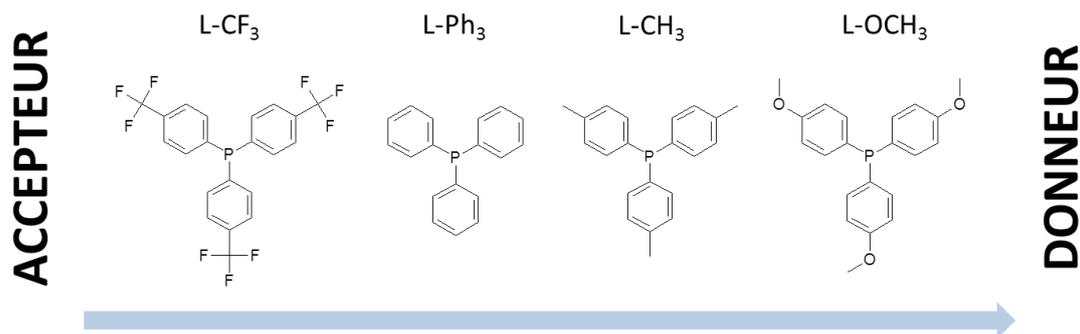


Figure 1-1 : Ligands utilisés classés en fonction de leur caractère donneur/accepteur

La tris(4-trifluorométhylphényl)phosphine (noté L-CF₃), la triphénylphosphine (noté L-Ph₃), la tri(p-tolyl)phosphine (noté L-CH₃) et la tris(4-méthoxyphényl)phosphine (noté L-OCH₃) ont été sélectionnées et ont permis d'obtenir les cubanes correspondants (notés respectivement C-CF₃, C-Ph₃, C-CH₃ et C-OCH₃). D'autres ligands ont été testés comme la tris(o-méthoxyphényl)phosphine et la tris(2,4,6-triméthoxyphényl)phosphine mais ceux-ci n'ont pas permis d'obtenir des formes cubane dans nos conditions expérimentales. Les clusters ont été synthétisés en faisant réagir le CuI avec le ligand phosphine correspondant en solution. Les détails expérimentaux sont donnés en annexe (Annexe E). Le cluster C-Ph₃ présente deux polymorphes cristallins notés C-Ph₃(1) et C-Ph₃(2) dont la synthèse et les caractérisations ont été reportées précédemment.^[1-3] Ils sont analysés ici pour comparaison.

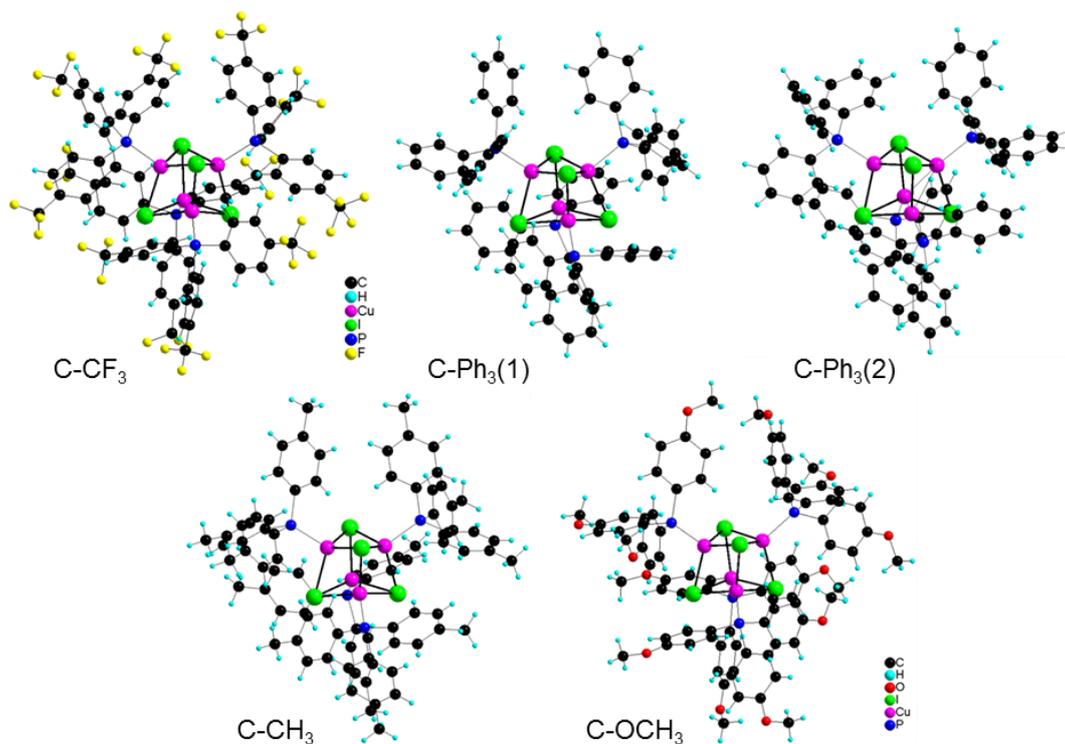


Figure 1-2 : Structure moléculaires des clusters C-CF₃, C-Ph₃, C-CH₃ et C-OCH₃.

Les structures cristallines des clusters (C-CF₃, C-CH₃ et C-OCH₃) obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal ont été résolues par M. Cordier du Laboratoire de Chimie Moléculaire (Ecole Polytechnique – CNRS). Les structures moléculaires sont présentées en figure 1-2 et présentent toutes la forme cubane [Cu₄I₄L₄]. Le cluster C-OCH₃ présente une structure solvatée par une molécule de

cyclohexane. Toutes les mesures effectuées sur ce cluster sont faites sur un échantillon fraîchement sorti de sa solution de recristallisation afin d'éviter la désolvatation. Les deux polymorphes du cluster C-Ph₃ cristallisent dans le groupe d'espace I-43d du système cubique pour C-Ph₃(2) et dans le groupe d'espace P21/c du système monoclinique pour C-Ph₃(1) (Tableau 1-1). Une sélection de distances interatomiques ainsi que les angles I-Cu-I sont donnés dans le tableau 1-2.

Cluster	C-CF ₃	C-Ph ₃ (1)	C-Ph ₃ (2)	C-CH ₃	C-OCH ₃
Groupe d'espace	P - 1	P 2 ₁ /c	I -4 3 d	R -3 :H	P a -3
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Cubique	Trigonal	Cubique
Paramètres de maille (Å, °)	a = 13.4128(2) b = 16.3300(3) c = 24.0606(4) α = 100.1480(10) β = 95.4670(10) γ = 114.2010(10)	a = 13.441(1) b = 26.557(1) c = 21.810(1) β = 118.357(2)	a = 29.8406(2)	a = 16.7475(5) c = 52.5415(15)	a = 27.3274(6)
Volume de la maille (Å ³)	4648,58(14)	6851,0(7)	26571,9(5)	12762,4(8)	20407,7(13)
Volume/cluster (Å ³)	2324,29(14)	1712,8(7)	1660,7(5)	2127,1(8)	2551,0(13)

Tableau 1-1 : Sélection de données structurales des clusters C-CF₃, C-Ph₃(1), C-Ph₃(2), C-CH₃ et C-OCH₃. Données pour C-Ph₃(1) d'après ^[1]

Cluster	C-CF ₃	C-Ph ₃ (1)	C-Ph ₃ (2)	C-CH ₃	C-OCH ₃
Cu-Cu	2,9053(9) 2,9267(9) 3,0137(8) 2,8849(8) 2,9605(9) 3,0267(9)	2,7756(5) 2,8199(6) 2,8338(5) 2,8340(5) 3,0376(5) 3,1005(*)	2,855(1) x3 3,123(*) x3	2,9610(8) x3 3,0536(7) x3	2,834(1) x3 2,900(1) x3
<i>moyenne</i>	2,9530(9)	2,9002(6)	2,989(1)	3,0073(8)	2,867(1)
Cu-I	2,6244(7) 2,6478(7) 2,7608(7) 2,6636(7) 2,6678(7) 2,7108(7) 2,6436(7) 2,6776(7) 2,7186(7) 2,6499(7) 2,6567(7) 2,7112(7)	2,6547(5) 2,6871(4) 2,7044(4) 2,6661(4) 2,6885(5) 2,7103(4) 2,6503(4) 2,6921(5) 2,6925(4) 2,6666(5) 2,6818(4) 2,7117(4)	2,6160(6) x3 2,6724(7) x3 2,7028(5) x3 2,7817(7) x3	2,6563(5) x3 2,6787(4) x3 2,6813(5) x3 2,6930(5) x3	2,6728(7) x3 2,6736(4) x3 2,6748(7) x3 2,6856(7) x3
<i>moyenne</i>	2,6777(7)	2,6834(5)	2,6932(7)	2,6773(5)	2,6767(7)
Cu-P	2,2553(14) 2,2542(14) 2,2608(13) 2,2585(15)	2,258(1) 2,2541(8) 2,253(1) 2,2551(8)	2,247(1) x3 2,261(2) x1	2,247(2) x1 2,252(1) x3	2,248(2) x1 2,248(1) x3
<i>moyenne</i>	2,2572(15)	2,255(1)	2,251(2)	2,251(2)	2,248(2)
Cu-I-Cu	66,88(2) 65,78(2) 66,336(19) 67,46(2) 64,923(19) 68,48(2) 65,66(2) 68,37(2) 65,14(2) 66,94(2) 68,73(2) 68,30(2)	64,08(1) 63,49(1) 68,58(1) 62,44(1) 68,80(1) 70,10(1) 63,71(1) 64,06(1) 70,31(1) 62,52(1) 63,59(1) 63,39(1)	63,78(3) x3 64,57(2) x3 69,40(2) x3 71,89(2) x3	67,03(2) x3 67,22(2) x3 69,29(2) x3 69,83(2) x3	64,00(2) x3 64,02(2) x3 65,36(2) x3 65,69(3) x3
<i>moyenne</i>	69,92(2)	65,67(1)	67,41(3)	68,34(2)	64,77(3)

(*) Valeurs calculées par un logiciel

Tableau 1-2 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) intraclusters des clusters C-CF₃, C-Ph₃(1), C-Ph₃(2), C-CH₃ et C-OCH₃. Données pour C-Ph₃(1) d'après ^[1]

1.1.2. Spectroscopie d'absorption des clusters

Les spectres d'absorption des ligands et des clusters en solution dans le dichlorométhane ont été mesurés. Les ligands présentent tous des bandes d'absorption dans la région 290-300 nm. Les bandes sont situées vers 300 nm pour les clusters C-Ph₃ et C-CH₃ et vers 280 nm pour le cluster C-OCH₃. L'absorption du cluster C-CF₃ se distingue des autres avec une bande se situant à 325 nm.

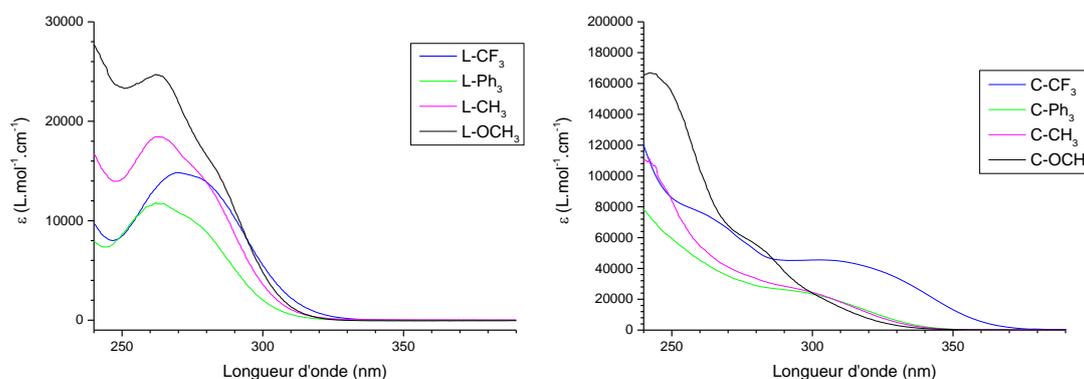


Figure 1-3 : Spectres d'absorption UV-visible des ligands et clusters correspondants.

1.1.3. Spectroscopie de luminescence des clusters

A température ambiante, tous les clusters présentent une bande d'émission LE dont les longueurs d'onde sont résumées dans le tableau 1-3. Elles vont de 515 nm pour le cluster C-CH₃ à 545 nm pour le cluster C-Ph₃(1) monoclinique. Le cluster C-CF₃ est particulier avec une bande HE à $\lambda_{\max} = 443$ nm déjà plus intense que la bande LE à température ambiante. Ce comportement est plutôt inhabituel pour un cubane d'iodure de cuivre.

A 100K, tous les clusters présentent encore une bande LE sauf le cluster C-CF₃. A cette température, les clusters possèdent également une bande HE excepté le cluster C-OCH₃. La bande HE du cluster C-CH₃ n'est pas encore très nette mais semble se situer dans l'épaule de la bande LE vers 470 nm. Des mesures à plus basses températures seraient nécessaires afin de confirmer la présence de cette bande.

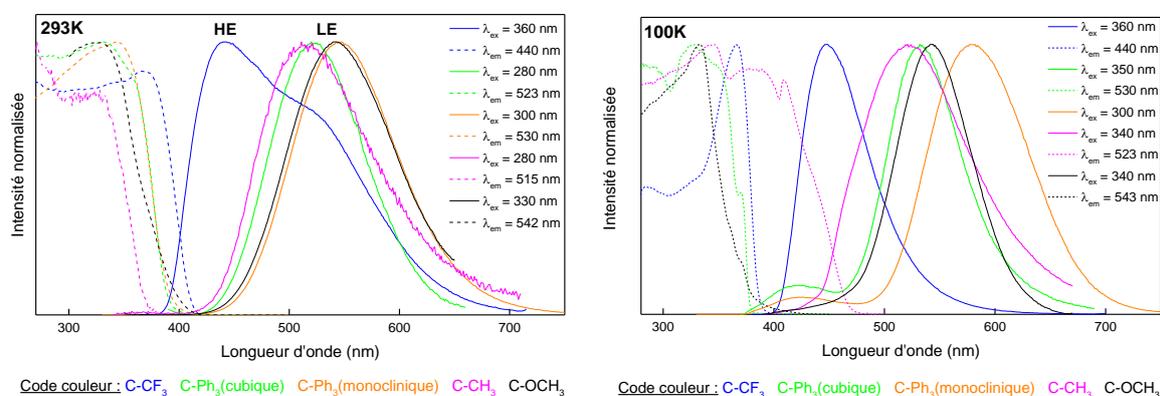


Figure 1-4 : Spectres de luminescence à l'état solide des clusters à 293K (gauche) et 100K (droite).

Composé	T = 293K		T = 100K	
	λ_{\max} LE (nm)	λ_{\max} HE (nm)	λ_{\max} LE (nm)	λ_{\max} HE (nm)
C-CF ₃	520	443		440
C-Ph ₃ (2)	523		530	425
C-Ph ₃ (1)	545		580	425
C-CH ₃	515		523	470
C-OCH ₃	542		543	

Tableau 1-3 : Longueur d'onde d'émission des bandes LE et HE à 293K et 100K des différents clusters.

A température ambiante, l'émission du cluster C-OCH₃ est décalé vers le rouge par rapport à celle de la forme cubique du cluster C-Ph₃ ce qui n'est pas le cas du cluster C-CH₃. Ce décalage n'est pas aussi grand que celui existant entre les polymorphes du cluster C-Ph₃. Le caractère donneur du ligand n'est donc pas assez important pour engendrer une différence sur l'émission du cluster à température ambiante comparativement à la structure. Le ligand le plus accepteur L-CF₃ introduit une forme différente de la bande d'émission du cluster par rapport aux autres avec deux pics, un aux environs de 520 nm et un autre plus intense à 443 nm à température ambiante.

Le décalage observé entre les bandes LE des deux polymorphes du cluster de C-Ph₃ est plus important qu'entre des clusters portant des ligands aux propriétés accepteur/donneur différentes. Ceci montre que l'effet de la structure moléculaire induite par l'arrangement cristallin est bien plus important que l'effet du caractère accepteur ou donneur du ligand sur la position des bandes LE.

Les valeurs de rendements quantiques mesurés à l'état solide vont de 18% pour C-CF₃ à 88% pour la forme cubique de C-Ph₃. Ces clusters sont donc assez fortement luminescents.

Composé	C-CF ₃	C-Ph ₃ (2)	C-Ph ₃ (1)	C-CH ₃	C-OCH ₃
Rendement quantique à l'état solide et à température ambiante	18%	88%	64%	50%	72%

Tableau 1-4 : Rendements quantiques des clusters C-CF₃, C-Ph₃, C-CH₃ et C-OCH₃ à l'état solide et à température ambiante. Rendement quantique de C-Ph₃(1) d'après ^[1]

1.1.4. Diagrammes énergétiques des clusters

Les calculs de structures électroniques ont été réalisés par DFT en collaboration avec S. Kahlal et J.-Y. Saillard de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Université Rennes 1 – CNRS). Les diagrammes d'orbitales moléculaires des clusters C-CF₃, C-Ph₃ et C-OCH₃ ont été calculés et sont représentés en figure 1-5. Les données pertinentes sont reportées dans les tableaux 1-5 et 1-6. Le cluster C-Ph₃ a été sélectionné comme référence, le C-CF₃ pour illustrer l'effet attracteur et le C-OCH₃ l'effet donneur. Tous ces clusters ont la structure électronique classique pour les cubanes d'iodure de cuivre présentée en partie introductive. En effet, les diagrammes d'orbitales moléculaires présentent tous une HOMO centrée sur le cœur inorganique du cluster [Cu₄I₄] et ayant un caractère non liant Cu-Cu et liant Cu-I. La LUMO est composée d'un bloc d'orbitales centrées sur les ligands et le premier niveau supérieur à ce bloc (LUMO+24) est centré sur le cœur inorganique du cluster et davantage sur les atomes de cuivres. Cette dernière orbitale possède un caractère liant Cu-Cu et anti-liant Cu-I. Les transitions électroniques attendues et donc les propriétés d'absorption et d'émission en découlant sont similaires pour l'ensemble des clusters.

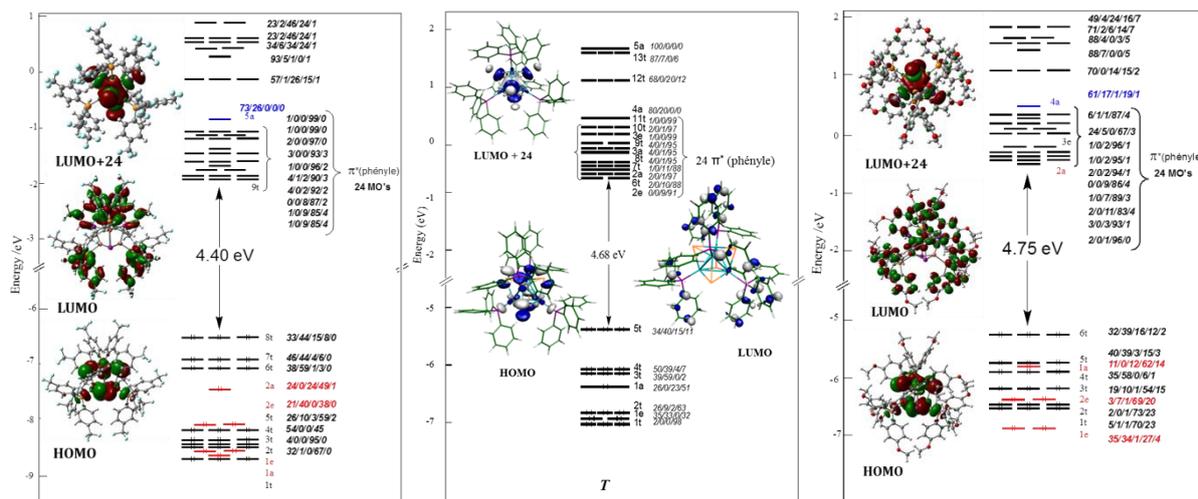


Figure 1-5 : Diagrammes d'orbitales moléculaires des clusters C-CF₃, C-Ph₃^[1] et C-OCH₃. La localisation de chaque orbitale moléculaire est donnée en %. L'ordre est le suivant pour le cluster C-Ph₃ : Cu/I/P/phényles.

Bien que les orbitales soient très peu localisées sur le groupement en position para dans les diagrammes de C-CF₃ et C-OCH₃, leur présence modifie légèrement leur énergie. La valeur du gap HOMO-LUMO est également modifiée par la nature du ligand, elle est de 4,68 eV pour C-Ph₃ contre 4,40 eV pour C-CF₃ et 4,75 eV pour C-OCH₃. Une tendance se dégage entre la différence d'énergie HOMO-LUMO et le caractère donneur ou accepteur du ligand. Plus le ligand est donneur, plus la différence d'énergie HOMO-LUMO est donc importante. Le caractère électroattracteur abaisse les niveaux LUMO et donc diminue la différence HOMO-LUMO. La différence d'énergie L-L+23 indique la largeur en énergie du bloc de LUMOs. Les écarts L+23-L+24 et L-L+24 montrent la barrière énergétique qu'un électron doit franchir pour peupler l'orbitale LUMO+24 depuis le bloc de LUMOs. Ces valeurs montrent bien une augmentation de l'énergie pour peupler le niveau CC dans le cas du cluster C-CF₃ d'où la bande HE prédominante.

eV	C-CF ₃	C-Ph ₃	C-OCH ₃
HOMO	-6.398	-5.371	-5.151
LUMO	-1.997	-0.694	-0.399
LUMO+23	-1.092	+0.125	+0.230
LUMO+24	-0.822	+0.300	+0.461
H-L gap	4.40	4.68	4.75
L-L+24 gap	1.17	0.99	0.86
L+23-L+24 gap	0.27	0.17	0.23

Tableau 1-5 : Données extraites des diagrammes énergétiques des clusters C-CF₃, C-Ph₃^[1] et C-OCH₃.

Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption et d'émission (bandes LE et HE) calculées par DFT sont présentés dans le tableau 1-6 ainsi que les distances Cu-Cu associées. Les valeurs expérimentales correspondantes sont reportées entre crochets. Les bandes d'absorption calculées correspondent bien aux données expérimentales et reflètent l'augmentation de la différence d'énergie HOMO-LUMO avec l'augmentation du caractère donneur du ligand. En effet, les bandes d'absorption se décalent vers les petites longueurs d'ondes, donc vers les hautes énergies quand le caractère donneur du ligand augmente. Les valeurs de la bande HE calculées sont globalement en accord avec les valeurs

expérimentales et le caractère accepteur ou donneur des ligands. L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales de la bande LE n'est pas très bon pour C-OCH₃ et la valeur pour C-CF₃ n'a pas pu être obtenue à l'heure actuelle. Il est donc difficile d'analyser ces résultats.

C-CF ₃	C-Ph ₃	C-OCH ₃
So: T Cu-Cu: 2.907 [2.885-3.027] Abs: 283, 295, 312, 336 [275, 320]	So: T Cu-Cu: 3.040 [2.776-3.100] Abs: 282, 303, 313 [300]	So: T Cu-Cu: 2.971 [3.049-3.317] Abs: 260, 262, 266, 277, 304 [250, 280]
T1 : * Cu-Cu : * Em : * [520] LE	T1 : C₂ Cu-Cu : 2.576-2.666 Em : 517 [523 545] LE	T1 : C₁ Cu-Cu : 2.556-2.856 Em : 706 [542] LE
T2: C₁ Cu-Cu: 2.953-3.056 Em: 503 [440] HE	T2 : C₁ Cu-Cu: 2.941-3.035 Em: 475 [425] HE	T2 : C₁ Cu-Cu : 2.912-3.148 Em : 486 [**] HE

* n'a pas pu être calculé

** n'a pas pu être mesuré

Tableau 1-6 : Distances entre atomes de cuivre (en Å) et valeur des pics d'absorption et d'émission (en nm) calculés par DFT pour les états d'énergie S₀, T₁ et T₂. S₀ correspond à l'état fondamental, T₁ à l'état excité responsable de la bande d'émission LE et T₂ à l'état excité responsable de l'émission de la bande HE. Les valeurs entre crochets correspondent aux valeurs expérimentales.

1.1.5. Discussion

Les calculs DFT ont permis de remonter aux valeurs énergétiques des transitions électroniques pour un cluster avec un ligand électroattracteur (C-CF₃) et un cluster avec un ligand électrodonneur (C-OCH₃). Les valeurs expérimentales des bandes d'absorption et d'émission HE sont en accord avec les valeurs calculées par DFT et corrélient bien avec le caractère donneur/accepteur des ligands. L'apparition de la bande HE semble extrêmement liée à la nature du ligand. En effet, plus le ligand est attracteur, plus la bande HE apparaît et la bande LE disparaît à haute température. Ceci s'illustre par la présence inhabituelle d'une bande HE à température ambiante pour le cluster C-CF₃, la présence d'une bande HE pour le cluster C-Ph₃ à 100K et l'absence de bande HE pour le cluster C-OCH₃. Cet effet peut être relié au plus grand écart d'énergie L+23-L+24 qui est en fait une conséquence de l'abaissement en énergie de bloc de LUMOs. En effet, la barrière énergétique étant plus grande pour ce cluster, le transfert thermique du bloc de LUMOs à la LUMO+24 est défavorisé ce qui permet au bloc de LUMOs de rester peuplé et donc à la bande HE d'apparaître. En revanche, ceci n'explique pas l'absence de la bande HE du cluster C-OCH₃ à 100K qui possède pourtant une différence L+23-L+24 plus grande que le cluster C-Ph₃, qui lui possède une bande HE à 100K. En ce qui concerne la bande LE, l'absence de corrélation directe entre la position de cette bande expérimentalement et le caractère accepteur/donneur du ligand est en accord avec la nature de la transition centrée très majoritairement sur le cœur [Cu₄L₄] et non sur les ligands.

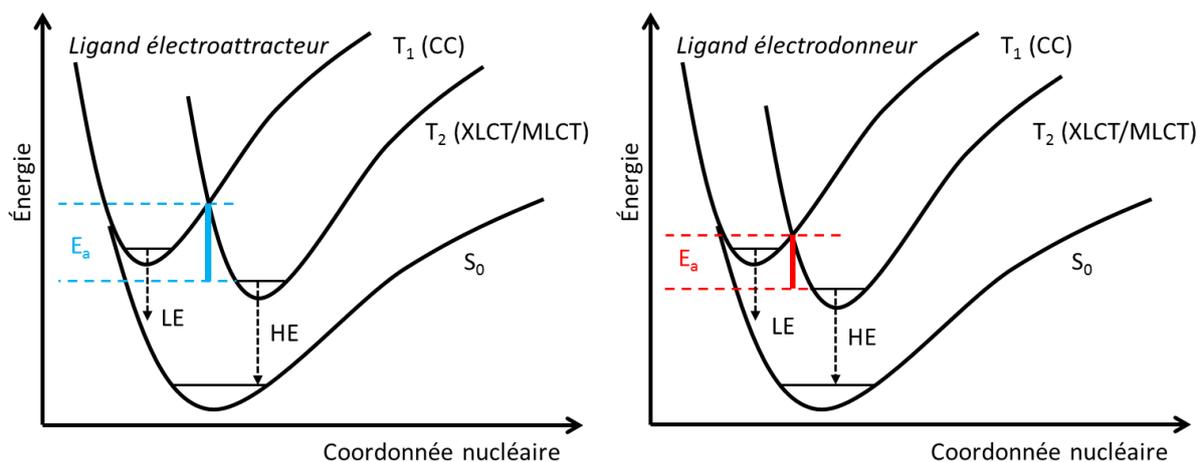


Figure 1-6 : Représentation schématique de la variation de la différence d'énergie L+23-L+24 (E_a) avec le caractère attracteur/donneur du ligand.

1.1.6. Conclusion

Afin d'étudier l'influence de la nature du ligand sur les propriétés optiques des clusters d'iodure de cuivre, des calculs DFT ont été menés et comparés aux mesures de spectroscopie. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence que l'utilisation de groupes électrodonneurs ou électroattracteurs sur les ligands ne permet pas de contrôler directement la position des bandes LE des clusters correspondants mais semble modifier la température d'apparition de la bande HE et parallèlement de disparition de la bande LE.

1.2. Etude du polymorphisme du cluster



Afin d'établir une relation claire entre la structure et les propriétés de luminescence des clusters cubanes d'iodure de cuivre, le polymorphisme du cluster de formule $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$ noté C-SiO a été étudié. Ce cluster a été recristallisé dans différents solvants ce qui a permis d'obtenir plusieurs polymorphes cristallins dont cinq stables à l'air. Ceux-ci ont été caractérisés par spectroscopie de luminescence à température ambiante et à 77K ainsi que par diffraction des rayons X sur monocristal. Des mesures complémentaires (microanalyses, RMN liquide ^1H et ^{31}P) ont également été réalisées et sont données en annexe E.2. Afin d'établir des corrélations structure-propriétés, plusieurs paramètres structuraux de ces clusters ont été analysés en fonction des données de luminescence.

1.2.1. Synthèse des clusters

Le cluster formulé $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$, noté C-SiO est obtenu par réaction en solution de l'iodure de cuivre et du ligand diphenylphosphinoéthyl diméthyléthoxysilane ($\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) dans du dichlorométhane. La présence de traces d'eau dans le milieu engendre l'hydrolyse et la condensation des silanes deux à deux (Figure 1-7). Après s'être assuré par RMN ^{31}P que la réaction de formation du cluster soit bien terminée, le milieu est filtré. La solution dans le dichlorométhane est ensuite soit évaporée et le cluster repris dans un bon solvant, soit utilisée telle qu'elle. Un mauvais solvant est ensuite ajouté doucement à la solution de dichlorométhane pour recristalliser le cluster par diffusion lente.

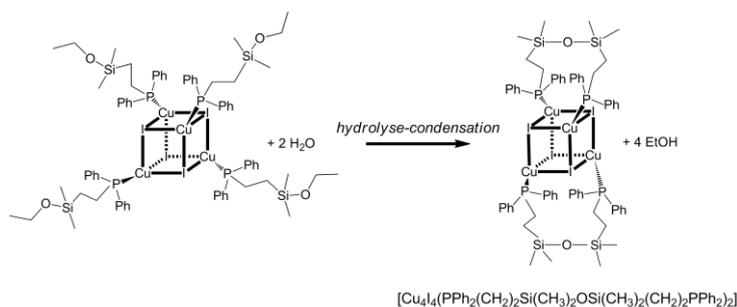


Figure 1-7: Hydrolyse et condensation des ligands deux à deux.

En procédant ainsi, 14 polymorphes ou pseudo-polymorphes cristallins ont été obtenus (Tableau 1-7). Seuls ceux restant stable à l'air plus de 2 heures ont été étudiés car leur structure peut être considérée comme stable sur l'échelle de temps des caractérisations effectuées.

Bon Mauvais	CH ₂ Cl ₂	THF	ACN	AcOEt	Toluène	Acétone	CHCl ₃
	EtOH	Instable	Stable (3)	Instable	Instable		Instable
MeOH	Stable (1)	Instable				Stable (3)	
Cyclohexane	Instable					Instable	
Propan-2-ol	Stable (2)						
Et ₂ O	Instable						
<i>aucun</i>					Stable (4)		

Tableau 1-7 : Bilan des recristallisations du cluster silane. Les colonnes indiquent les bons solvants et les lignes les mauvais solvants utilisés.

Par la suite, les différents polymorphes cristallins stables obtenus seront notés C-SiO(x) avec x le chiffre correspondant à la numérotation du tableau 1-7. D'après la diffraction des rayons X sur monocristal, le cluster C-SiO(3) peut être obtenu selon deux recristallisations, soit dans un mélange dichlorométhane/éthanol soit dans un mélange acétone/méthanol.

1.2.2. Structure des clusters

Les cinq clusters stables ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les structures moléculaires des clusters ainsi que les empilements de 2x2x2 mailles sont représentés de la figure 1-8 à la figure 1-12. Un résumé des données structurales de ces cristaux sont reportées dans le tableau 1-8 et une sélection de distances interatomiques ainsi que les angles I-Cu-I dans le tableau 1-9. Le volume par cluster a été évalué en divisant le volume de la maille par le nombre de cluster s'y trouvant et le volume du tétraèdre de cuivre (Cu₄) a été calculé à partir des distances entre les atomes de cuivre.^[4]

Polymorphe	C-SiO(1)	C-SiO(2)	C-SiO(3)	C-SiO(4)	C-SiO(5) Cluster A	C-SiO(5) Cluster B
Groupe d'espace	C 222 ₁	R 3c H	C 2/c	P 2 ₁ /c	P -1	P -1
Système cristallin	Orthorhombique	Hexagonal	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Volume de la maille (Å ³)	7502,7(8)	40106(3)	7285,4(5)	8514,9(4)	7813,5(7)	7813,5(7)
Volume/cluster (Å ³)	1875,7(8)	2228(3)	1821,4(5)	2128,7(4)	1953,4(7)	1953,4(7)
Volume du tétraèdre (Cu ₄) (Å ³)	3,11	2,71	3,43	3,64	2,99	2,62

Tableau 1-8 : Sélection de données structurales des polymorphes C-SiO(1) à C-SiO(5). Pour C-SiO(5), il y a deux clusters indépendants dans la structure qui sont notés A et B.

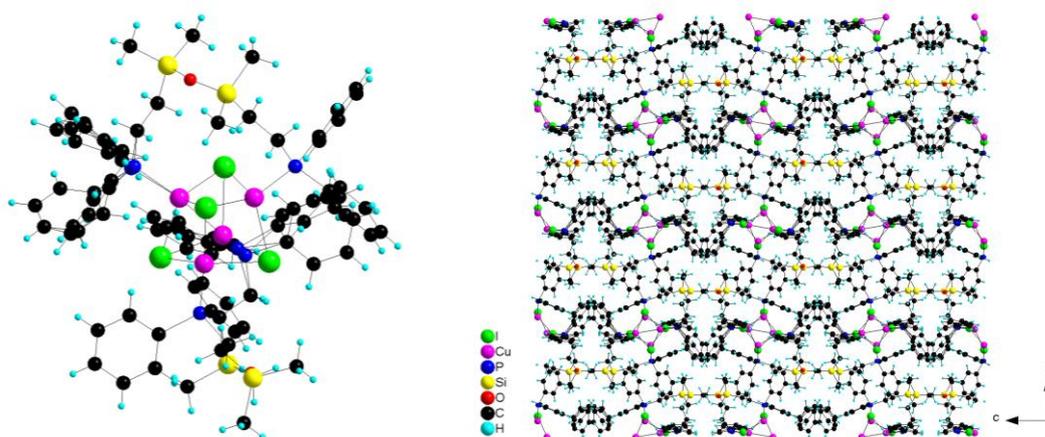


Figure 1-8 : Structure du cluster C-SiO(1) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

Dans le cas du polymorphe C-SiO(1), les contacts courts (inférieurs à la somme des rayons de van der Waals) entre clusters sont nombreux. Des contacts CH \cdots H et CH \cdots C entre phényles des ligands existent mais également des contacts CH \cdots I entre les phényles des ligands et les cœurs inorganiques [Cu₄L₄] des clusters. Il y a un fort désordre sur les phényles en contact les uns avec les autres. Les clusters s'empilent de telle façon qu'ils forment des lignes en zig zag selon l'axe c.

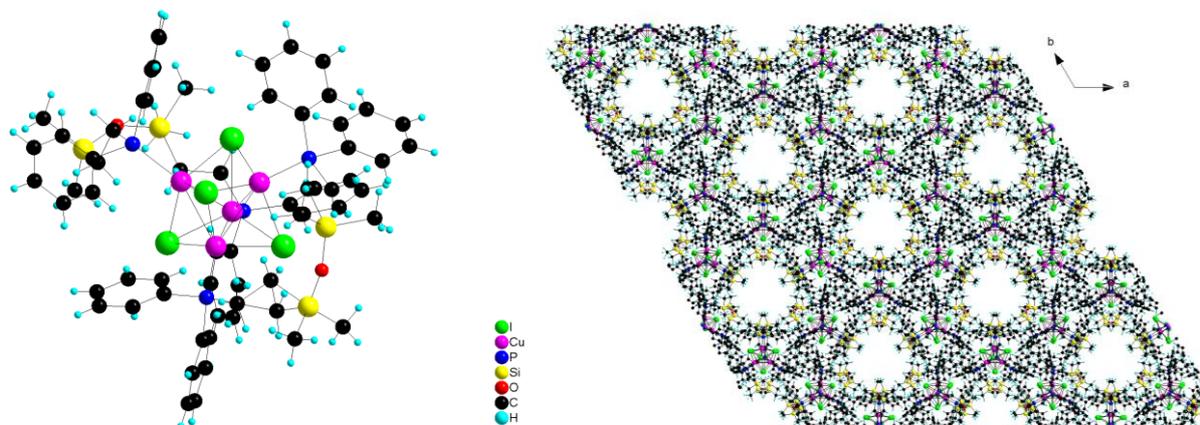


Figure 1-9 : Structure du cluster C-SiO(2) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe c (à droite).

L'empilement du cluster C-SiO(2) est très particulier. Celui-ci présente des cavités en forme de canaux selon l'axe c et organisées en nid d'abeille. Le diamètre de ces cavités est d'environ 17 Å ce qui leur

permet d'incorporer des molécules de solvant mais qui sont trop désordonnées pour être localisées. Il existe un désordre thermique plus important sur un ligand pontant que sur l'autre. L'empilement montre que ce ligand désordonné est celui se situant du côté des cavités de la structure cristalline. En effet, ces ligands sont plus libres et peuvent donc vibrer plus facilement.

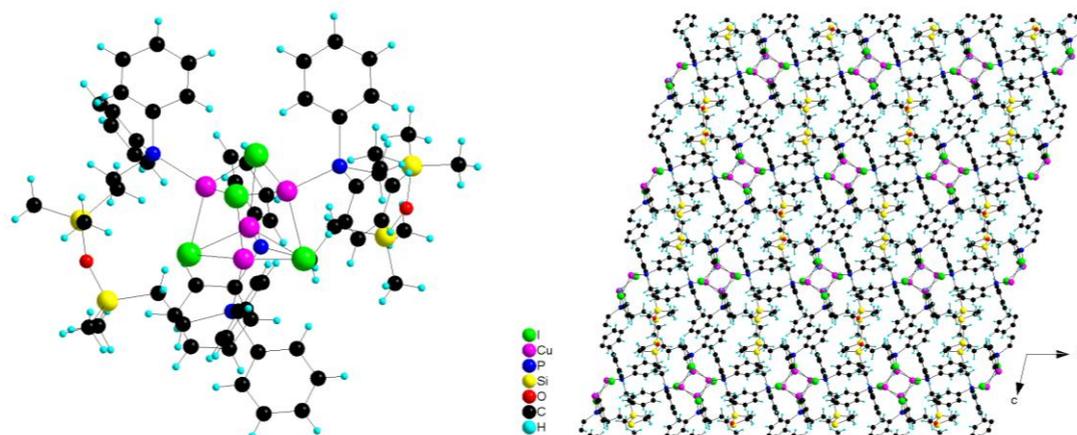


Figure 1-10 : Structure du cluster C-SiO(3) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe b (à droite).

La structure du cluster C-SiO(3) présente très peu de désordre. Le polymorphe C-SiO(3) présente quelques contacts courts entre ligands, des contacts CH \cdots H entre les phényles et des contacts CH \cdots Si entre les ponts siloxanes. Le volume disponible par cluster est faible comparativement à ceux pour les clusters C-SiO(1) et C-SiO(2) (1821,3 Å³ contre 2500,9 Å³ et 2506,6 Å³ respectivement). Inversement, le volume du tétraèdre de cuivre Cu₄ dans le cœur [Cu₄I₄] du cluster est grande (3,43 Å³). De plus, la forme du cœur [Cu₄I₄] est peu distordu, c'est-à-dire plus proche de celle d'un cube, que pour les autres polymorphes du cluster C-SiO.

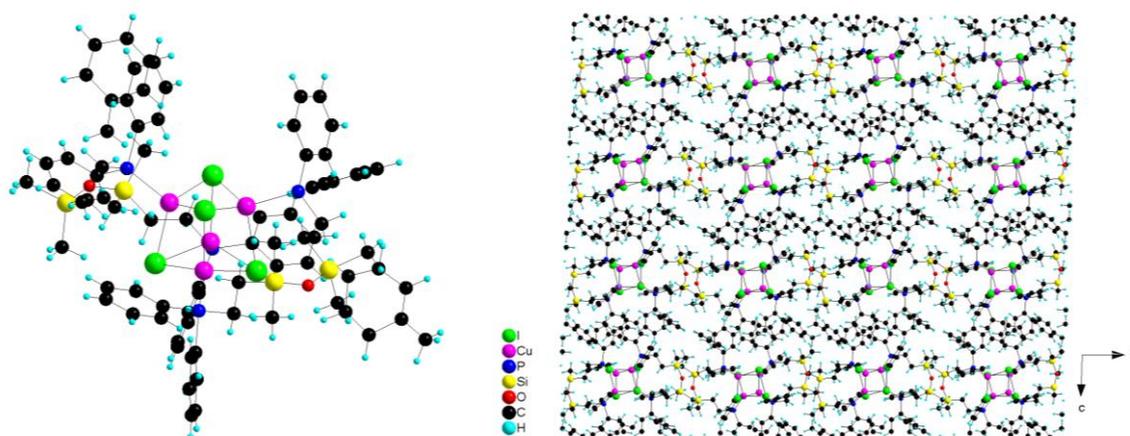


Figure 1-11 : Structure du cluster C-SiO(4) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe b (à droite).

La structure du polymorphe C-SiO(4) contient deux molécules de toluène présentant un léger désordre tandis que le cluster n'en présente pas. Le volume par cluster dans la maille est plus important ici que pour le cluster C-SiO(3) (2128,74 Å³ contre 1821,35 Å³). De même le volume du tétraèdre de cuivre est important puisqu'il est de 3,64 Å³.

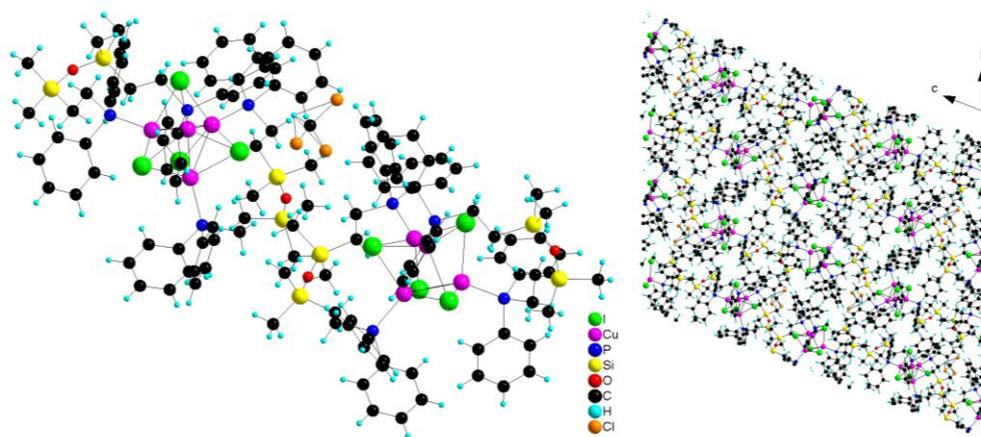


Figure 1-12 : Structure du cluster C-SiO(5) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

Polymorphe	C-SiO(1)	C-SiO(2)	C-SiO(3)	C-SiO(4)	C-SiO(5) Cluster A	C-SiO(5) Cluster B	
Cu-Cu	2,929(1) x2	2,807(1)	2,983(1) x2	3,0222(5)	2,870(1)	2,7821(8)	
	2,976(1) x2	2,845(2)	2,961(1)	3,142(*)	2,925(1)	2,8911(8)	
	2,828(2)	2,866(2)	3,141(*) x2	3,291(*)	2,789(1)	2,776(1)	
	3,304(*)	2,796(2)	3,320(*)	2,9460(3)	2,997(1)	2,7255(8)	
		2,937(2)		3,207(*)	2,916(1)	2,878(1)	
		2,833(2)		3,271(*)	3,221(*)	2,8426(8)	
<i>moyenne</i>	2,990(2)	2,847(2)	3,088(1)	3,146(5)	2,953(1)	2,816(8)	
Cu-I	2,6630(8) x2	2,670(1)	2,6658(6) x2	2,6499(5)	2,6582(7)	2,6557(7)	
	2,679(1) x2	2,714(1)	2,6746(8) x2	2,7061(4)	2,7350(7)	2,6835(7)	
	2,7517(8) x2	2,722(1)	2,6852(7) x2	2,7283(5)	2,7763(7)	2,6906(7)	
	2,6705(8) x2	2,657(1)	2,6472(7) x2	2,6698(4)	2,6493(7)	2,6807(7)	
	2,672(1) x2	2,684(1)	2,6973(8) x2	2,6798(5)	2,6657(7)	2,6957(7)	
	2,698(1) x2	2,688(1)	2,7820(6) x2	2,6973(4)	2,7420(7)	2,7772(7)	
		2,689(1)		2,6317(5)	2,6480(7)	2,6647(7)	
		2,689(1)		2,6608(4)	2,6901(7)	2,6856(7)	
		2,702(1)		2,7815(5)	2,8047(7)	2,7198(7)	
		2,672(1)		2,6635(4)	2,6508(7)	2,6721(7)	
		2,684(1)		2,6661(4)	2,6752(7)	2,6784(7)	
		2,704(1)		2,7372(5)	2,6801(7)	2,7132(7)	
	<i>moyenne</i>	2,689(1)	2,690(1)	2,6920(8)	2,6893(5)	2,6980(7)	2,6931(7)
	Cu-P	2,257(2)x2	2,253(2)	2,252(1) x2	2,236(1)	2,262(1)	2,253(1)
2,248(6)x2 2,272(8)x2		2,251(2)	2,249(1) x2	2,235(1)	2,255(1)	2,256(1)	
		2,243(3)		2,242(1)	2,253(1)	2,257(1)	
		2,236(3)		2,240(1)	2,258(1)	2,251(1)	
<i>moyenne</i>	2,259(8)	2,246(3)	2,251(1)	2,238(1)	2,257(1)	2,254(1)	
Cu-I-Cu	66,51(2) x2	66,12(4)	72,04(2) x2	71,82(1)	65,66(2)	65,57(2)	
	75,18(3) x2	63,68(4)	67,18(2) x2	66,41(1)	66,89(2)	61,30(2)	
	66,45(2) x2	62,18(3)	67,64(2) x2	67,57(1)	71,53(2)	62,35(2)	
	67,70(2) x2	63,12(4)	67,85(2) x2	75,93(1)	63,31(2)	62,17(2)	
	66,12(2) x2	63,36(3)	75,36(2) x2	68,54(1)	73,36(2)	61,26(2)	
	63,54(3) x2	64,48(4)	69,92(2) x2	73,21(1)	64,10(2)	63,42(2)	
		62,64(4)		74,58(1)	65,05(2)	65,07(2)	
		66,02(4)		65,87(1)	64,80(2)	60,81(2)	
		63,41(4)		73,86(1)	64,06(2)	63,45(2)	
		64,71(4)		72,24(1)	68,48(2)	62,51(2)	
		63,90(4)		75,07(1)	66,32(2)	63,71(2)	
		63,45(4)		74,50(1)	62,78(2)	64,85(2)	
	<i>moyenne</i>	67,58(3)	63,92(4)	70,00(2)	71,63(1)	66,36(2)	63,04(2)

(*) Valeurs calculées par un logiciel

Tableau 1-9: Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) intra-clusters des différents polymorphes de C-SiO.

La structure du polymorphe C-SiO(5) contient deux clusters indépendants par maille (A et B) et une molécule de chloroforme. Il y a peu de désordre sur la structure et de nombreux contacts courts CH·H et CH·C entre phényles ainsi qu'entre les méthyles des ponts siloxanes et les phényles. Les valeurs des paramètres structuraux de ces deux clusters (Tableau 1-8) sont situées entre celles des polymorphes C-SiO(1) et C-SiO(2) pour le premier cluster (A). Le volume du tétraèdre (Cu_4) pour le second cluster (B) est la plus faible de tous les polymorphes. Les volumes par cluster sont considérés identiques pour les clusters A et B car la méthode utilisée pour déterminer le volume par cluster ne permet pas de distinguer plusieurs clusters différents au sein de la même maille.

1.2.3. Spectroscopie de luminescence des différents polymorphes

Les spectres de luminescence à l'état solide à 298K et 77K des clusters C-SiO(1) à C-SiO(4) ainsi qu'à 290K et 75K des clusters C-SiO(5) sont représentés en figure 1-13 et les valeurs des différentes longueurs d'onde d'émission sont résumées dans le tableau 1-10.

Polymorphe	Température = 298K (ou 290K)		Température = 77K (ou 75K)	
	λ_{\max} LE (nm)	λ_{\max} HE (nm)	λ_{\max} LE (nm)	λ_{\max} HE (nm)
C-SiO(1)	550 (<i>jaune</i>)	-	558	439
C-SiO(2)	562 (<i>jaune</i>)	-	554	425
C-SiO(3)	526 (<i>vert</i>)	-	526	434
C-SiO(4)	554 (<i>jaune</i>)	-	550	429
C-SiO(5)	571 (<i>jaune</i>)	-	578	419

Tableau 1-10 : Maxima des bandes d'émissions LE et HE des clusters C-SiO(1) à C-SiO(4) mesurés à l'état solide à 298K et 77K et du cluster C-SiO(5) mesurés à l'état solide à 290K et 75K. Les couleurs observées à l'œil à température ambiante sont précisées entre parenthèses.

A température ambiante, les polymorphes présentent tous une unique bande LE située dans la gamme 526-578 nm. A 77K, la bande HE apparaît pour chaque polymorphe avec une intensité relative à la bande LE faible, voire très faible pour C-SiO(2) et C-SiO(4). Les bandes HE sont situées dans la gamme 419-439 nm.

La forme du spectre d'émission de C-SiO(5) à 75K est particulière. En effet, elle présente bien une bande HE à 433 nm et une bande LE à 578 nm de façon similaire aux autres polymorphes mais il existe une bande additionnelle située autour de 715 nm. Celle-ci est attribuée à la bande LE du cluster B dans la structure d'après une étude précédemment menée sur ce composé au laboratoire.^[5]

Tous les polymorphes présentent une émission intense comme en témoignent les valeurs élevées des rendements quantiques mesurés à température ambiante allant de 69% à 82% (Tableau 1-11).

Polymorphe	C-SiO(1)	C-SiO(2)	C-SiO(3)	C-SiO(4)	C-SiO(5)
Rendement quantique à l'état solide et à température ambiante	69%	73%	69%	82%	67%

Tableau 1-11 : Rendements quantiques des clusters C-SiO(1) à C-SiO(5) à température ambiante. Rendement quantique de C-SiO(5) d'après ^[5]

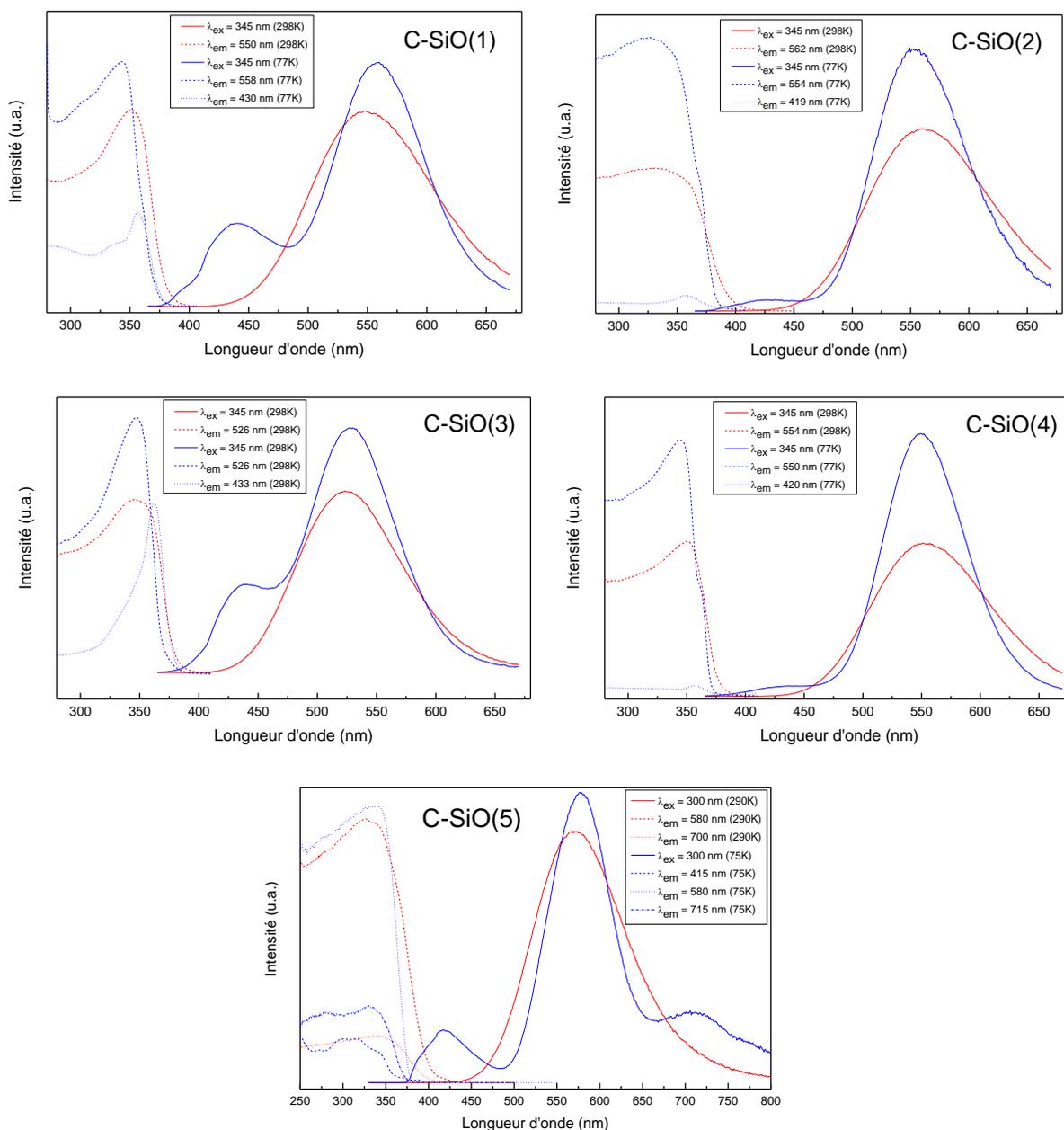


Figure 1-13 : Spectres d'émission et d'excitation à l'état solide des clusters C-SiO(1) à C-SiO(4) mesurés à 298K et 77K et du cluster C-SiO(5) mesuré à 290K et 75K.

1.2.4. Corrélation structure/propriétés de luminescence

Afin de déterminer quels paramètres structuraux sont liés aux propriétés d'émission, les paramètres structuraux suivants ont été tracés en fonction des maxima des bandes d'émission LE à 298K et HE à 77K pour chaque polymorphes :

- distances Cu-Cu minimales, moyennes et maximales
- angles Cu-I-Cu minimaux, moyens et maximaux
- volume de la maille
- volume de la maille divisé par le nombre de cluster dans la maille
- volume du tétraèdre de cuivre (Cu_4) calculé à partir des distances entre les atomes de cuivre

Le paramètre le plus souvent considéré comme influençant les propriétés de luminescence des clusters d'iodure de cuivre est la distance entre les atomes de cuivre. En effet, elle intervient sur les positions en énergie de la LUMO+24 (caractère liant Cu-Cu) directement à l'origine de la bande LE.

Le volume du tétraèdre de cuivre (Cu_4) est également tracé en fonction du volume de la maille divisée par le nombre de cluster s'y trouvant (Annexe Figure A-1). Ceci permet de visualiser l'influence du volume disponible pour le cluster sur le volume du cœur inorganique. Le volume du tétraèdre est par ailleurs un indicateur regroupant toutes les distances entre les atomes de cuivre et prenant en compte leur organisation dans l'espace ce qui donne une information plus large sur le recouvrement entre les orbitales des atomes de cuivre que les distances Cu-Cu.

La plupart des graphiques présentant les paramètres structuraux en fonction des longueurs d'onde d'émission nous montrent des dispersions de points sans corrélation marquée. Quelques paramètres présentent cependant des tendances « linéaires » avec les maxima des bandes d'émission.

Le volume de la maille divisé par le nombre de clusters présente des différences entre polymorphes. Lorsque ce paramètre structural, qui correspond en première approximation au volume disponible pour un cluster, est porté en fonction du maximum d'émission de la bande HE à 77K, une corrélation semble apparaître. Le coefficient de détermination de l'ajustement n'est pas excellent mais reste suffisamment élevé pour indiquer une corrélation ($R^2 = 0,77$). En effet, la relation entre V_{cluster} et $\lambda_{\text{max}}[\text{HE}]$ ne doit pas être strictement linéaire même si ces paramètres sont corrélés. Le volume disponible par cluster impacte sûrement l'énergie du bloc de LUMOs en laissant plus ou moins de liberté à la conformation des ligands. Le bloc de LUMOs étant centré sur les ligands et responsable de l'émission de la bande HE, ceci peut expliquer cette dépendance de l'évolution de $\lambda_{\text{max}}[\text{HE}]$. Les variations entre les différentes valeurs de HE sont cependant faibles entre les polymorphes.

Les meilleures corrélations linéaires mises en évidence entre les maxima de la bande LE à 298K et les paramètres structuraux sont obtenues pour les distances Cu-Cu minimales et les angles Cu-I-Cu minimaux. En effet, les coefficients de détermination obtenus pour les régressions linéaires de ces correspondantes sont de 0,59 pour $d_{\text{Cu-Cu,min}}$ et de 0,68 pour $\text{Cu-I-Cu}_{\text{min}}$. Comme expliqué précédemment, ces valeurs ne sont pas excellentes mais témoignent d'une tendance. Ceci met donc en évidence la stabilisation du niveau émetteur CC responsable de l'émission de la bande LE lorsque les atomes de cuivres sont proches. En effet, le niveau CC est liant Cu-Cu et est donc davantage stabilisé lorsque les distances Cu-Cu sont courtes. Les valeurs minimales des distances et des angles corréleront mieux que les valeurs moyennes et maximales. Le rapprochement de deux atomes de cuivre suffit donc à stabiliser le niveau émetteur sans que tous soient proches les uns des autres. Les angles Cu-I-Cu varient de la même façon que les distances Cu-Cu car les distances Cu-I varient peu en fonction des polymorphes (Tableau 1-9). Les angles Cu-I-Cu témoignent donc de la déformation du cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ par rapport à un cube régulier et de la proximité des atomes de cuivre. Le coefficient de détermination pour la régression linéaire du volume du tétraèdre de cuivre (Cu_4) en fonction de $\lambda_{\text{max}}[\text{LE}]$ est du même ordre de grandeur que pour $d_{\text{Cu-Cu,moy}}$ et $\text{Cu-I-Cu}_{\text{moy}}$ (0,28 contre 0,22 et 0,29 respectivement) indiquant que les tendances obtenues pour ces différents paramètres sont proches. Ce résultat est attendu puisqu'il existe une corrélation directe entre le volume du tétraèdre (Cu_4) et les distances Cu-Cu. La régression linéaire correspondante est donnée en annexe ($R^2 = 0,94$).

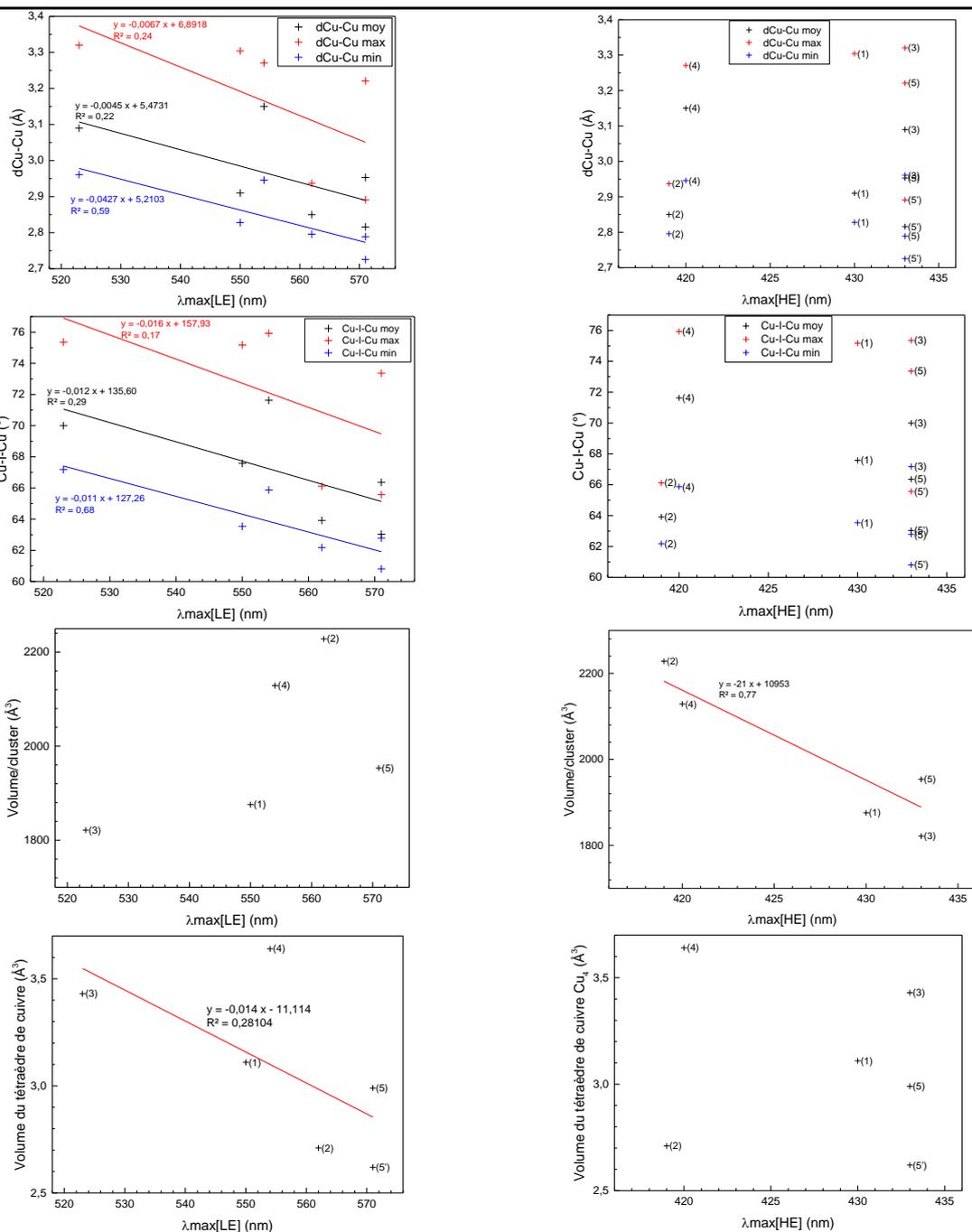


Figure 1-14 : Graphiques de corrélations entre des paramètres structuraux des clusters et les maxima des bandes d'émissions LE à 298K (colonne de gauche) et HE à 77K (colonne de droite). (5') correspond au second cluster indépendant du polymorphe C-SiO(5).

1.2.5. Conclusion

L'obtention d'un grand nombre de polymorphes du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$ ainsi que l'étude de leur structure et de leur propriétés de luminescence a permis d'établir différentes corrélations. Les meilleurs indicateurs structuraux identifiés pour la bande LE sont les distances minimales entre les atomes de cuivre et les angles Cu-I-Cu minimaux. En effet, les distances Cu-Cu courtes stabilisent le niveau émetteur CC responsable de la bande LE, ce qui décale la

longueur d'onde d'émission de la bande LE vers le rouge. Le volume du tétraèdre de cuivre (Cu_4) montre lui aussi une tendance car il est corrélé aux distances Cu-Cu moyennes. La corrélation observée entre le volume disponible par cluster et la position de la bande HE doit être due à une modification des niveaux d'énergie du bloc de LUMOs à cause des ligands dont la conformation dépend de cet espace disponible.

Une étude similaire a été reportée concernant des complexes d'or présentant 11 pseudo-polymorphes dont les propriétés de luminescence varient avec la structure. Aucune corrélation simple entre la luminescence et la structure n'a d'ailleurs été trouvée pour ces complexes d'or ce qui montre que le lien entre luminescence et structure n'est pas direct et sûrement multifactoriel.^[6]

Notre étude montre la sensibilité des propriétés d'émission des clusters d'iodure de cuivre à l'arrangement cristallin. En effet, les interactions inter-clusters, bien que légèrement différentes d'un polymorphe à un autre, engendrent d'importantes variations des distances Cu-Cu et par conséquence de grandes modifications des propriétés de luminescence.

1.3. Mesures EXAFS

Des mesures EXAFS ont été menées sur différents clusters, broyés et non broyés, afin d'analyser les variations de l'environnement local des atomes du cuivre. L'objectif est ensuite de remonter aux distances Cu-Cu dans des clusters mécanochromiques broyés. La variation des distances Cu-Cu a également été suivie en température afin d'être comparée à des travaux précédemment menés en diffraction des rayons X sur monocristal pour servir de référence.^[2,7]

1.3.1. Principe de l'EXAFS

La spectroscopie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) est une spectroscopie d'absorption des rayons X permettant de comparer l'arrangement atomique local (distances interatomiques, nombre et nature chimique des atomes voisins) autour du centre absorbeur entre des échantillons ayant une structure similaire. Il est ainsi possible de remonter à des variations de distances interatomiques précises grâce à cette méthode.

Le coefficient d'absorption des rayons X noté μ est une fonction de l'énergie des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu x)$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon, I_0 l'intensité du faisceau incident et I_1 l'intensité du faisceau transmis. Ce coefficient μ présente de brusques variations appelées seuils d'absorption. Ces seuils (d'énergie notée E_0) correspondent à l'énergie de la transition entre le niveau de cœur et le premier niveau vacant d'énergie la plus basse et sont donc caractéristiques d'un élément donné. Les seuils K, L_I , L_{II} , L_{III} ... correspondent aux transitions d'un niveau de cœur 1s, 2s, 2p... vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. A basse énergie ($E < E_0$), la transition d'un électron du niveau de cœur n'est pas possible, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone. Au-delà du seuil ($E > E_0$),

l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé photo électron) vers le continuum avec une certaine énergie cinétique (E_c). Pour un atome totalement isolé, la loi de Bragg-Pierce indique que le spectre d'absorption présente une décroissance monotone suivant une puissance de l'énergie E^{-3} entre les discontinuités de seuil. Le coefficient d'absorption est alors appelé coefficient d'absorption atomique et noté μ_0 . Cette décroissance monotone est à peu près obtenue pour les gaz monoatomiques.^[8]

En revanche, dans le cas d'un solide, les photoélectrons sortant de l'atome absorbeur peuvent interférer avec ceux diffusés par les atomes voisins. Ces interférences se traduisent par la présence d'oscillations sur le coefficient d'absorption qui s'étendent sur environ 1000 eV après le seuil. Ce sont ces oscillations qui sont à l'origine du signal EXAFS. Le signal EXAFS est noté χ et s'écrit :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Il faut noter que les premières oscillations dans les 10 à 100 eV après le seuil font partie de la région dite XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) et correspondent à des interférences dues à de la diffusion multiple des photoélectrons. Cette zone ne doit pas être prise en compte pour le signal EXAFS qui concerne uniquement les interférences des électrons en régime de diffusion simple. Dans ce travail, la partie XANES des spectres d'absorption des rayons X obtenus ne sera pas exploitée bien qu'elles présentent des variations entre les échantillons étudiés et qu'il soit donc possible d'en tirer de l'information. En effet, dans notre cas le traitement du signal XANES demande de nombreuses simulations numériques afin de pouvoir ajuster le signal et récupérer l'information sur la géométrie de l'environnement local, ce dont nous n'avons pas les moyens.

La formulation du signal EXAFS ne sera pas détaillée ici (pour cela, voir par exemple^[9-11]). Dans le cas d'une absorption au seuil K et pour un milieu isotrope, elle est couramment formulée :

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j |f_j(\pi, k)|}{kR_j^2} \exp(-2k^2\sigma_j^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_j + 2\delta_1^0(k) + \phi_j(k))$$

Avec k le vecteur d'onde, j le type de diffuseur (nature chimique de l'atome diffuseur), N_j le nombre de voisins, $f_j(\theta, k)$ la probabilité de diffusion sous un angle θ , R_j la distance à l'atome absorbeur, σ_j le coefficient de Debye-Waller, λ la longueur de cohérence de l'électron, δ_1^0 le déphasage initial de l'électron et ϕ_j le déphasage induit par le diffuseur.

En première approximation, la fréquence du signal EXAFS est liée aux distances entre l'atome absorbeur et ses voisins (R_j) et son amplitude au nombre de voisins (N_j) et coefficient de Debye-Waller (σ_j). Le traitement mathématique du signal EXAFS permet ensuite, pour chaque élément chimique (indice j), de remonter au nombre de voisins (N_j) et à leur distance (R_j) avec le centre absorbeur.

Le principe de cette technique repose donc sur la mesure et l'analyse des oscillations observées après le seuil dans le spectre d'absorption des rayons X d'un matériau solide ou liquide.

1.3.2. Traitement du signal EXAFS

Nos données EXAFS ont été collectées à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) sur la ligne de lumière BM23. Les spectres d'absorption au seuil K du cuivre obtenus ont été traités avec le logiciel *Athena* et les signaux EXAFS ainsi obtenus ont été modélisés avec le logiciel *Artemis* qui utilise les standards théoriques du logiciel FEFF et la bibliothèque Ifeffit.^[12-14]

Le calcul est automatisé dans ces logiciels. Les étapes effectuées manuellement sont résumées dans la figure 1-15. Pour la partie modélisation dans le logiciel *Artemis*, un fichier CIF (*Crystallographic Information File*) contenant les positions atomiques dans le cristal est nécessaire. En effet, les calculs pour l'ajustement du signal ont besoin d'une indication initiale des positions des atomes pour ensuite évaluer leurs variations et extraire les paramètres N_j , R_j et σ_j . Dans notre cas, le paramètre N_j est fixé car le nombre de voisins du centre absorbeur (atome de cuivre) ne varie pas d'un échantillon à l'autre (Figure 1-16). En effet, l'intégrité de chaque cluster est préservée avec le broyage ou le changement de température comme l'ont montré les analyses chimiques.^[1,5]

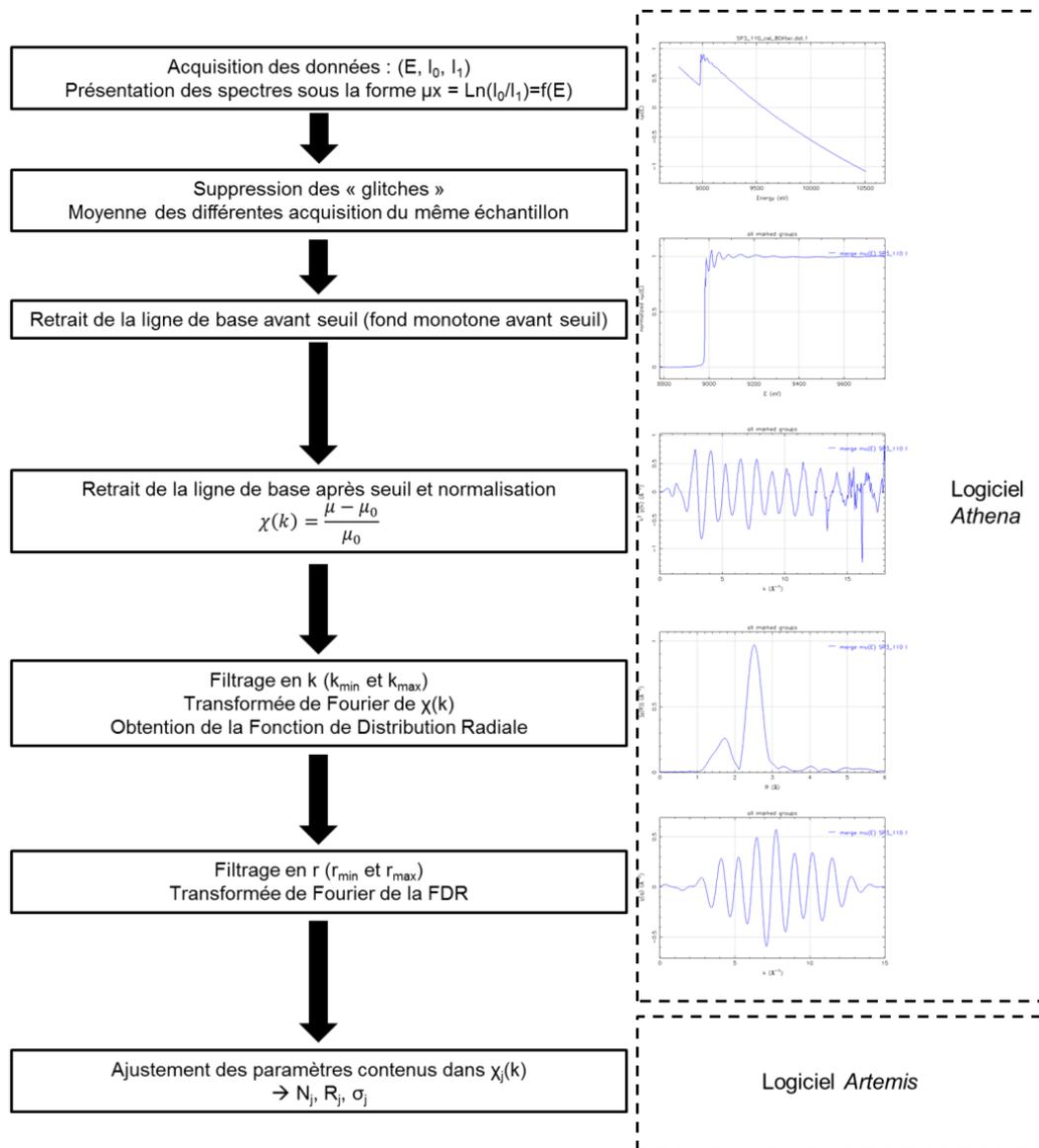


Figure 1-15 : Organigramme du traitement EXAFS

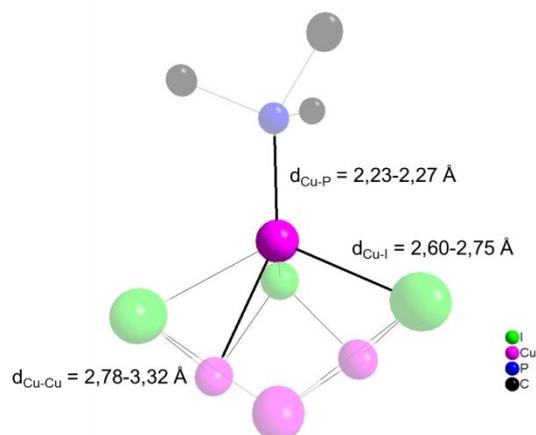


Figure 1-16 : Représentation schématique de l'environnement d'un atome de cuivre dans un cluster $[Cu_4I_4L_4]$ (L est un ligand phosphine) avec les gammes de distances interatomiques attendues.

1.3.3. Echantillons étudiés

Les échantillons analysés sont les suivants :

- Cluster $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_2PPh_2)_2]$ noté C-SiO
- Cluster $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2-CH=CH_2))_4]$ noté C-allyle
- Cluster $[Cu_4I_4(PPh_2(O-CH_2-CH_3))_4]$ noté C-OEt
- Cluster $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ noté C-Ph₃
- Cluster $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2-CH_2-CH_3))_4]$ noté C-propyle
- Cluster $[Cu_4I_4(PPh_2(C_6H_5-CH_2-OH))_4]$ noté C-BnOH

Les spectres d'absorption des rayons X des clusters C-SiO, C-allyle et C-OEt ont été enregistrés à 80K. Chaque échantillon a été mesuré avant et après broyage dans le but d'observer d'éventuelles différences structurales en EXAFS.

Les spectres d'absorption des rayons X des clusters C-Ph₃, C-propyle et C-BnOH ont été effectués à plusieurs températures entre 80K et température ambiante dans le but d'observer les effets de la température sur le signal et de les comparer aux données de diffraction des rayons X sur monocristal en température.^[2,7,15]

1.3.4. Influence du broyage sur le signal EXAFS

Comme vu dans le chapitre 1, le cluster C-SiO possède de nombreux polymorphes. La forme C-SiO(3) présente du mécanochromisme de luminescence et a été analysées en EXAFS. Ce composé est celui qui présente l'élargissement le plus important de ses pics de diffractions après broyage sur l'ensemble des clusters de la série. Il est donc le composé pour lequel la plus importante modification structurale est attendue.

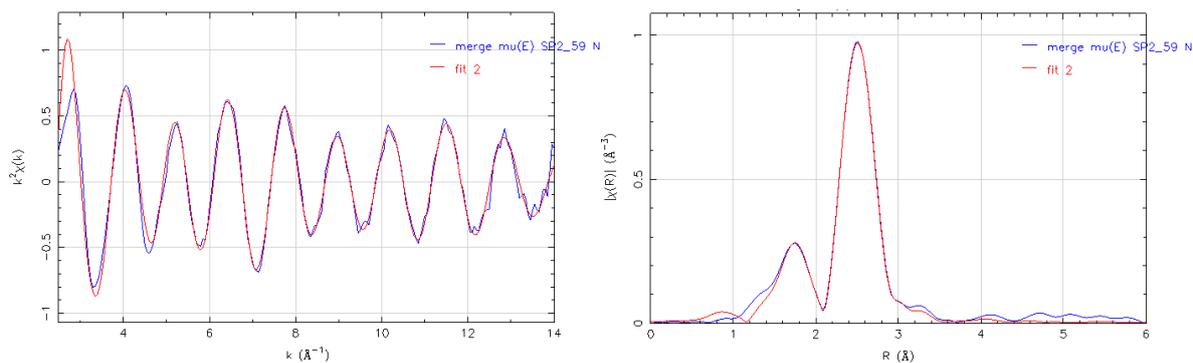


Figure 1-17 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-SiO(3) non broyé et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite). Sont représentés en bleu le signal et en rouge l'ajustement.

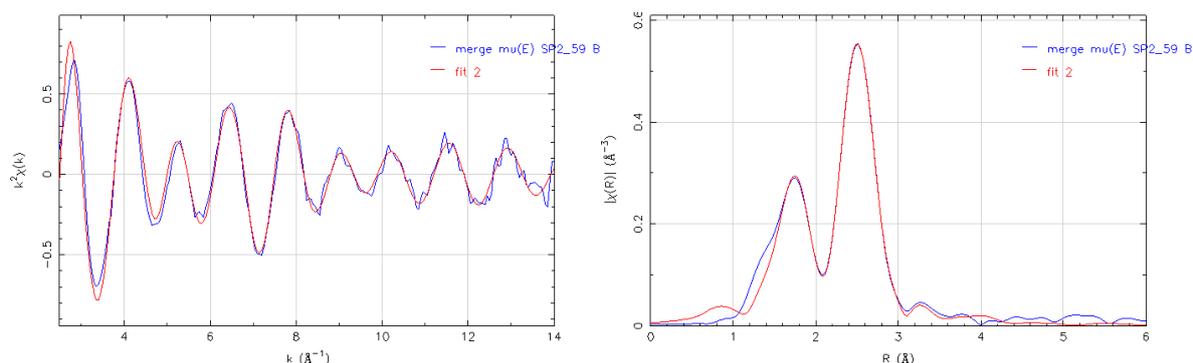


Figure 1-18 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-SiO(3) broyé et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite). Sont représentés en bleu l'échantillon le signal et en rouge l'ajustement.

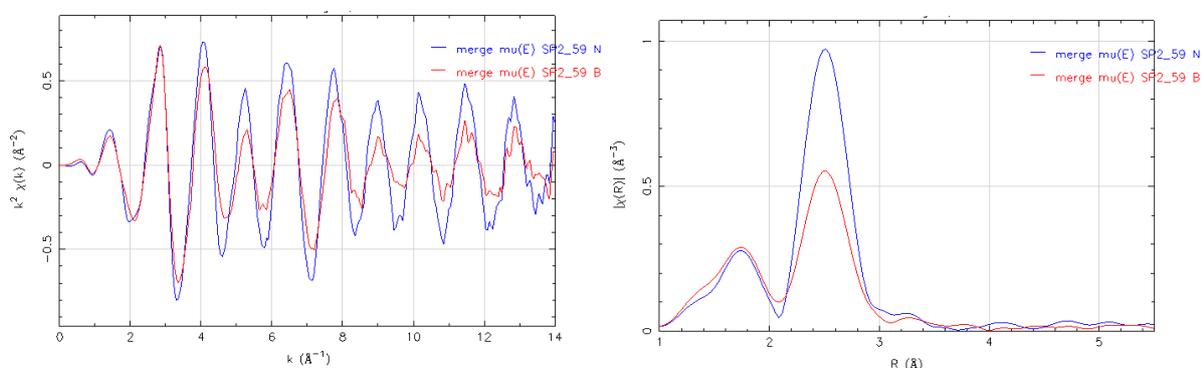


Figure 1-19 : Comparaison entre les signaux EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-SiO (à gauche) et entre les FDR correspondantes (à droite). Sont représentés en bleu l'échantillon non broyé et en rouge l'échantillon broyé.

Les signaux EXAFS présentent tous la même phase. La différence réside dans les amplitudes qui varie avec la qualité cristalline des échantillons. En effet, le signal du composé broyé est plus faible et plus bruité aux grands k car l'ordre à grande distance est moins important. L'intensité du pic principal sur les FDR dépend également de la qualité cristalline car il est directement lié à l'amplitude des oscillations EXAFS et de leur amortissement. En effet, lorsqu'il y a un fort amortissement, l'intensité du pic est faible et inversement. Le décalage des pics entre les FDR est d'avantage dû à leur élargissement causé par la différence de qualité de signal qu'à une différence de phase de l'électron à la sortie du diffuseur en fonction de sa nature chimique. De façon générale, il est très délicat de conclure directement à partir d'une FDR car les distances affichées dépendent fortement des calculs

effectués sur les données expérimentales. L'étape d'ajustement des données par des paramètres judicieusement choisis est nécessaire pour pouvoir comparer des données obtenues pour un traitement mathématique identique.

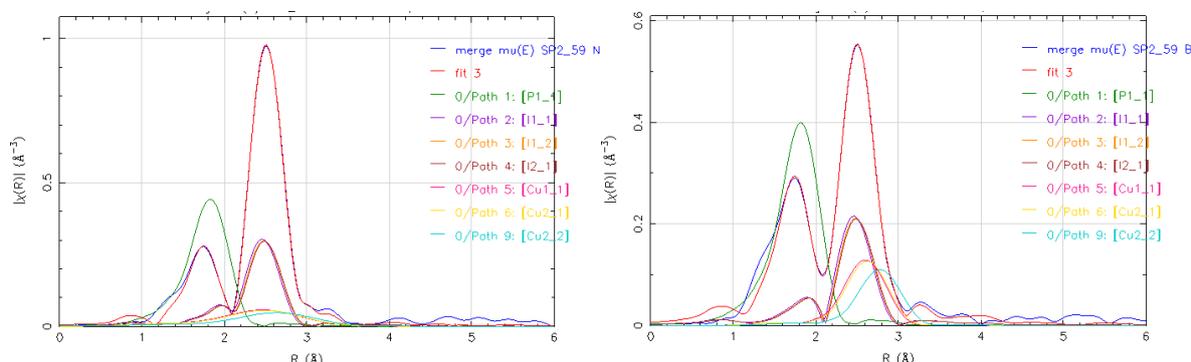


Figure 1-20 : FDR, ajustement et contributions des chemins de diffusion Cu-Cu, Cu-I et Cu-P des échantillons non broyé (à gauche) et broyé (à droite) du cluster C-SiO(3).

La figure 1-20 montre que le premier pic observé sur les FDR situé entre 1 et 2,2 \AA correspond aux contributions des chemins de diffusion entre les centres absorbants, qui sont les atomes de cuivre, et les atomes de phosphores. Le pic principal situé entre 2,2 et 3 \AA regroupe quant à lui les contributions des chemins de diffusion entre les centres absorbants et les atomes d'iode mais aussi les atomes de cuivre.

Les contributions des chemins de diffusion Cu-Cu sont faibles pour l'échantillon broyé et augmentent légèrement après le broyage. Les contributions des chemins Cu-I diminuent après le broyage et celles des chemins Cu-P ne varient presque pas. Le fait que les chemins Cu-P ne varient pas est cohérent car la liaison de coordination formée entre le phosphore et le cuivre est une liaison forte à la différence des liaisons Cu-Cu et Cu-I qui sont plus faibles. Les variations des contributions des chemins Cu-Cu et Cu-I indiquent donc une modification structurale du cœur du cluster avec le broyage. On remarquera également la superposition des contributions des chemins Cu-Cu et Cu-I.

Les ajustements réalisés sur les spectres EXAFS ont permis d'extraire les paramètres ΔR_i (en \AA) et σ_i (en \AA). Le premier de ces paramètres correspond à la différence entre la distance au centre émetteur de l'élément i déterminée par l'ajustement du spectre EXAFS et cette même distance mesurée sur le fichier de structure utilisé pour l'ajustement. Le second paramètre correspond au coefficient de Debye-Waller de l'élément i qui rend compte de l'amortissement du signal EXAFS. Ce paramètre prend donc en compte le désordre d'une position atomique en fonction du temps (vibrations dues à la température) et de l'espace (variabilité statistique sur la position de l'atome). Comme expliqué précédemment, le paramètre N_i correspondant au nombre de voisins est fixé car la structure moléculaire du cluster n'est pas altérée par le broyage comme en témoigne les analyses effectuées avant et après broyage du composé.^[5]

Le facteur R est un paramètre statistique calculé par le logiciel correspondant à l'erreur relative entre les données et l'ajustement. Si le facteur R est inférieur à 0,2 alors l'ajustement est bon, s'il est supérieur à 0,5 alors l'ajustement est mauvais. D'autres paramètres statistiques sont calculés par le logiciel comme le χ^2 et le χ^2 réduit mais ceux-ci ne sont pas présentés ici car ils ne seront pas discutés.

Dans le cas du cluster C-SiO, σ_I augmente avec le broyage tandis que σ_{Cu} diminue et ne σ_P varie pas significativement. Les variations de σ_P et σ_I sont cohérentes si on considère que la liaison Cu-P est forte et n'est donc pas modifiée et que les cœurs inorganiques sont relaxés ce qui augmente le désordre sur les atomes d'iode après le broyage. La diminution de σ_{Cu} avec le broyage est surprenante car cela pourrait signifier que le broyage diminue le désordre sur les atomes de cuivre ce qui n'est pas cohérent avec l'augmentation de σ_I . La raison physique de cette variation n'est donc pas clairement identifiée.

Les ΔR_i ne sont pas à 0 pour l'échantillon non broyé car la mesure EXAFS n'a pas été faite à la même température que celle de diffraction des rayons X pour déterminer la structure (150 K). Les variations des distances mesurées après broyage indiquent qu'elles ne changent pas significativement vu les incertitudes.

	ΔR_P	ΔR_I	ΔR_{Cu}	σ_P	σ_I	σ_{Cu}	facteur R
Non Broyé	-0,015355 $\pm 0,008928$	-0,024928 $\pm 0,003933$	-0,060611 $\pm 0,026714$	0,003530 $\pm 0,001581$	0,005633 $\pm 0,000981$	0,061844 $\pm 0,016427$	0,00074014
Broyé	-0,017708 $\pm 0,004656$	-0,024549 $\pm 0,010250$	-0,036412 $\pm 0,025253$	0,004691 $\pm 0,001168$	0,009660 $\pm 0,000762$	0,005324 $\pm 0,001773$	0,00117303

Tableau 1-12 : Résultats de l'ajustement des paramètres EXAFS pour le cluster C-SiO.

Les résultats obtenus pour les clusters C-allyle et C-OEt sont très similaires à ceux obtenus pour C-SiO. Les spectres, ajustements et paramètres obtenus pour ces deux clusters sont présentés en annexe. Comme pour le cluster C-SiO, les clusters C-allyle et C-OEt ne présentent pas de différence de fréquence entre les spectres EXAFS avant et après broyage. L'amortissement des oscillations de leurs spectres EXAFS est moins important après broyage que pour le cluster C-SiO. Une différence notable entre ces échantillons et l'évolution des contributions des chemins Cu-Cu après le broyage. En effet, dans le cas de C-SiO ces contributions augmentent avec le broyage alors qu'elles ne varient pas pour le cluster C-allyle et qu'elles diminuent pour le cluster C-OEt. Les contributions des chemins Cu-Cu restent toujours superposées à celles des chemins Cu-I. Les paramètres EXAFS pour les clusters C-allyle et C-OEt ne varient pas significativement après le broyage excepté pour ΔR_P , σ_P et σ_{Cu} qui diminuent et σ_I qui augmente pour le cluster C-OEt. Ceci indique que les distances des liaisons Cu-P peuvent également être modifiées avec le broyage bien que ces liaisons soient plus fortes que les liaisons Cu-Cu et Cu-I. De la même façon que pour C-SiO, la diminution de σ_{Cu} n'est pas bien comprise alors que l'augmentation de σ_I indique un plus grand désordre dans le cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster. De la même façon que pour C-SiO, la variation de σ_{Cu} n'est pas clairement comprise. La superposition des contributions des chemins Cu-Cu et Cu-I vient peut-être perturber l'ajustement des paramètres, ceci pourrait expliquer les variations non attendues de σ_{Cu} .

1.3.5. Influence de la température sur le signal EXAFS

Comme vu précédemment, le cluster C-Ph₃ possède deux polymorphes. Le premier cristallise dans un groupe d'espace monoclinique et le second dans un groupe d'espace cubique. C'est le composé monoclinique qui a été analysé en EXAFS.

Le cluster C-Ph₃ présente, comme tous les clusters cubane d'iodure de cuivre, du thermochromisme de luminescence. Afin de suivre l'évolution de la structure du cluster avec la température, des spectres EXAFS ont été réalisés à 80K, 150K et 200K. Ceci permettra d'avoir un aperçu de l'effet de la température sur les mesures EXAFS mais aussi de rapprocher les résultats obtenus de ceux sur les composés mécano-chromiques. En effet, le même ordre de grandeur des changements de distances

entre atomes de cuivre est attendu pour le thermochromisme que pour le mécanochromisme. Les distances Cu-Cu varient de 3 à 5% entre la température ambiante et 20K.^[2]

Des études de diffraction de rayons X en température sur des monocristaux de ce composé ont déjà été menées.^[2,7] Celles-ci montrent, entre 400K et 20K, une diminution avec la température du volume de la maille cristalline passant de 7160,3 Å³ à 6727,5 Å³ ainsi que du volume du tétraèdre de cuivre d'environ 3,2 Å³ à 2,7 Å³. Ces variations de volume se traduisent également en variation des distances entre les atomes de cuivre et leurs voisins ce qui devrait être visible en EXAFS.

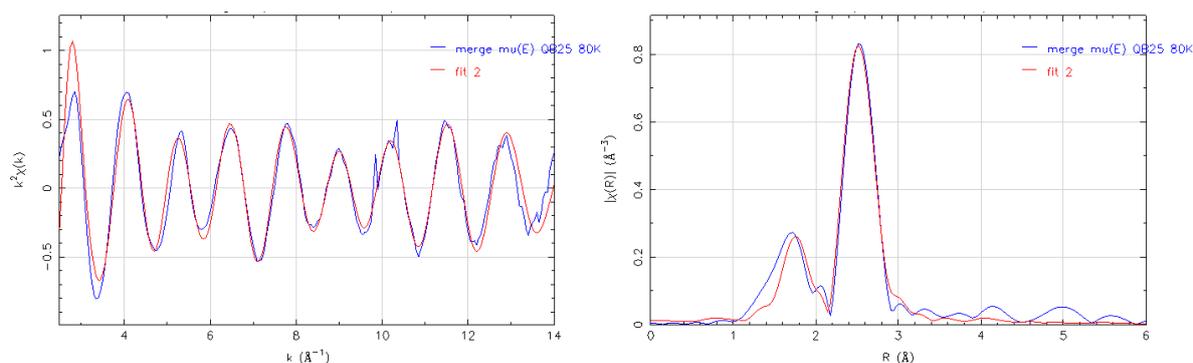


Figure 1-21 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-Ph₃ et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite). Sont représentés en bleu le signal et en rouge l'ajustement.

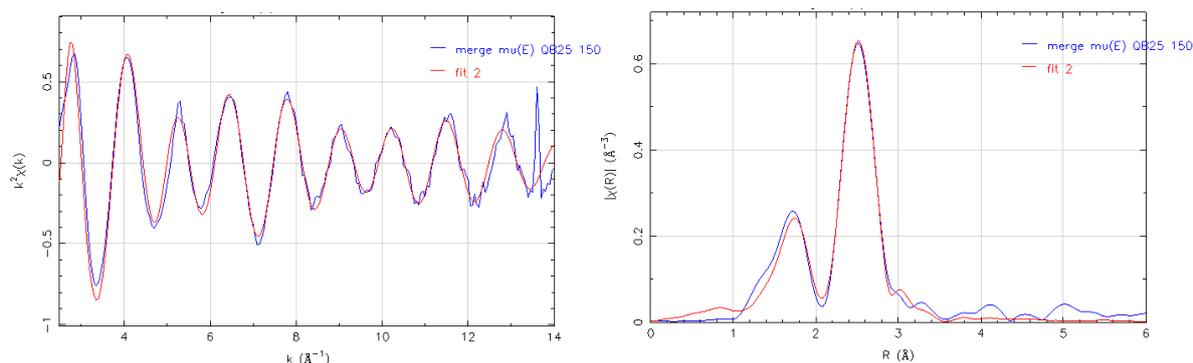


Figure 1-22 : Signal EXAFS obtenu à 150K pour le cluster C-Ph₃ et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite). Sont représentés en bleu le signal et en rouge l'ajustement.

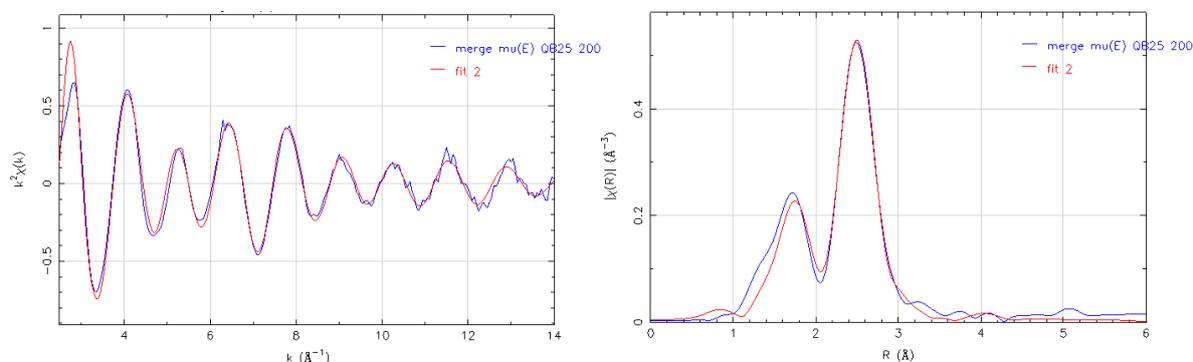


Figure 1-23 : Signal EXAFS obtenu à 200K pour le cluster C-Ph₃ et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite). Sont représentés en bleu le signal et en rouge l'ajustement.

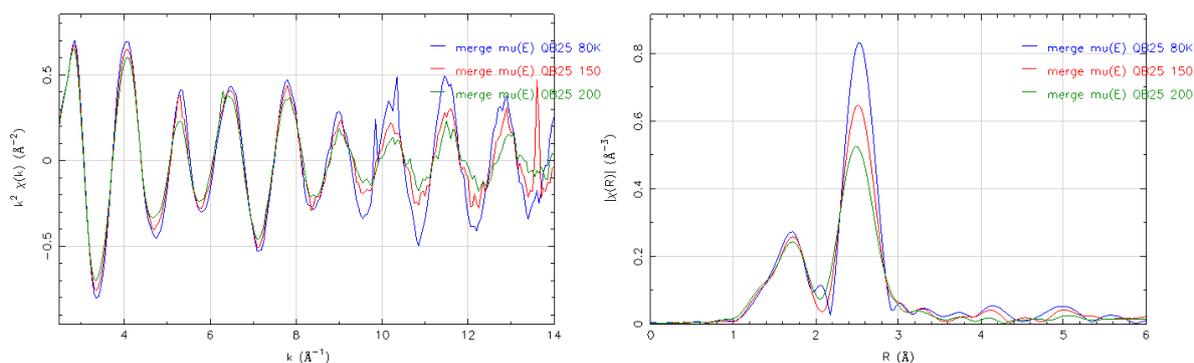


Figure 1-24 : Comparaison entre les signaux EXAFS obtenu à 80K (en bleu), 150K (en rouge) et 200K (en vert) pour le cluster C-Ph₃ (à gauche) et entre les FDR correspondantes (à droite).

Les spectres EXAFS obtenus nous montrent deux choses. La première est que les phases des signaux EXAFS sont conservées entre les différentes températures ce qui signifie que la structure du cœur du cluster ne subit pas de transformation très importante. La seconde est que l'amortissement du signal augmente avec la température ce qui se traduit également par une diminution de l'intensité du pic principal de la FDR. Ceci est dû au coefficient de Debye-Waller situé dans le terme d'amortissement de l'équation de l'EXAFS qui augmente avec la température.

Les décalages entre les pics principaux des FDR aux différentes températures doivent être d'avantage lié à leur élargissement dû à l'augmentation du rapport signal/bruit avec la température qu'au déplacement réel des atomes de cuivre du cluster. En effet, une variation non symétrique de la largeur d'un pic provoquée par les variations de largeurs et d'intensité des sous-pics qui le constitue entraîne le décalage de son maximum.

	ΔR_p	ΔR_I	ΔR_{Cu}	σ_p	σ_I	σ_{Cu}	facteur R
80K	0,000315 $\pm 0,015975$	-0,036062 $\pm 0,008485$	-0,362425 $\pm 0,021266$	0,003043 $\pm 0,006033$	0,006949 $\pm 0,002148$	0,016579 $\pm 0,007077$	0,002238252
150K	-0,013831 $\pm 0,006445$	-0,027909 $\pm 0,033619$	-0,211996 $\pm 0,004065$	0,004939 $\pm 0,002081$	0,019933 $\pm 0,010808$	0,002041 $\pm 0,005416$	0,002188031
200K	-0,010683 $\pm 0,004731$	-0,048112 $\pm 0,004317$	-0,080130 $\pm 0,023615$	0,005225 $\pm 0,001730$	0,008771 $\pm 0,001366$	0,054750 $\pm 0,016932$	0,003714064

Tableau 1-13 : Résultats de l'ajustement des paramètres EXAFS pour le cluster C-Ph₃.

Les résultats obtenus pour les clusters C-propyle et C-BnOH sont similaires à ceux obtenus pour le cluster C-Ph₃ et sont présentés en annexe. Tous ces résultats sont donc considérés dans leur globalité pour pouvoir tirer des tendances. Le tableau 1-13 donne une idée de l'évolution des paramètres EXAFS avec la température. Sur l'ensemble des données, la plupart des ΔR_i ne varient pas significativement avec la température. Lorsque leur variation est significative comme par exemple pour le ΔR_{Cu} du cluster C-Ph₃ et le ΔR_p du cluster C-BnOH, la tendance est l'augmentation des distances avec la température ce qui est cohérent avec la diffraction des rayons X.

Les coefficients de Debye-Waller σ_i varient également peu dans l'ensemble et les variations significatives montrent une augmentation des σ_i avec la température. Ceci est à attribuer à l'augmentation de l'agitation thermique classique lors du réchauffement du composé.

1.3.6. Discussion

Les mesures EXAFS montrent peu de variations significatives des paramètres d'ajustement entre les échantillons avant et après broyage notamment à cause des erreurs statistiques inhérentes au traitement mathématique relativement grandes. Les quelques variations significatives relevées ne permettent pas de donner de tendance claire de l'évolution des paramètres ΔR_i ou σ_i avec le broyage. Il est donc difficile de tirer des conclusions sur ces expériences quant aux modifications structurales induites par le broyage dans le cœur du cluster au voisinage des atomes de cuivre.

Les mesures en température permettent de dégager une tendance pour les coefficients de Debye-Waller et les distances interatomiques qui augmentent avec la température. Ceci est cohérent avec l'augmentation de l'agitation thermique qui provoque une décroissance du signal EXAFS plus rapide ainsi qu'avec les données obtenues en diffraction des rayons X sur monocristal dans des études précédemment publiées.^[2,7,15]

Le manque d'information obtenue sur la variation des positions des atomes du cœur du cluster dans le cas de l'étude en température alors que l'ordre de grandeur des changements de distances entre atomes de cuivre attendu est le même pour le thermochromisme que pour le mécanochromisme nous confirme que l'EXAFS ne peut pas permettre facilement de remonter à ces variations pour nos échantillons. La difficulté à obtenir de l'information est notamment liée au fait que les contributions des chemins Cu-I et Cu-Cu se recouvrent comme on peut le voir sur les FDR. Cet inconvénient est intrinsèque à l'échantillon et ne peut être surmonté.

Le peu de différence entre les spectres des composés broyés et non broyés ainsi que l'absence de tendances dans les variations des paramètres ΔR_i ou σ_i après broyage peut tout de même interpeller. En effet, cela semble indiquer que seule une faible partie du composé broyé est modifiée, comme la surface par exemple, une grande partie du matériau restant donc inchangée. Or les phénomènes de luminescence peuvent être très sensibles à la surface tandis que les rayons X sondent le volume de la matière. L'absence de variation importante des spectres EXAFS entre les composés broyés et non broyés permet donc de montrer que l'effet du broyage sur la structure est localisé et n'impacte pas tout le volume de l'échantillon ce qui valide les mesures précédemment réalisées en diffraction des rayons X sur poudre. L'élargissement des pics de diffraction de ces composés après broyage observé dans d'autres études doit donc indiquer une forte diminution de la taille des domaines de cohérence sans que le cœur des cristallites obtenues ne soit structuralement modifié.

1.3.7. Conclusion

Cette étude EXAFS a montré qu'il est compliqué d'obtenir des informations sur les variations des distances interatomiques dans nos échantillons aussi bien en température qu'après broyage. Cette difficulté provient notamment de la superposition des contributions des chemins Cu-Cu et Cu-I qui les rend difficiles à discriminer ce qui impacte ensuite l'ajustement des paramètres EXAFS. Cette absence de variation apporte cependant une indication intéressante sur les composés broyés. En effet, comme le signal EXAFS est peu modifié par le broyage, cela signifie que la modification structurale des composés se fait de façon minoritaire sur l'ensemble du volume des échantillons. Ces modifications peuvent donc intervenir essentiellement à la surface des cristallites de cluster permettant un changement visible de l'émission de l'échantillon sans modifier une grande partie de son volume. Ceci vient confirmer des mesures précédemment réalisées en diffraction des rayons X sur poudre.

1.4. Conclusion du chapitre 1A

Les études menées dans ce chapitre ont analysé la dépendance des propriétés de luminescence des clusters cubane d'iodure de cuivre à plusieurs niveaux. Tout d'abord l'influence du ligand a été considérée en comparant plusieurs clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ avec des ligands plus ou moins électroattracteurs ou électrodonneurs. L'émission de la bande HE montre une dépendance à ce facteur. En effet, la nature des ligands ne permettent pas de contrôler la position de la bande HE mais la barrière énergétique à franchir depuis l'état T_2 (XLCT/MLCT) vers l'état T_1 (CC) ce qui impacte directement la température d'apparition de la bande HE. L'émission de la bande LE a été montrée comme indépendante du caractère électroattracteur ou électrodonneur du ligand mais sensible à la structure cristalline. Ceci mène à l'étude comparative de polymorphes du même cluster cubane. Ces polymorphes présentent chacun une structure particulière avec des propriétés de luminescence qui en découlent. Les paramètres structuraux mis en évidence comme ayant un impact sur la luminescence sont le volume disponible par cluster pour la bande HE ainsi que les distances Cu-Cu minimales et les angles Cu-I-Cu minimaux pour la bande LE. Dans le cas de la bande HE, ceci s'explique par la conformation des ligands qui dépend du volume dont ils disposent. Pour la bande LE, c'est l'effet de stabilisation du niveau émetteur CC par la proximité des atomes de cuivre qui est mis en évidence. Afin de rapprocher ce résultat du mécanochromisme, des mesures EXAFS ont été réalisées à l'ESRF afin d'observer les variations des distances Cu-Cu dans des clusters mécanochromique entre avant et après broyage. Les résultats obtenus n'ont pas permis de remonter précisément à ces variations. Cependant, ils indiquent que seule une petite partie des clusters est impactée par le broyage validant des études précédemment menées en diffraction des rayons X sur poudre.

Ainsi, les propriétés de luminescence des clusters cubane d'iodure de cuivre ont été analysées en fonction de paramètres structuraux ce qui a permis de valider des hypothèses déjà émises sur leur mécanisme ainsi que de mettre en lumière de nouveaux paramètres de contrôle de ces propriétés de luminescence.

1.5. Références

- (1) Perruchas, S.; Goff, X. F. L.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 10967–10969.
- (2) Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (34), 6302–6304.
- (3) Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. *Dalt. Trans* **2012**, *41* (2), 531–539.
- (4) Kahan, W. What has the Volume of a Tetrahedron to do with Computer Programming Languages? <https://people.eecs.berkeley.edu/~wkahan/VtetLang.pdf> (accessed Jul 20, 2017).
- (5) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Fargues, A.; Garcia, A.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Kahlal, S.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (32), 11311–11320.
- (6) Seki, T.; Jin, M.; Ito, H. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (23), 12309–12320.
- (7) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Berhault, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Martineau, C.; Trébosc, J.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4483–4494.
- (8) Hazemann, J. L.; Proux, O. Principes de la spectroscopie EXAFS <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/Sub-Systems/XAS-Station/EXAFS/EXAFS.html> (accessed Jul 24, 2017).
- (9) Teo, B. K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*; Springer Berlin Heidelberg, 1986; Vol. 9.
- (10) Ashley, C. A.; Donovan, S. *Phys. Rev. B* **1975**, *11* (4), 1279–1288.
- (11) Rehr, J. J. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72* (3), 621–654.
- (12) Ravel, B.; Newville, M. In *Journal of Synchrotron Radiation*; International Union of Crystallography, 2005; Vol. 12, pp 537–541.
- (13) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Prange, M. P.; Jorissen, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (21), 5503–5513.
- (14) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Prange, M. P.; Sorini, A. P.; Takimoto, Y.; Vila, F. *Comptes Rendus Phys.* **2009**, *10* (6), 548–559.
- (15) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (21), 10682–10692.

Chapitre 2A. Nouveaux composés mécanochromiques

Au cours de nos travaux, nous avons obtenu plusieurs clusters d'iodure de cuivre présentant des propriétés de mécanochromisme de luminescence. L'obtention de nouveaux composés mécanochromiques est important pour le développement de ce type de matériaux mais également pour vérifier les hypothèses émises sur le mécanisme du mécanochromisme des clusters cubanes d'iodure de cuivre. Ces nouveaux composés peuvent également mettre en lumière de nouveaux mécanismes différents de celui classiquement observé. Dans ce chapitre, nous présenterons donc trois clusters dont nous rapportons les propriétés de mécanochromisme de luminescence et l'étude des mécanismes correspondants. Dans un premier temps, nous nous intéresserons au cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ déjà connu et précédemment étudié^[1-4] qui possède plusieurs formes structurales dont un isomère « chaise » possédant une propriété originale de mécanochromisme de luminescence. Dans un second temps, nous étudierons le cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH})_4]$ dont nous rapportons ici les propriétés de mécanochromisme de luminescence. Enfin, nous présenterons le cas original du cluster cubane $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ qui passe d'un état non émissif à émissif sous l'effet du broyage.

2.1. Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$

2.1.1. Composés obtenus

La recristallisation dans le toluène du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ mène aux formes C-Ph₃(1) ou C-Ph₃(2) selon les conditions expérimentales (concentration, nature des solvants).^[1,2] Les formes C-Ph₃(1) et C-Ph₃(2) sont les deux polymorphes cristallins étudiés dans le chapitre précédent.^[1-3] Leurs structures moléculaires et cristallines sont représentées figures 2-1 et 2-2.

La recristallisation de ce composé dans le chloroforme donne la forme C-Ph₃(3) qui est un isomère de géométrie chaise. Cette forme chaise cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique et possède deux molécules de solvants par cluster. Sa formulation est donc $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CHCl}_3$. La structure moléculaire et cristalline est représentée figure 2-3. La même recristallisation dans le dichlorométhane donne le pseudo-polymorphe $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[5] dont la structure et les propriétés de luminescence sont très proches. Seules les données concernant le solvate chloroforme seront discutées.

Après un traitement thermique qui consiste à chauffer le cluster C-Ph₃(2) vers 300°C pour le fondre puis le tremper immédiatement dans de l'eau froide, un composé amorphe est obtenu qui sera noté C-Ph₃(4). Les spectres RMN ¹H et ³¹P (Annexe Figures B-1 et B-2) correspondent au cluster C-Ph₃ cubane. En effet, les protons correspondent quantitativement à ceux des ligands. Le phosphore montre un pic principal large à -21,0 ppm correspondant bien à un pic de complexation et un pic fin situé à 31,5 ppm intégrant pour quelques pourcents du pic principal correspondant à un pic du ligand oxydé. Ceci indique que le composé s'est peu dégradé lors du traitement thermique ne subissant qu'une oxydation très limitée, ce qui était attendu pour un traitement à l'air sans précaution particulière. De plus, les analyses thermogravimétriques (Annexe Figure B-3) montrent également qu'il n'y a pas de perte de masse du composé à la température du traitement thermique. L'intérêt de ce composé C-

Ph₃(4) est qu'il est complètement amorphe et peut donc servir de référence pour l'analyse des clusters C-Ph₃ broyés.

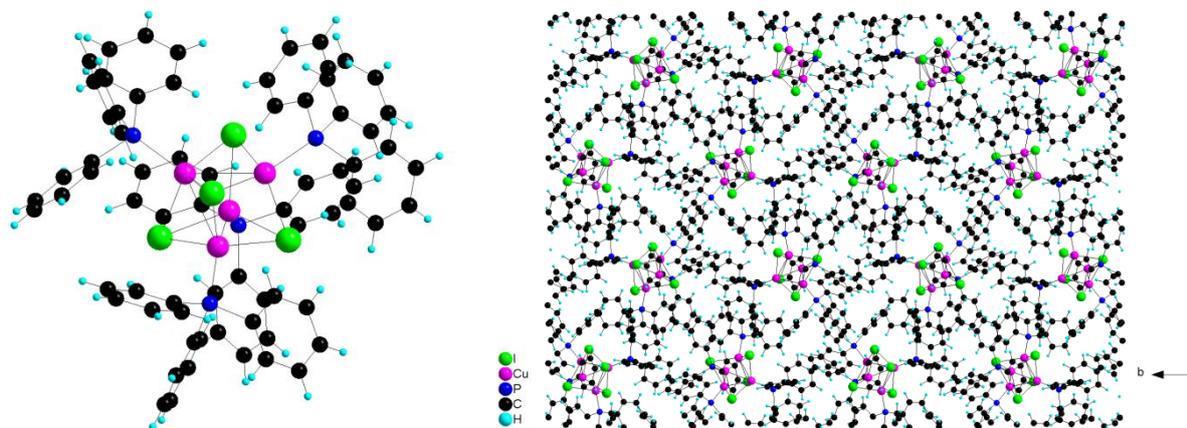


Figure 2-1 : Structure du cluster C-Ph₃(1) (à gauche) et empilement de 2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

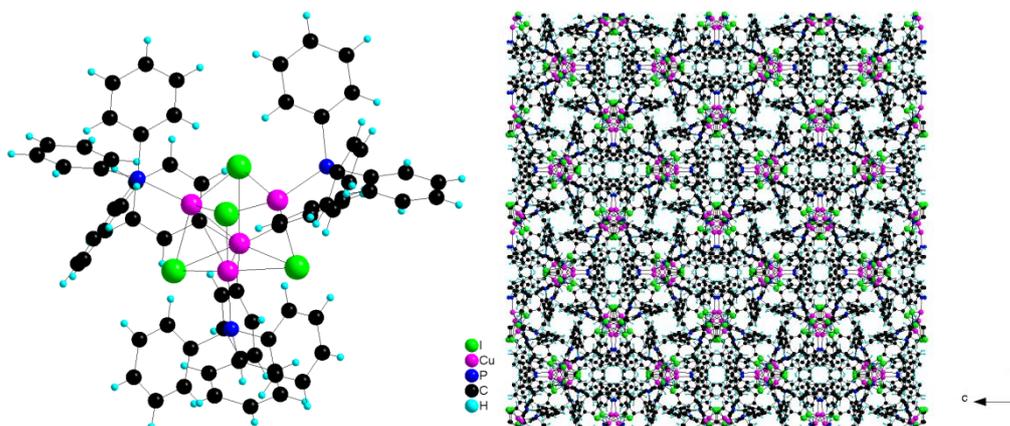


Figure 2-2 : Structure du cluster C-Ph₃(2) (à gauche) et empilement de 2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

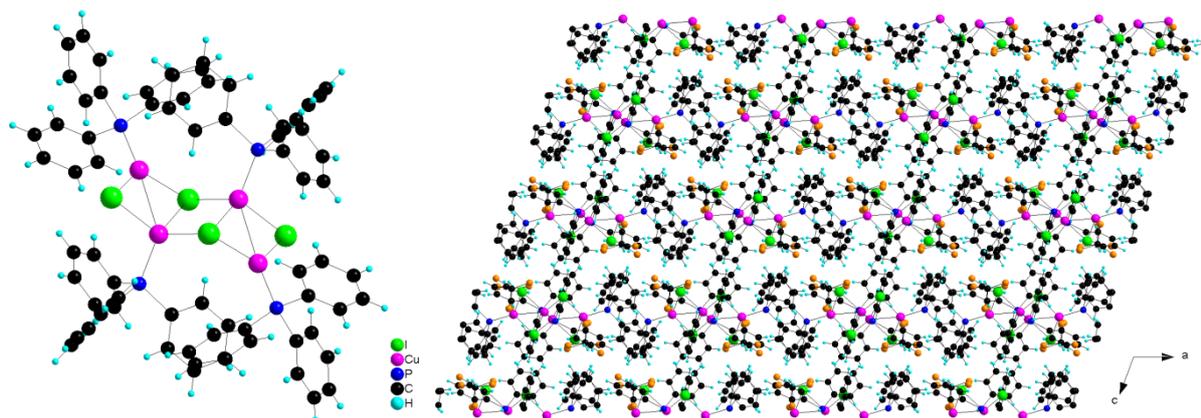


Figure 2-3 : Structure du cluster C-Ph₃(3) (à gauche) et empilement de 2x2 mailles vues selon l'axe b (à droite).
Les vues selon l'axe a et l'axe c sont donné en annexe.

La structure de C-Ph₃(3) montre une organisation lamellaire avec des plans coplanaires à **(a, b)** formés de clusters. Dans la structure de C-Ph₃(2) les contacts courts (inférieurs à la somme des rayons de van der Waals) se font uniquement entre les phényles des ligands (C···H entre 2,670 et 3,389 Å) tandis que

pour C-Ph₃(1) il existe également un contact CH··I entre un phényle et un iode (3,091 Å) et pour C-Ph₃(3) il y a de nombreux contacts CH··Cl et C··Cl des ligands avec la molécule de chloroforme (2,714-3,391 Å). Le nombre de contacts inter-clusters est plus important dans la structure de C-Ph₃(2) que dans celles de C-Ph₃(1) et C-Ph₃(3). Ceci s'illustre par une structure dense, en effet le volume de la maille divisée par le nombre de cluster qui s'y trouvent est de 1660,7(5) Å³ pour la forme C-Ph₃(2) alors qu'il est de 1712,7(7) Å³ pour la forme C-Ph₃(1) et de 1856,73(4) Å³ pour la forme C-Ph₃(3). Ces valeurs sont résumées dans le tableau 2-1. Une sélection de distances interatomiques ainsi que les angles I-Cu-I sont donnés dans le tableau 2-2.

Forme	C-Ph ₃ (1)	C-Ph ₃ (2)	C-Ph ₃ (3)
Groupe d'espace	P 2 ₁ /C	I-43d	C 2/c
Système cristallin	Monoclinique	Cubique	Monoclinique
Paramètres de maille (Å, °)	a = 13,441(1) b = 26,557(1) c = 21,810(1) β = 118,357(2)	a = 29,8406(2)	a = 27,4164(9) b = 15,7727(4) c = 18,2936(6) β = 110,142(1)
Volume de la maille (Å ³)	6851,0(7)	26571,9(5)	7426,91(4)
Volume/cluster (Å ³)	1712,7(7)	1660,7(5)	1856,73(4)

Tableau 2-1 : Résumé des données structurales des formes C-Ph₃(1), C-Ph₃(2) et C-Ph₃(3).

Forme	(1)	(2)	(3)
Cu-Cu	2,7756(5) 2,8199(6) 2,8338(5) 2,8340(5) 3,0376(5) 3,1005(*)	2,855(1) x3 3,123(*) x3	2,8153(7) x2 3,4885(*)
<i>moyenne</i>	2,9002(6)	2,989(1)	3,0397(7)
Cu-I	2,6547(5) 2,6871(4) 2,7044(4) 2,6661(4) 2,6885(5) 2,7103(4) 2,6503(4) 2,6921(5) 2,6925(4) 2,6666(5) 2,6818(4) 2,7117(4)	2,6160(6) x3 2,6724(7) x3 2,7028(5) x3 2,7817(7) x3	2,5324(5) x2 2,5852(6) x2 2,6622(6) x2 2,7027(6) x2 2,7151(5) x2
<i>moyenne</i>	2,6834(5)	2,6932(7)	2,6395(6)
Cu-P	2,258(1) 2,2541(8) 2,253(1) 2,2551(8)	2,247(1) x3 2,261(2) x1	2,241(1) x2 2,226(1) x2
<i>moyenne</i>	2,255(1)	2,251(2)	
Cu-I-Cu	64,08(1) 63,49(1) 68,58(1) 62,44(1) 68,80(1) 70,10(1) 63,71(1) 64,06(1) 70,31(1) 62,52(1) 63,59(1) 63,39(1)	63,78(3) x3 64,57(2) x3 69,40(2) x3 71,89(2) x3	64,11(2) x2 65,58(2) x2 80,17(2) x2 104,39(2) x2
<i>moyenne</i>	65,67(1)	67,41(3)	78,56(2)

(*) Valeurs calculées par un logiciel

Tableau 2-2 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) intraclusters des différentes forme de C-Ph₃.

2.1.2. Caractérisations avant et après broyage

2.1.2.1. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence des composés C-Ph₃(1), C-Ph₃(2) et C-Ph₃(3) ont été caractérisées avant et après broyage manuel dans un mortier ou mécanique au broyeur planétaire, des composés sous forme de poudre. Les composés C-Ph₃(2) et C-Ph₃(3) se sont alors révélés être mécanochromiques. En effet, dans le cas de C-Ph₃(2) le maximum de la bande d'émission se décale de 523 nm avant broyage à 558 nm après broyage au broyeur planétaire (Figure 2-5). De plus, ce décalage s'accompagne d'un élargissement de la bande d'émission. C-Ph₃(3) quant à lui présente initialement une bande de luminescence de faible intensité dans le bleu située autour de 474 nm et un simple broyage manuel fait apparaître une nouvelle bande de luminescence intense centrée à 570 nm lui donnant une couleur d'émission jaune (Figure 2-6). C-Ph₃(1) et C-Ph₃(4) ne sont pas mécanochromiques et présentent une bande d'émission centrée respectivement à 545 nm et 570 nm à température ambiante. Les spectres d'excitations varient très peu d'une forme à l'autre avec un maximum local vers 350 nm.

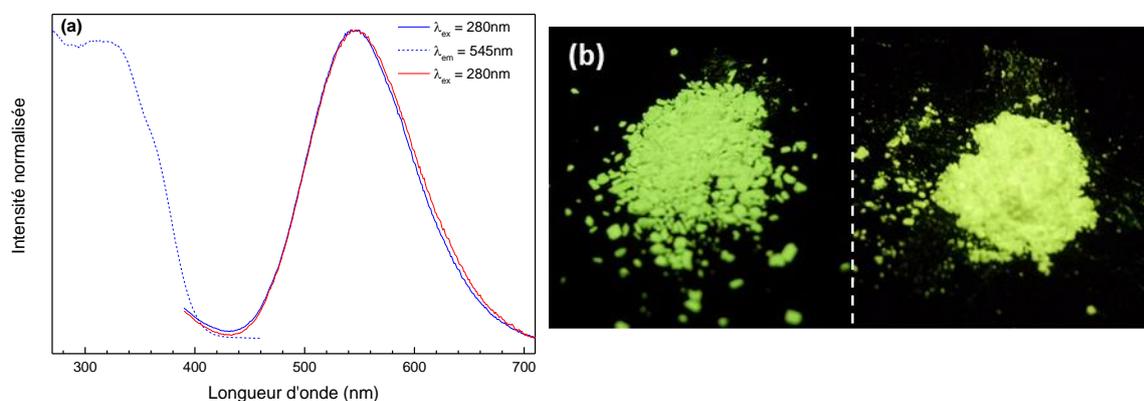


Figure 2-4 : (a) Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) normalisés du cluster C-Ph₃(1) avant broyage (en bleu) et après broyage (en rouge). (b) Photos du cluster C-Ph₃(1) sous UV (365 nm) avant broyage (à gauche) et après broyage (à droite).

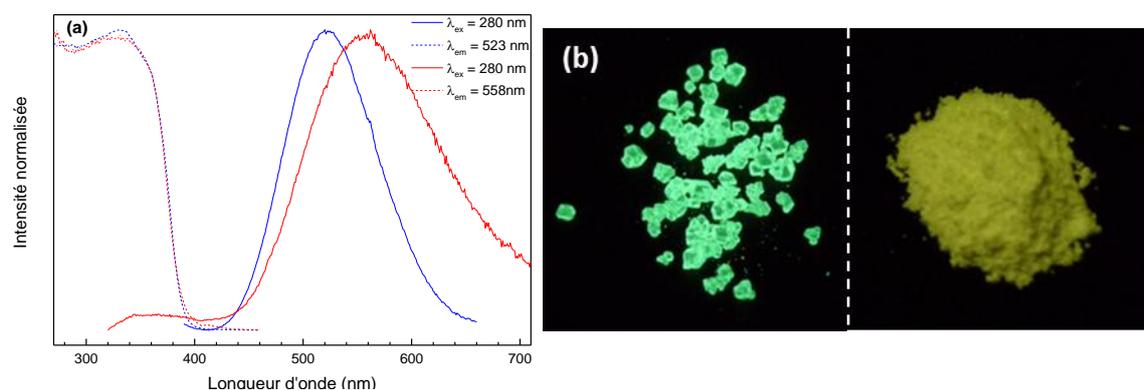


Figure 2-5 : (a) Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) normalisés du cluster C-Ph₃(2) avant broyage (en bleu) et après broyage (en rouge). (b) Photos du cluster C-Ph₃(2) sous UV (365 nm) avant broyage (à gauche) et après broyage (à droite).

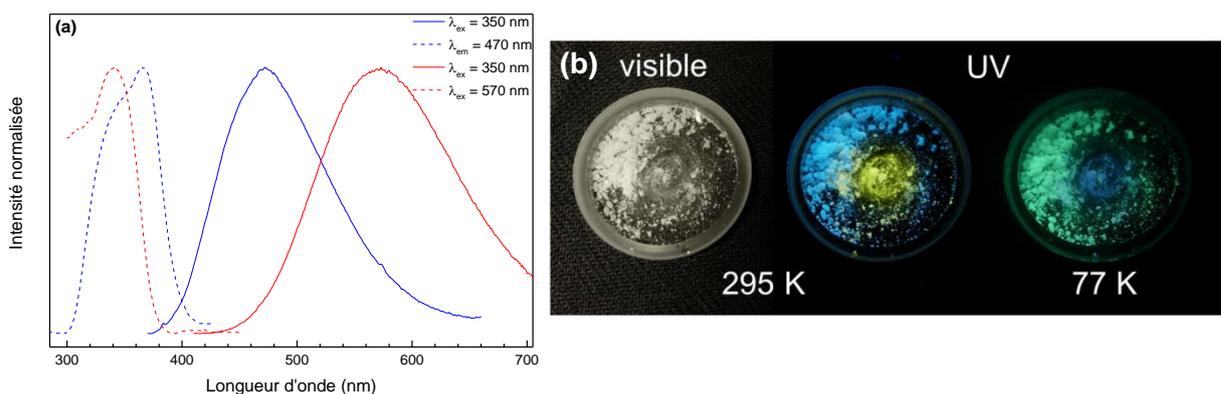


Figure 2-6 : (a) Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) normalisés du cluster C-Ph₃(3) avant broyage (en bleu) et après broyage (en rouge). (b) Photos du cluster C-Ph₃(3) à 295K et sous lumière ambiante (à gauche), à 295K et sous UV (365 nm) (au centre) et à 77K et sous UV (365 nm) (à droite). La poudre dans la partie centrale du creuset est broyée et celle sur l'extérieur ne l'est pas.

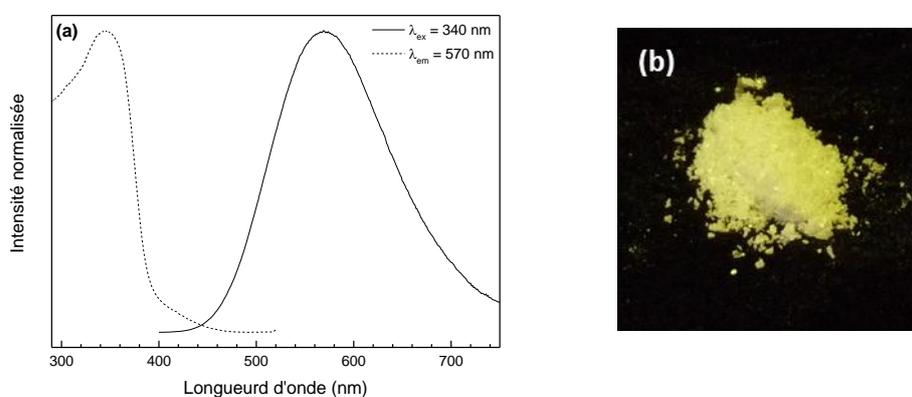


Figure 2-7 : (a) Spectres d'émission (trait plein) et d'excitation (trait pointillé) du cluster C-Ph₃(4). (b) Photo du cluster C-Ph₃(4) sous UV (365 nm).

Tous ces clusters présentent également du thermochromisme de luminescence (Figures 2-6 et 2-8 à 2-11). Les cubanes C-Ph₃(1) et C-Ph₃(2) présentent les bandes LE et HE classiques tandis que la forme chaise C-Ph₃(3) avant broyage ne possède qu'une seule bande même à basse température. Cependant après broyage, C-Ph₃(3) présentent deux bandes comme les clusters cubane. La bande HE du cluster C-Ph₃(2) est plus intense relativement à la bande LE après broyage pour des températures identiques. Le cluster C-Ph₃(4) possède également deux bandes d'émissions, une située autour de 565 nm à température ambiante et une seconde vers 440 nm qui apparaît à partir de 150K. Ces deux bandes et leur comportement correspondent bien aux bandes LE et HE de clusters cubane d'iodure de cuivre ce qui confirme bien que le traitement thermique n'altère pas la forme cubane initiale. Sa bande HE reste moins intense que la bande LE par rapport aux échantillons broyés, même à basse température.

Les rendements quantiques des différentes formes du cluster C-Ph₃ ont été mesurés à température ambiante et sont reportés dans le tableau 2-3. Le cluster C-Ph₃(1) possède un rendement élevé (64%) à température ambiante. Le cluster C-Ph₃(2) possède le rendement le plus élevé (83%) avant broyage mais ce rendement chute environ de moitié après broyage (44%). Le rendement du cluster C-Ph₃(3) est très faible (5%) et augmente légèrement après broyage (16%). Enfin, le cluster C-Ph₃(4) a un rendement peu élevé (23%) par rapport au cluster cristallin avant le traitement thermique. L'émission

des clusters C-Ph₃(1) et C-Ph₃(4) n'étant pas modifiée par le broyage, le rendement des échantillons broyé n'a pas été mesuré.

Forme	C-Ph ₃ (1)	C-Ph ₃ (2)	C-Ph ₃ (3)	C-Ph ₃ (4)
Avant broyage	64% ^[6] / 545 nm	88% / 522 nm	5% / 475 nm	23% / 565 nm
Après broyage	--	44% / 560 nm	16% / 570 nm	--

Tableau 2-3 : Rendements quantiques et λ_{\max} des clusters C-Ph₃(1) à C-Ph₃(4) à température ambiante.

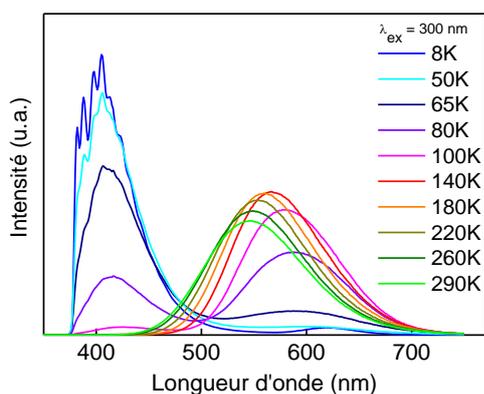


Figure 2-8 : Spectres d'émissions de C-Ph₃(1) en température. D'après ^[6]

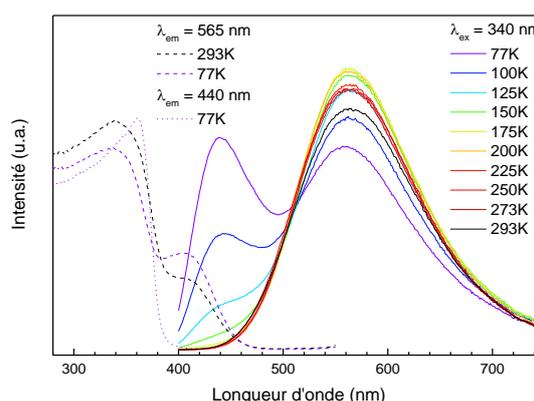


Figure 2-9 : Spectres d'émissions de C-Ph₃(4) en température.

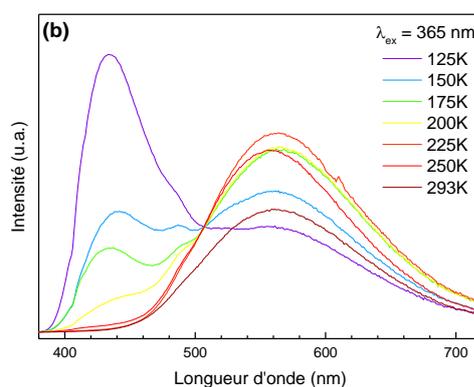
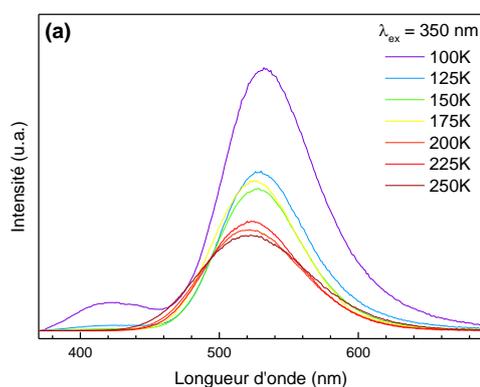


Figure 2-10 : Spectres d'émissions de C-Ph₃(2) non broyé (a) et broyé (b) en température.

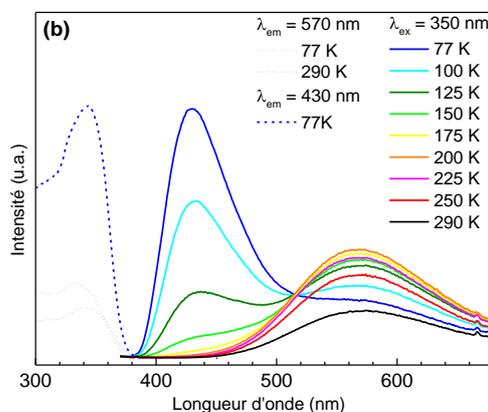
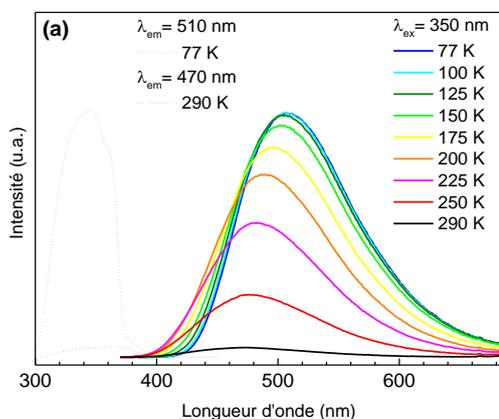


Figure 2-11 : Spectres d'émissions de C-Ph₃(3) non broyé (a) et broyé (b) en température.

2.1.2.2. DRX sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre des clusters C-Ph₃(1), C-Ph₃(2), C-Ph₃(3) et C-Ph₃(4) ont été enregistrés. Les trois premiers composés montrent un bon accord entre les diffractogrammes expérimentaux et les diffractogrammes simulés à partir de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal, ce qui confirme l'homogénéité de l'échantillon.

Les diffractogrammes des échantillons broyés présentent un élargissement des pics de diffraction et une augmentation de la ligne de base du signal. Ceci indique l'amorphisation des composés provoquée par le broyage, c'est-à-dire l'augmentation des défauts dans la structure cristalline. La disparition des pics est d'avantage visible sur la forme C-Ph₃(2) car celle-ci a été broyée au broyeur planétaire alors que les autres formes ont été broyées manuellement. Le choix du broyeur planétaire a été fait car le broyage manuel ne suffisait pas à observer un changement notable des propriétés optiques. Ceci peut d'ailleurs s'expliquer par le grand nombre de liaisons intermoléculaires dans la structure de C-Ph₃(2) et sa densité plus élevée.

Le diffractogramme de la forme C-Ph₃(4) présente trois larges pics dont les intensités décroissent avec l'angle de diffraction. L'absence de pic fin confirme que la forme C-Ph₃(4) est amorphe. Les positions de ces pics larges sont cohérentes avec les diffractogrammes des autres formes. En effet, le premier pic large correspond aux pics intenses présents pour les autres formes à des valeurs de 2θ comprises entre 5° et 10°, le deuxième pour les pics moins intenses situés entre 18° et 30°, enfin le troisième correspond au faible signal observés pour les composés C-Ph₃(1) et C-Ph₃(2) broyés entre 40° et 55°. Le deuxième pic contient également une contribution du porte-échantillon.

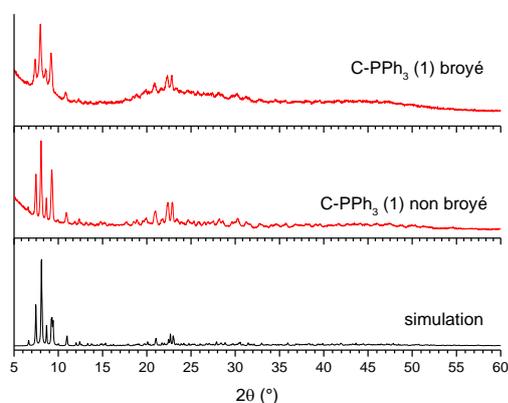


Figure 2-12 : Diffractogrammes de rayons X de poudre de la forme C-Ph₃(1) après broyage, avant broyage et simulé à partir de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

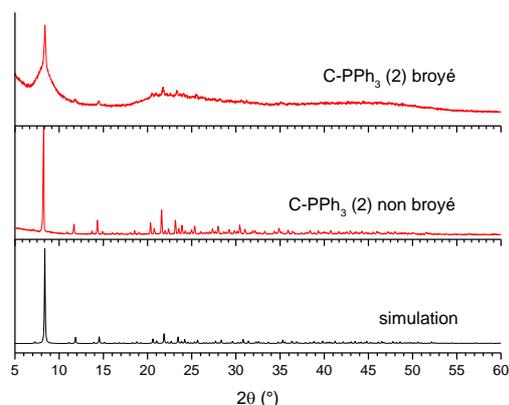


Figure 2-13 : Diffractogrammes de rayons X de poudre de la forme C-Ph₃(2) après broyage, avant broyage et simulé à partir de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

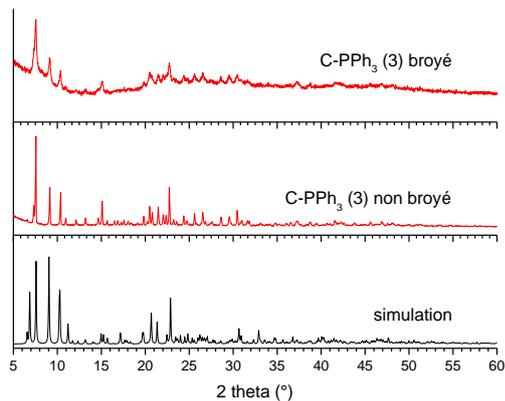


Figure 2-14 : Diffractogrammes de rayons X de poudre de la forme C-Ph₃(3) après broyage, avant broyage et simulé à partir de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

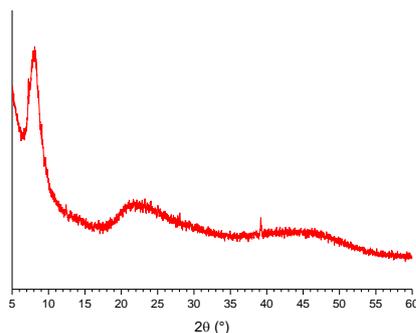


Figure 2-15 : Diffractogramme de rayons X de poudre de la forme C-Ph₃(4).

2.1.2.3. RMN du solide

Les spectres de RMN du solide des noyaux ^{63}Cu , ^1H , ^{31}P et ^{13}C des formes C-Ph₃(2) et C-Ph₃(3) présentant du mécanochromisme de luminescence ont été mesurés avant et après broyage des échantillons par C. Martineau de l'Institut Lavoisier de Versailles (CNRS-UVSQ). Les spectres des échantillons C-Ph₃(2) et C-Ph₃(3) broyés présentent, pour tous les noyaux, des élargissements de pics. Ces élargissements indiquent un désordre plus important à proximité des noyaux sondés. Ils sont particulièrement marqués pour les noyaux ^{31}P et ^{13}C de la forme C-Ph₃(2). Comme dans le cas des diffractogrammes de rayons X, ceci est dû au broyage mécanique, plus intense que le broyage manuel utilisé dans le cas de C-Ph₃(3).

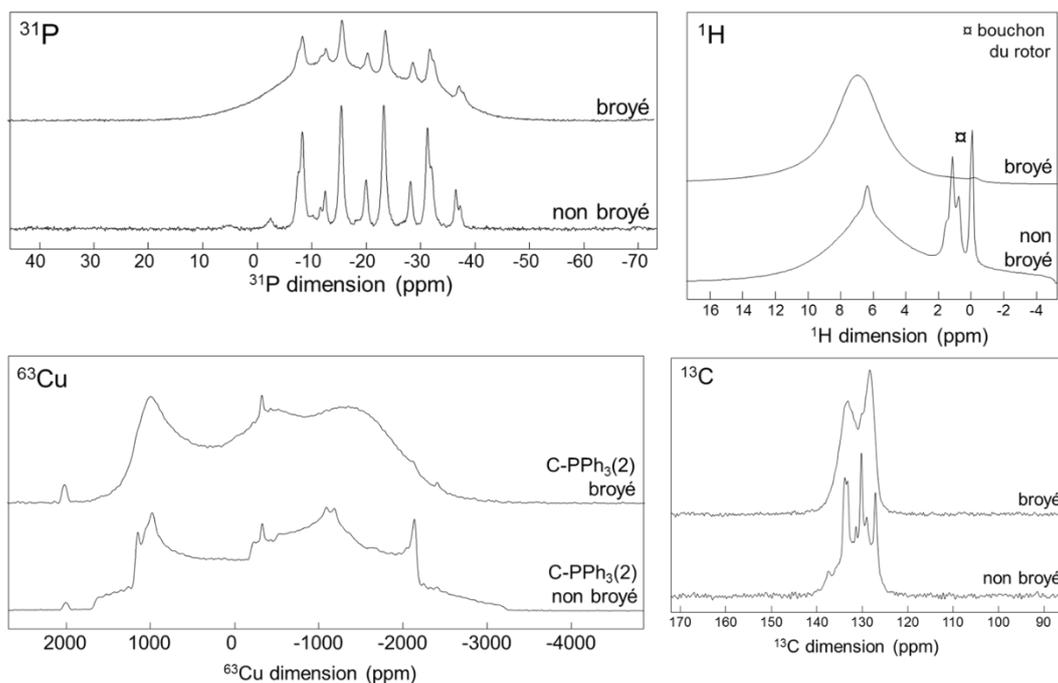


Figure 2-16 : Spectres RMN solide ^{31}P , ^1H , ^{63}Cu et ^{13}C du cluster C-Ph₃(2) avant et après broyage.

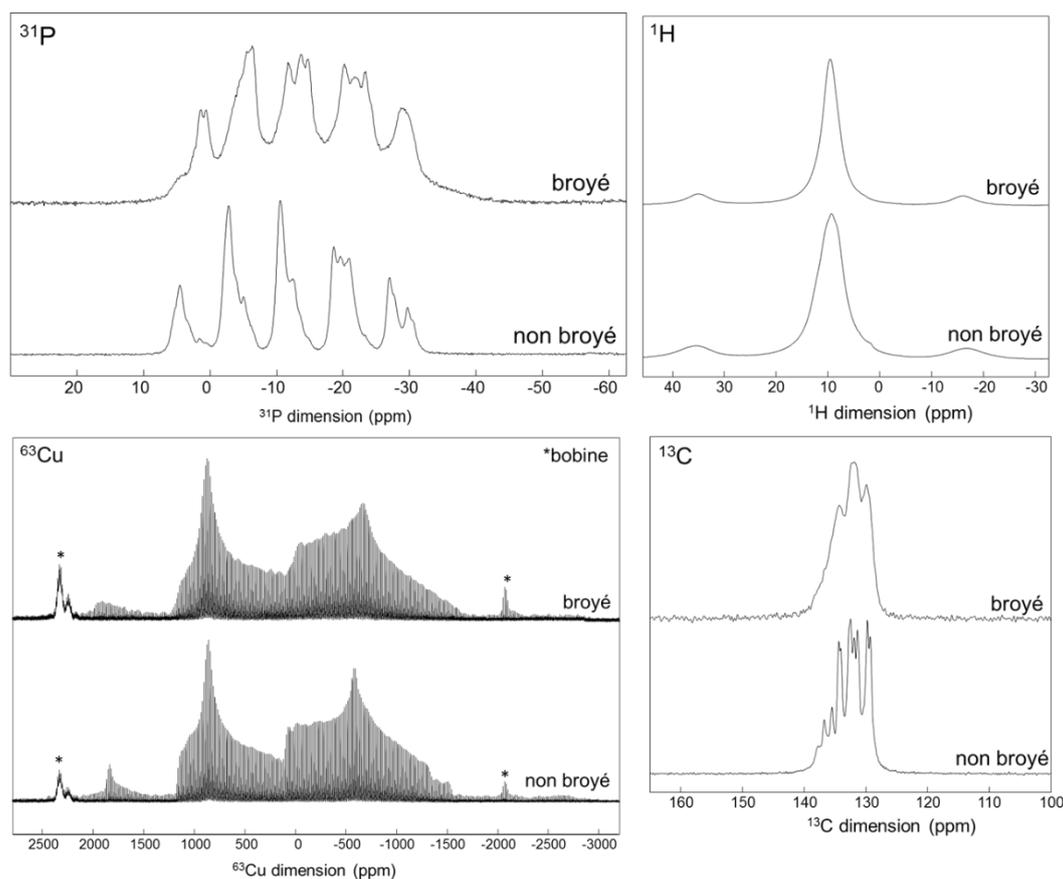


Figure 2-17 : Spectres RMN solide ^{31}P , ^1H , ^{63}Cu et ^{13}C du cluster C-Ph₃(3) avant et après broyage.

2.1.3. Discussion

Le mécanochromisme de luminescence du composé C-Ph₃(2) peut s'expliquer par une transformation partielle du matériau initialement cristallin en un matériau amorphe. En effet, le décalage du maximum de la bande d'émission de 523 nm à 558 nm s'accompagne d'une amorphisation partielle observée en DRX et en RMN solide lors du broyage. De plus, la bande d'émission s'élargit de façon asymétrique et plus prononcée vers le rouge. La bande d'émission du composé C-Ph₃(2) broyé peut donc correspondre à une superposition de l'émission du composé C-Ph₃(2) non broyé et de celle d'une forme amorphe.

Les mesures effectuées sur la forme C-Ph₃(1) montrent que cette forme n'est pas mécanochromique. Cependant, sa longueur d'onde d'émission est plus courte que celle de l'amorphe C-Ph₃(4), on pourrait donc s'attendre également à du mécanochromisme. Ceci peut s'expliquer de deux façons, soit l'énergie apportée lors du broyage n'est pas suffisante pour faire transiter suffisamment de cluster même si les données de DRX sur poudre montrent une amorphisation partielle, soit la différence entre les maxima des bandes d'émissions de C-Ph₃(1) et de l'amorphe C-Ph₃(4) n'est pas suffisante pour qu'un décalage dû à une superposition des deux bandes et induisant un changement de couleur soit observé comme dans le cas de C-Ph₃(2).

Le composé C-Ph₃(3) présente quant à lui un mécanochromisme de luminescence original puisque c'est le premier cluster de géométrie chaise d'iodure de cuivre à être reporté comme composé mécanochromique. L'obtention après broyage d'une bande d'émission identique à celle de l'amorphe

C-Ph₃(4) centrée à 570 nm, de même forme et de même largeur ainsi que d'une amorphisation de la structure observée en DRX et en RMN nous permettent de proposer le mécanisme suivant. Le broyage de la forme C-Ph₃(3) provoque une modification de la structure moléculaire du cluster le faisant transiter de la forme chaise vers la forme cubane. Ce cubane ainsi formé n'a pas l'énergie nécessaire pour se réorganiser avec ces voisins et reste donc sous forme amorphe ce qui donne cette émission jaune identique à celle de C-Ph₃(4). L'évolution de la luminescence avec la température de C-Ph₃(3) après broyage est également très proche de celle des cubanes puisqu'elle présente une bande HE et une bande LE alors qu'avant broyage ce composé ne possède qu'une seule bande même à basse température. Cette observation conforte l'hypothèse d'isomérisation de la forme chaise en forme cubane lors du broyage. La faible énergie (broyage manuel et non mécanique) nécessaire à ce mécanochromisme de luminescence peut s'expliquer de deux façons. La première est que l'apparition d'une bande d'émission provoquée par le broyage rend une petite quantité de matériau transformé plus facilement détectable, il y a donc très peu besoin de broyer le matériau pour observer le mécanochromisme. La seconde est que la structure cristalline de C-Ph₃(3) présente des plans de clusters peu cohésifs et des molécules de solvant qui rendent la structure plus facilement déformable. Par ailleurs, C-Ph₃(3) se désolvate partiellement lorsqu'il est laissé à l'air ou broyé et peut retrouver son émission initiale en présence de vapeurs de CHCl₃. Le fait que la forme initiale de ce cluster soit faiblement luminescente rend ce matériau intéressant pour sa capacité à « s'allumer ». En effet, les cubanes d'iodure de cuivre présentant généralement du mécanochromisme de luminescence transitent d'une forme émettant vert ou vert-jaune vers une forme émettant un jaune plus profond. Le contraste à l'œil entre les deux formes est suffisant pour discriminer un composé broyé d'un composé non broyé mais le contraste jaune/vert n'est pas très important. Le composé C-Ph₃(3) passe d'un état quasiment non luminescent à un état luminescent ce qui rend la discrimination entre ces deux états beaucoup plus aisée. Cet effet est encore plus fort avec le solvate avec le dichlorométhane qui n'est pas émissif du tout avant broyage. L'isomérisation chaise → cubane permet donc un changement plus important des propriétés de luminescence que la modification des distances Cu-Cu d'un cubane.

2.1.4. Conclusion

Le cluster [Cu₄I₄(PPh₃)₄] présente une diversité structurale importante avec du polymorphisme et un isomère chaise. Deux de ces formes présentent du mécanochromisme de luminescence : le polymorphe de cubane cubique et l'isomère chaise. Par ailleurs, c'est la première fois qu'un isomère chaise d'iodure de cuivre est reporté comme présentant du mécanochromisme de luminescence. Une forme amorphe de cubane a également été obtenue par fusion et trempage d'un cluster cubane. Ces composés ont été étudiés par diffraction des rayons X, RMN et par spectroscopie de luminescence. Cette étude nous a permis de proposer un mécanisme pour le mécanochromisme de ces composés grâce à la comparaison des résultats obtenus pour les échantillons broyés avec ceux obtenus pour l'amorphe. Le mécanochromisme de luminescence provient ici de la transformation du composé en un cubane amorphe que ce soit pour le cubane ou pour la chaise. L'isomérisation de la chaise en cubane est un mécanisme original pour cette classe de composés. L'effet est très marqué dans le cas de la chaise car ce composé est initialement peu émissif et le devient plus fortement après broyage, le broyage permet donc « d'allumer » l'émission du composé.

2.2. Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH})_4]$

2.2.1. Composés obtenus

Le cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH})_4]$, noté C-BnOH, a été synthétisé par réaction entre de l'iode de cuivre avec le 4-((diphénylphosphino)phényl)méthanol dans le THF. Trois pseudo-polymorphes ont été obtenus selon les solvants de recristallisation utilisés. Le premier, noté C-BnOH(1), est obtenu par recristallisation dans l'acétonitrile à chaud, il contient une molécule de solvant. Le second, noté C-BnOH(2), est obtenu par recristallisation dans un mélange contenant de l'acétonitrile et du dichlorométhane, il contient une molécule de dichlorométhane. Le troisième, noté C-BnOH(3), est obtenu par recristallisation dans un mélange de THF et de cyclohexane, il contient trois molécules de THF. Tous ces composés cristallisent dans le groupe d'espace P -1 du système triclinique. Les données structurales de ces cristaux sont reportées dans le tableau 2-4 et une sélection de distances interatomiques ainsi que les angles I-Cu-I dans le tableau 2-5.

Comme pour le composé C-Ph₃, les clusters C-BnOH donnent, après un traitement thermique, un composé amorphe qui sera noté C-BnOH(4). Les spectres RMN ¹H et ³¹P en solution correspondent au cluster C-BnOH avec un pic large en ³¹P à -21,5 ppm. Ceci indique que le composé n'est pas dégradé lors du traitement thermique. De plus, les analyses thermogravimétriques (Annexe Figure B-7) montrent également qu'il n'y a pas de perte de masse du composé à la température du traitement thermique.

Ces composés ont une couleur de luminescence allant du vert-jaune au vert et ont tendance à se désolvater après exposition à l'air. L'étude du mécanochromisme a été effectuée sur le composé C-BnOH(3) car les autres pseudo-polymorphes présentent un effet mécanochromique moins visible à l'œil. L'émission de l'amorphe C-BnOH(4) est jaune peu intense.

Polymorphes	C-BnOH(1)	C-BnOH(2)	C-BnOH(3)
Molécule contenue par cluster	Acétonitrile x1	Dichlorométhane x1	THF x3
Groupe d'espace	P -1	P -1	P -1
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,9501(3) b = 13,7713(4) c = 22,5577(6) α = 95,603(1) β = 90,745(1) γ = 110,790(1)	a = 12,7934(12) b = 13,8080(15) c = 22,923(2) α = 97,256(5) β = 90,631(5) γ = 110,926(4)	a = 12,8975(6) b = 13,3019(7) c = 25,7770(12) α = 76,054(3) β = 89,493(3) γ = 88,239(3)
Volume de la maille (Å ³)	3738,11(17)	3745,1(6)	4289,9(4)
Volume/cluster (Å ³)	1869,06(17)	1872,6(6)	2145,0(4)

Tableau 2-4 : Résumé des données structurales des formes C-BnOH (1), C-BnOH(2) et C-BnOH(3).

Les clusters C-BnOH(1) et C-BnOH(2) ont des paramètres de maille similaires et par conséquent un volume de maille proche. Ces clusters présentent du désordre sur les fonctions alcools. Leurs arrangements cristallins montrent que ces fonctions forment des liaisons hydrogènes entre les fonctions OH. Les molécules de solvant, que ce soit l'acétonitrile ou le dichlorométhane, se situent dans les mêmes cavités situées entre les ligands des clusters.

Cluster	C-BnOH(1)	C-BnOH(2)	C-BnOH(3)	
Cu-Cu	2,9014(8)	2,907(2)	2,764(1)	
	2,966(1)	2,916(2)	2,841(1)	
	3,0027(8)	2,999(2)	2,777(1)	
	2,925(1)	2,904(2)	2,904(1)	
	2,9337(8)	2,929(2)	3,026(1)	
	2,896(1)	2,938(2)	3,0852(*)	
	<i>moyenne</i>	2,937(1)	2,932(2)	2,900(1)
Cu-I	2,6374(6)	2,680(2)	2,654(1)	
	2,6794(7)	2,693(2)	2,663(1)	
	2,7019(7)	2,705(2)	2,684(1)	
	2,6664(8)	2,664(2)	2,682(1)	
	2,6982(7)	2,702(2)	2,692(1)	
	2,6990(7)	2,702(2)	2,704(1)	
	2,6813(7)	2,658(2)	2,672(1)	
	2,6912(7)	2,677(2)	2,676(1)	
	2,6919(6)	2,742(2)	2,722(1)	
	2,6638(7)	2,632(2)	2,678(1)	
	2,6720(7)	2,691(2)	2,688(1)	
	2,7430(7)	2,694(2)	2,710(1)	
	<i>moyenne</i>			
	Cu-P	2,257(1)	2,261(3)	2,253(2)
2,262(1)		2,255(3)	2,252(2)	
2,252(1)		2,254(3)	2,262(2)	
2,257(2)		2,262(3)	2,253(2)	
<i>moyenne</i>				
Cu-I-Cu	66,14(2)	66,28(5)	62,63(3)	
	67,48(2)	67,68(5)	62,70(3)	
	65,11(2)	65,39(5)	64,18(3)	
	66,08(2)	66,17(5)	63,83(3)	
	67,12(2)	65,61(5)	65,26(3)	
	67,61(2)	67,41(5)	69,74(3)	
	66,19(2)	65,96(5)	65,78(3)	
	67,95(2)	65,89(5)	68,24(3)	
	65,23(2)	65,42(5)	61,93(3)	
	65,73(2)	66,43(5)	61,99(3)	
	65,70(2)	66,16(5)	68,33(3)	
	65,37(2)	65,27(5)	69,71(3)	
	<i>moyenne</i>			

(*) Valeurs calculées par un logiciel

Tableau 2-5 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) intraclusters des différentes forme de C-BnOH.

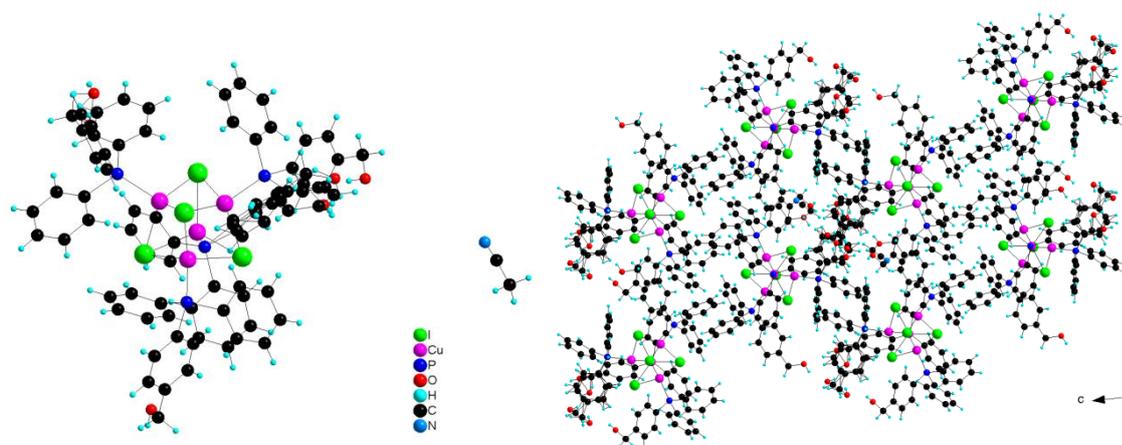


Figure 2-18 : Structure du cluster C-BnOH(1) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

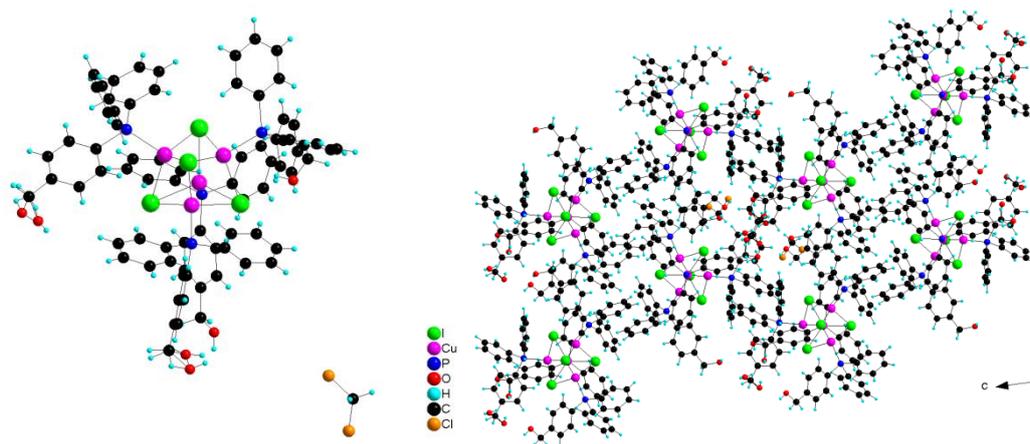


Figure 2-19 : Structure du cluster C-BnOH(2) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

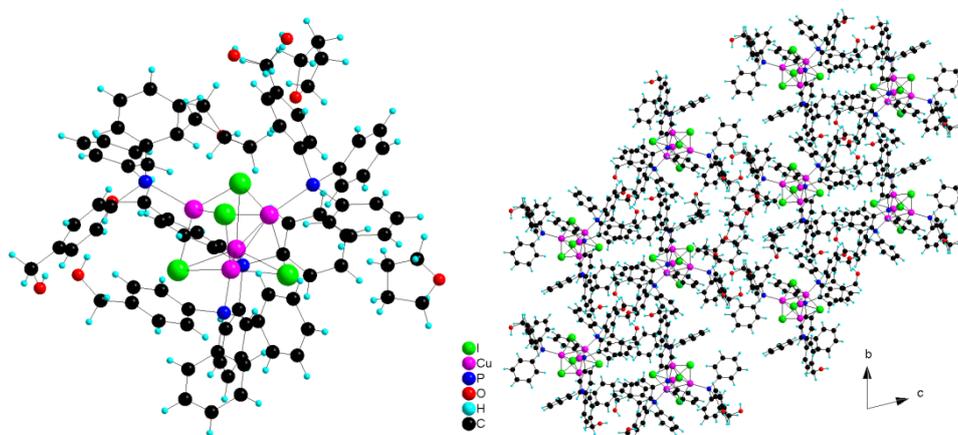


Figure 2-20 : Structure du cluster C-BnOH(3) (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe a (à droite).

Le cluster C-BnOH(3) présente également du désordre sur les fonctions alcools mais son arrangement cristallin est légèrement différent des deux précédents. En effet, les molécules de THF présentes dans la structure viennent se positionner proche des fonctions alcools en créant des liaisons hydrogènes supplémentaires.

2.2.2. Caractérisations avant et après broyage

Comme précisé précédemment, l'étude du mécanochromisme de luminescence est présentée pour le cluster C-BnOH(3).

2.2.2.1. Propriétés de luminescence

Le cluster C-BnOH(3) est obtenu sous forme de poudre blanche cristalline émettant dans le vert sous UV. Après broyage, il présente une émission jaune sous UV et conserve sa couleur blanche à la lumière ambiante (Figure 2-21). L'émission verte avant broyage est plus intense que la jaune après broyage.

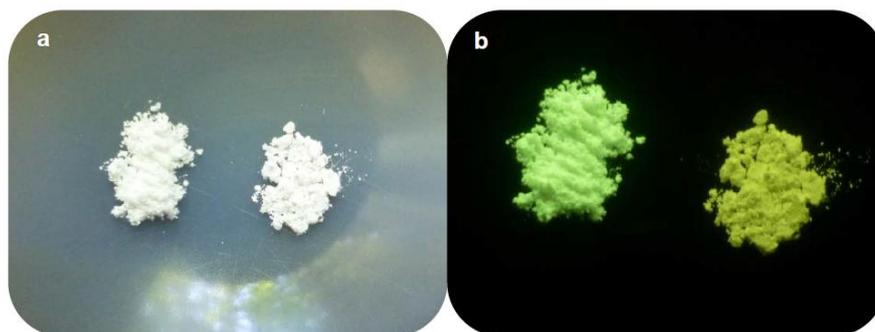


Figure 2-21 : Photos du cluster C-BnOH(3) à la lumière ambiante (a) et sous UV (365 nm) (b) non broyé (à gauche) et broyé (à droite).

Les spectres de luminescence à température ambiante de C-BnOH(4) et de C-BnOH(3) à l'état solide, avant et après broyage, sont tracés en figure 2-22. Les maxima des bandes d'émissions sont situés à 533 nm pour C-BnOH(3) avant broyage, 548 nm après broyage et 565 nm pour l'amorphe C-BnOH(4). Le décalage en longueur d'onde de 15 nm vers le rouge est responsable du changement visible de couleur de l'émission du vert au jaune. La largeur à mi-hauteur de la bande d'émission du composé broyé est plus importante (139 nm) que celle du non broyé (123 nm) et est comparable à celle du composé amorphe (140 nm). Les bandes d'excitation des composés sont identiques sauf celle de C-BnOH(4) qui présente une contribution supplémentaire vers 420 nm.

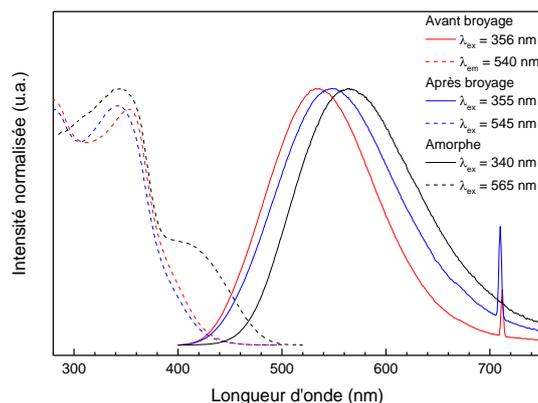


Figure 2-22 : Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) à température ambiante des clusters C-BnOH(4) (en noir) et C-BnOH(3) avant (en bleu) et après (en rouge) broyage. Les pics fins à 710 nm et 712 nm correspondent aux harmoniques de l'excitation.

2.2.2.2. DRX sur poudre

Les diagrammes de rayons X sur poudre sont reportés en figure 2-23. Le diagramme du cluster C-BnOH(3) non broyé est comparable à celui obtenu par simulation à partir de la structure obtenue par diffraction sur monocristal bien qu'ils ne soient pas parfaitement identiques. Ceci peut être dû à un départ du solvant de la structure lorsque le cristal est laissé à l'air. Après broyage, le diffractogramme montre un fort élargissement des pics de diffraction et de nombreux pics ne sont plus résolus. Le broyage a donc introduit du désordre dans la structure provoquant une amorphisation partielle du matériau.

Le diffractogramme de C-BnOH(4) présente deux pics larges, entre 5° et 10° et entre 20° et 25°. Le premier correspond aux pics de diffraction du cluster et le second est une contribution du porte échantillon. Le très fort élargissement des pics et la diminution de l'intensité du signal par rapport à C-BnOH(3) non broyé confirment que C-BnOH(4) est amorphe.

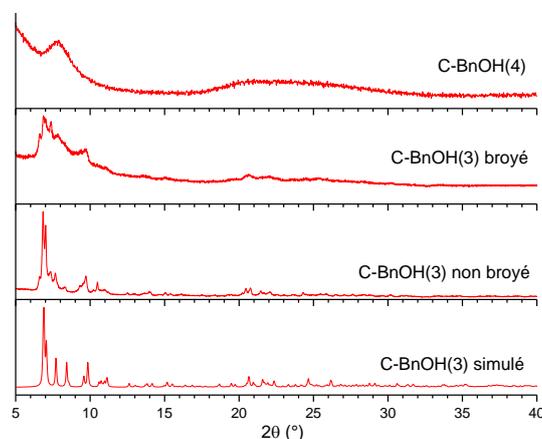


Figure 2-23 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de l'amorphe C-BnOH(4) et de C-BnOH(3) non broyé, broyé et simulé à partir de la structure obtenue par diffraction sur monocristal.

2.2.3. Discussion

Le mécanisme du mécanochromisme de luminescence semble classique dans le cas du cluster C-BnOH(3). Le broyage induit une amorphisation partielle du composé provoquant des modifications de la structure moléculaire du composé, modifiant sa structure électronique et par conséquent sa luminescence. L'élargissement des pics en DRX et le décalage de la bande d'émission de C-BnOH(3) similaire à celle de l'amorphe C-BnOH(4), vont dans ce sens.

Ce composé est à rapprocher du cluster C-Ph₃(2) qui passe d'une émission verte intense avant broyage à une émission jaune peu intense après broyage. L'énergie à apporter lors du broyage est cependant plus faible dans le cas du cluster C-BnOH(3). En effet, la compacité dans la maille (volume par cluster de 1660,7(5) Å³ pour C-Ph₃(2) et de 2145,0(4) Å³ pour C-BnOH(3) avec les molécules de solvant) est bien plus faible dans le cas du cluster C-BnOH(3) que dans le cas du cluster C-PPh₃(2). De plus, le cluster C-BnOH(3) possède dans sa structure des molécules de solvants qui fragilise la structure.

Le décalage vers le rouge de la bande LE après broyage provoquant un changement de la couleur d'émission du vert au jaune doit être liée au raccourcissement des distances Cu-Cu. En effet, la diminution des distances Cu-Cu permet de stabiliser l'état CC et diminuer l'énergie de l'émission depuis ce niveau. La diffraction des rayons X sur poudre indique la diminution de la taille des cristallites ainsi que la création de désordre structural ce qui peut permettre une relaxation des contraintes du cluster liées à la structure cristalline et une diminution des distances Cu-Cu. De manière identique à PPh₃(2), le mécanochromisme de luminescence de C-BnOH est attribué à la diminution des distances entre les atomes de cuivre lors du broyage.

2.2.4. Conclusion

Le cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH})_4]$ (C-BnOH) a pu être obtenu sous plusieurs formes polymorphiques. Ces pseudo-polymorphes présentent du mécanochromisme de luminescence mais c'est pour le solvate THF que cet effet est le plus visible. La luminescence du composé passe du vert avant broyage au jaune après broyage. La luminescence et le diagramme de diffraction des rayons X obtenus se rapprochent de ceux du composé amorphe obtenu par fusion. Ceci nous permet de conclure que le mécanisme est une transition entre une phase cristalline et une phase amorphe s'accompagnant d'une modification de la structure moléculaire du cluster avec une diminution des distances Cu-Cu impliquant un décalage vers le rouge de la couleur de l'émission. Des mesures de spectroscopie RMN solide complémentaires, notamment des noyaux ^{63}Cu , sur les amorphes permettrait de collecter plus d'informations sur la structure moléculaire des clusters dans ces composés.

2.3. Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$

2.3.1. Composé obtenu

Le cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$, noté C-Ph₂iPr, est synthétisé à partir d'iodure de cuivre et du ligand isopropyl(diphényl)phosphine dans l'acétonitrile. La diffraction de rayons X sur monocristal révèle que le cluster C-Ph₂iPr cristallise dans le groupe d'espace I-4 du système quadratique sans molécule de solvant. Les données structurales obtenues sont résumées dans le tableau 2-6 et une sélection de distances interatomiques ainsi que les angles I-Cu-I sont donnés en tableau 2-7.

Cluster	C-Ph ₂ iPr
Groupe d'espace	I-4
Système cristallin	Quadratique
Paramètres de maille (a, b, c en Å α, β, γ en °)	a = 13,9900(3) c = 15,7634(4)
Volume de la maille (Å ³)	3085,2(2)
Volume/cluster (Å ³)	1542,6(2)

Tableau 2-6 : Résumé des données structurales du cluster C-Ph₂iPr.

Un phényle par ligand présente du désordre. Il s'agit de phényles formant des contacts inter-clusters. Le volume de la maille divisée par le nombre de clusters (1542,6 Å³) est petit par rapport aux clusters C-SiO (1821,4 - 2228 Å³), C-BnOH (1869,06 - 2145,0 Å³) et C-Ph₃ (1660,7 - 1712,7 Å³). Inversement, la distance moyenne entre les atomes de cuivre est de 3,39 Å ce qui est particulièrement long pour des clusters cubanes d'iodure de cuivre comme C-SiO (2,82 - 3,15 Å), C-BnOH (2,90 - 2,94 Å) et C-Ph₃ (2,90 - 2,99 Å).

Cu-Cu	3.3850(1) x4 3.4075(1) x2	Cu-P	2.235(1) x4
<i>moyenne</i>	3.3925(1)		
Cu-I	2.6809(5) x4 2.6961(5) x4 2.7331(5) x4	Cu-I-Cu	78.03(2) x4 77.39(2) x4 77.75(2) x4
<i>moyenne</i>	2.7034(5)	<i>moyenne</i>	77.72(2)

(*) Valeurs calculées par un logiciel

Tableau 2-7 : Sélection de distances (en Å) et d'angles (en °) intraclusters de C-iPr.

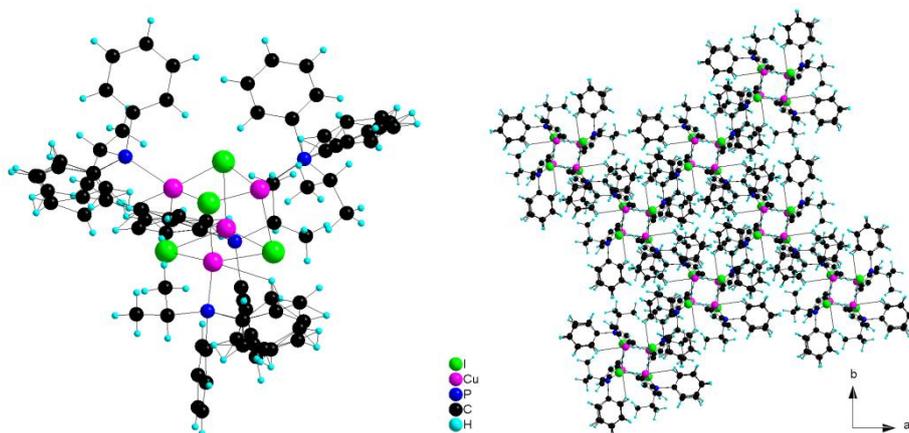


Figure 2-24 : Structure du cluster C-Ph₂iPr (à gauche) et empilement de 2x2x2 mailles vues selon l'axe c (à droite).

2.3.2. Caractérisations avant et après broyage

2.3.2.1. Propriétés de luminescence

Le cluster C-Ph₂iPr est obtenu sous forme d'une poudre blanche qui est de façon étonnante non luminescente mais qui, après broyage, présente une émission jaune sous UV (Figure 2-25). Ce composé présente donc du mécanochromisme de luminescence.

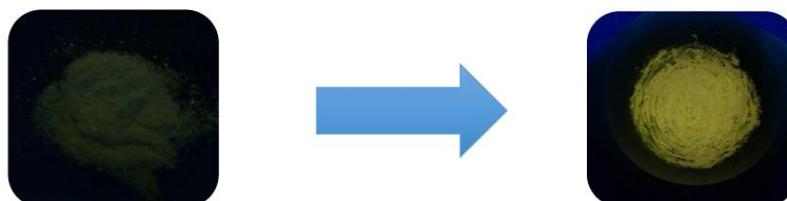


Figure 2-25 : Photos du cluster C-Ph₂iPr à température ambiante sous UV (365 nm) avant broyage (à gauche) et après broyage (à droite).

Les propriétés de luminescence du cluster C-Ph₂iPr ont été mesurées à l'état solide de 77K à 293K, avant et après broyage. Les spectres d'émission et d'excitation obtenus sont reportés en figure 2-26 (a). Avant broyage et pour une longueur d'onde d'excitation de 340 nm, les spectres d'émission enregistrés entre 77K et 150K présentent un maximum situé à 415 nm (Figure 2-26 (a)). La bande correspondante est la bande HE du cluster. A 150K, la bande LE commence à apparaître vers 540 nm mais possède une très faible intensité. L'intensité des deux bandes est quasiment nulle à 293K. Les états émissifs XLMCT et CC ne semblent pas être couplés car il ne semble pas y avoir de transfert thermique entre ces deux états vu la très faible intensité de la bande LE.

Après broyage (Figure 2-26 (b)), deux bandes intenses peuvent être observées à 77K. La première se situe autour de 420 nm et correspond à la bande HE alors que la seconde se situe autour de 610 nm et correspond à la bande LE. En augmentant la température de 77K à 293K, l'intensité de la bande HE diminue pour finalement disparaître. Parallèlement, la bande LE diminue également en intensité lors du chauffage mais reste présente jusqu'à 293K. La variation de ces deux bandes montre que l'équilibre thermique n'est pas parfait. En effet, dans le cas général, l'apparition de la bande HE s'accompagne d'une diminution de l'intensité de la bande LE car les électrons non transférés vers l'état CC sont émis

depuis l'état XLMCT. Or ici, les deux bandes augmentent simultanément ce qui signifie qu'elles doivent être d'avantage découplées.

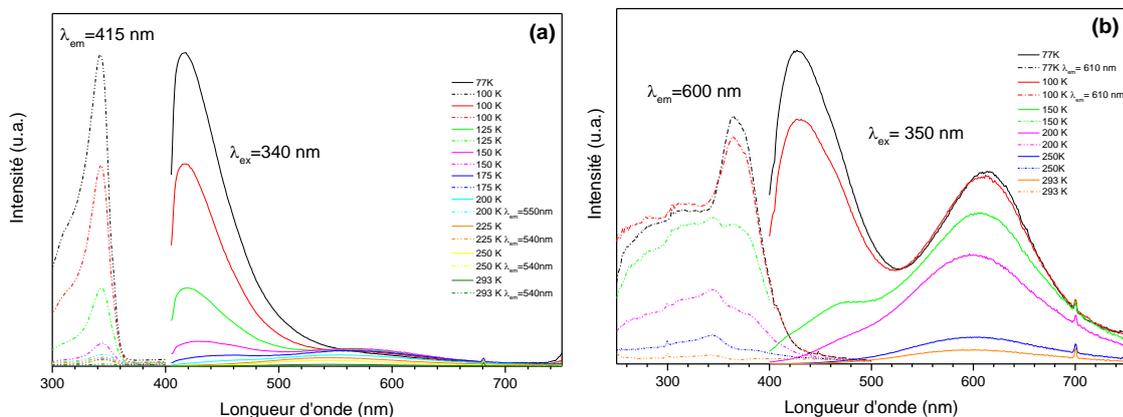


Figure 2-26 : Spectres d'émission et d'excitation de C-Ph₂iPr non broyé (a) et broyé (b) en température.

2.3.2.2. DRX sur poudre

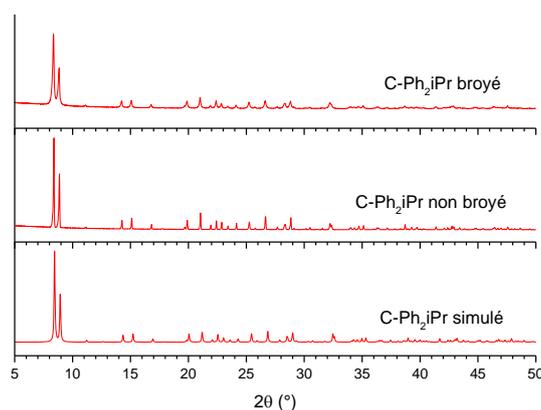


Figure 2-27 : Diffractogrammes de rayons X de poudre du cluster C-Ph₂iPr après broyage, avant broyage et simulé à partir de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été mesurés avant et après broyage d'une poudre de cluster et sont comparés au diagramme simulé obtenu à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure 2-27). Les résultats montrent une bonne adéquation entre les diagrammes expérimentaux et simulé. Le composé broyé présente des pics élargis par rapport au non broyé ce qui témoigne de la création d'un désordre structural lors du broyage lié à la diminution de la taille des cristallites ou à la création de défauts.

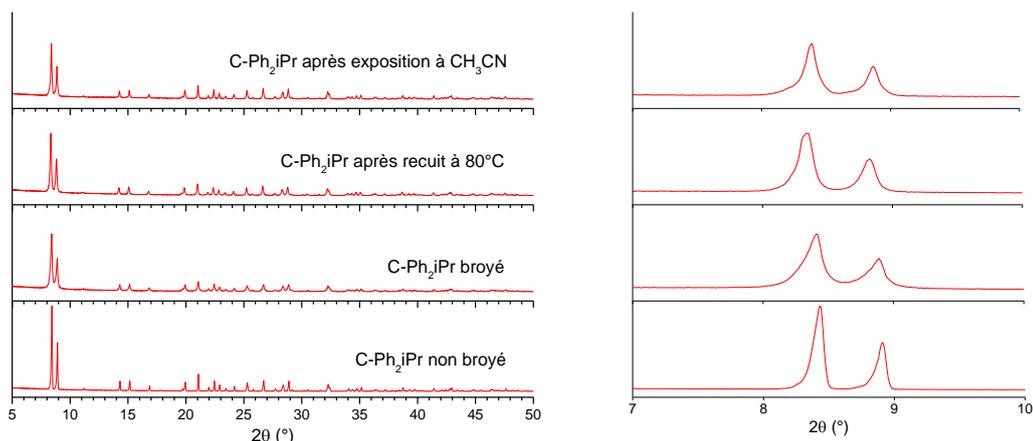


Figure 2-28 : Diffractogrammes de rayons X de poudre du cluster C-Ph₂iPr avant broyage, après broyage, après broyage puis recuit à 80°C et après broyage puis exposition à l'acétonitrile. Zoom sur les premiers pics (à droite).

La réversibilité du mécanochromisme de luminescence de C-Ph₂iPr a également été étudiée et suivie en diffraction des rayons X. Après un broyage manuel, l'échantillon a été recuit à 80°C pendant une heure ou exposé à de l'acétonitrile. Dans les deux cas, le composé perd sa luminescence jaune et redevient non émissif comme le composé initial. Les diffractogrammes de la figure 2-28 montrent l'élargissement des pics de diffraction provoqué par le broyage puis leur affinement après traitement thermique ou exposition à l'acétonitrile. Le cluster est ainsi recristallisé par ces traitements mais seulement partiellement car les pics des phases broyées puis traitées ne sont pas aussi fins que ceux de la phase cristalline d'origine.

2.3.2.3. RMN solide

Les spectres RMN ⁶³Cu solide avant et après broyage de C-Ph₂iPr sont très similaires indiquant que la structure du cluster est préservée. Les analyses élémentaires de la poudre après broyage donnent également les mêmes résultats que la poudre fraîchement synthétisée (Annexe E) ce qui confirme l'intégrité du composé après broyage.

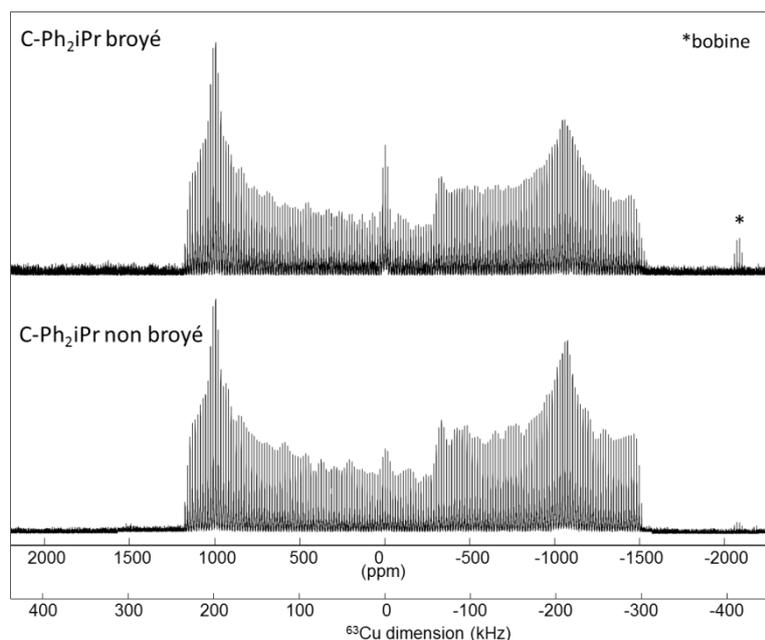


Figure 2-29 : Spectres RMN solide ⁶³Cu du cluster C-Ph₂iPr avant broyage et après broyage.

2.3.3. Discussion

Le fait que le cluster obtenu à l'issue de la synthèse ne soit pas luminescent à température ambiante est assez surprenant. Ceci peut être lié aux distances Cu-Cu très longues (supérieures à 3,3 Å) dans le cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster. En effet, la bande LE correspond à l'état CC présentant un caractère liant Cu-Cu. De faibles interactions entre les atomes de cuivre doivent déstabiliser ce niveau émetteur et le rendre plus difficile à exciter. Ceci peut expliquer l'absence de luminescence à température ambiante de ce composé. L'apparition de la luminescence jaune correspondante à la bande LE après broyage peut être attribuée au raccourcissement des distances Cu-Cu permettant la stabilisation de l'état CC et l'émission depuis ce niveau. La création de désordre structural mis en évidence par la diffraction des rayons X sur poudre peut provoquer une relaxation des contraintes dans le cluster liées à la structure cristalline et une diminution des distances Cu-Cu. Ainsi, de façon similaire au cluster C-BnOH, le mécanochromisme de luminescence peut être attribué à la diminution des distances entre les atomes de cuivre lors du broyage.

2.3.4. Conclusion

Le cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ (C-Ph₂iPr) présente un comportement original pour un cluster cubane d'iodure de cuivre avec une absence de luminescence à température ambiante. Ce comportement est attribué aux distances Cu-Cu longues qui impliquent une déstabilisation de l'état CC responsable de la bande d'émission LE. Ce composé présente également un mécanochromisme de luminescence singulier pour un cubane d'iodure de cuivre avec un effet OFF/ON lors du broyage. En effet, le broyage de la phase non émissive obtenue après synthèse mène à une phase émissive jaune. Le mécanisme associé est la création de défauts dans la structure cristalline induisant la modification des distances entre les atomes de cuivre. Ces longues distances Cu-Cu semblent également perturber l'équilibre thermique entre les bandes LE et HE qui est différent de celui observé classiquement se traduisant par une évolution particulière des bandes LE et HE avec la température.

2.4. Conclusion du chapitre 2A

Les propriétés de mécanochromisme de luminescence de trois clusters d'iodure de cuivre, trois formes cubanes et de façon plus originale, d'une forme chaise, sont décrites dans ce chapitre. Les mécanismes pour les formes cubanes sont classiques. En effet, le broyage des composés induit des défauts dans leur structure cristalline permettant une relaxation des clusters ainsi qu'une diminution des distances entre les atomes de cuivre ce qui stabilise le niveau émissif ³CC. La conséquence est soit le décalage vers le rouge de la bande d'émission LE, soit son apparition dans le cas du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$. Le cas de l'isomère chaise $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ est différent car le broyage provoque une isomérisation de la forme chaise en cubane ce qui modifie fortement les propriétés d'émission de l'échantillon passant d'un état émissif bleu peu intense à un état fortement émissif jaune. Ainsi, ces études ont vérifié les hypothèses déjà établies sur le mécanisme du mécanochromisme de luminescence des cubanes d'iodure de cuivre et ont mis également en évidence deux nouveaux comportements de mécanochromisme avec l'isomérisation pour le cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ et l'activation de l'émission pour le cubane $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$.

2.5. Références

- (1) Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (34), 6302–6304.
- (2) Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. *Dalt. Trans* **2012**, 41 (2), 531–539.
- (3) Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; Patrick, V. A.; Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1985**, 0 (4), 831.
- (4) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (21), 10682–10692.
- (5) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Berhault, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Martineau, C.; Trébosc, J.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (9), 4483–4494.
- (6) Perruchas, S.; Goff, X. F. L.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (32), 10967–10969.

PARTIE B

Matériaux luminescents actifs

Chapitre 1B. Métallomésogènes à base de clusters d'iodure de cuivre

1.1. Généralités sur les cristaux liquides

La découverte des cristaux liquides a été faite par le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer en 1888. Il observe au microscope la fusion en deux temps d'un composé d'origine naturelle, le benzoate de cholestéryle. Lorsque les cristaux de ce composé sont chauffés, ils fondent une première fois pour donner un liquide opaque qui devient transparent à plus haute température. Reinitzer s'adresse alors au physicien Otto Lehmann qui étudiera le benzoate de cholestéryle au microscope en lumière polarisée et qui publiera la première étude sur les cristaux liquides qu'il qualifiera de substance cristalline et fortement biréfringente qui coule comme du sirop. Il les appela d'abord « cristaux coulants » (*Fliessende Krystalle*) ^[1] avant que le nom impropre de « cristal liquide » apparaisse. Une trentaine d'année plus tard, Georges Friedel préfère parler d'état « mésomorphe » de la matière ^[2] du grec *mésos*, médian et *morphé*, forme qui peut se comprendre comme « forme intermédiaire » de la matière. Il établira une première classification structurale des cristaux liquides.

Les cristaux liquides sont donc des matériaux possédant des propriétés mécaniques et de symétrie intermédiaires entre celles des solides et celles des liquides. En termes d'organisation, les cristaux liquides peuvent être définis comme des systèmes dans lesquels un ordre « liquide », c'est-à-dire sans ordre à longue distance, existe selon au moins une direction de l'espace et dans lesquels un certain degré d'anisotropie est présent, c'est-à-dire un certain ordre d'orientation. ^[3]

Par la suite, il est possible de distinguer plusieurs familles de cristaux liquides :

- Un liquide présentant un paramètre d'ordre, correspondant à l'orientation moyenne des molécules, non nul est qualifié de **nématique** (du grec *nêma*, fil) (Figure 1-1 (a)).
- Si les molécules d'une phase nématique sont chirales, celles-ci engendrent un arrangement périodique en hélice. La phase est alors appelée phase **cholestérique** (Figure 1-1 (b)).
- Un système présentant un ordre unidimensionnel dans un espace à trois dimensions peut être vu comme un ensemble de couches liquides bidimensionnelles empilées les unes sur les autres avec un espacement bien défini. Cette phase est appelée **smectique**. Si le vecteur unitaire colinéaire à l'orientation moyenne des molécules, nommé directeur, forme un angle droit avec le plan des couches moléculaires alors le cristal liquide est dit **smectique A**, pour tout autre angle il est dit **smectique C** (Figure 1-1 (d) et (e)).
- Un système présentant un ordre bidimensionnel dans un espace à trois dimensions peut être décrit comme un réseau plan de tubes liquides. Cette phase est appelée **phase colonnaire** (Figure 1-1 (c) et (f)).

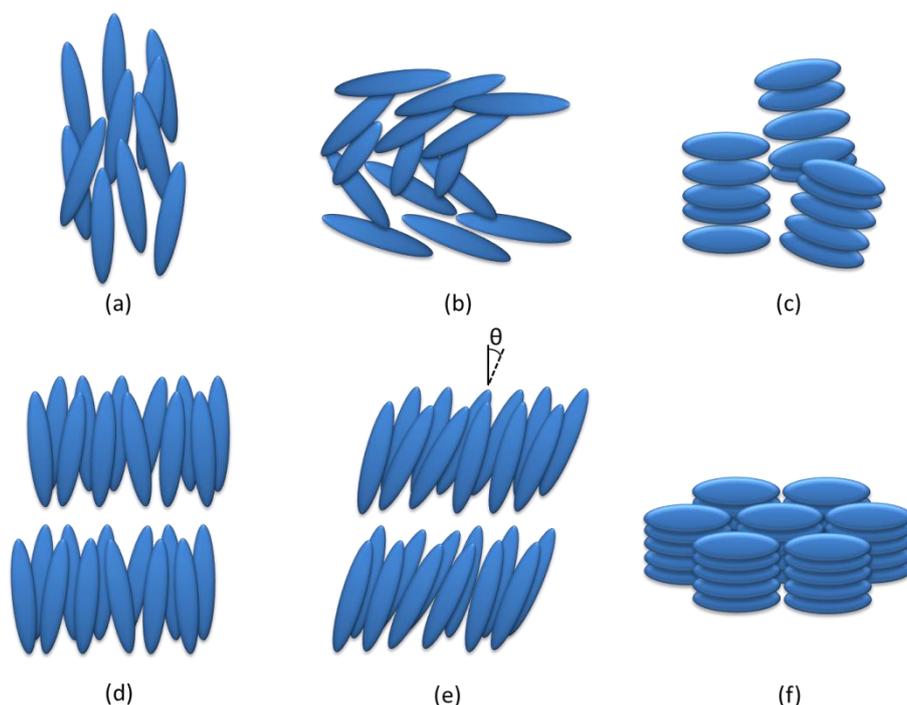


Figure 1-1 : Représentation schématique de cristaux liquides dans les phases nématique (a), cholestérique (b), colonnaire nématique (c), smectique A (d), smectique C (e) et colonnaire hexagonale (f).

Les métallomésogènes,^[4-6] complexes de coordination présentant une phase mésomorphe, ont commencé à être étudiés à partir de la fin des années 1970 lorsque que l'existence de mésophases dans des complexes de dithiolène de Ni et de Pt a été reportée.^[7-9] Afin d'obtenir ce type de composé, la principale stratégie est de fonctionnaliser les cœurs métalliques des complexes en passant par l'utilisation de ligands possédant des groupements mésogènes ou promoteurs d'état mésomorphe. Ceux-ci peuvent être des chaînes alkyles longues, des groupements cyanobiphényles ou encore des dendrimères. La microségrégation et la fluidité apportées par ces groupements permettent de conférer des propriétés mésomorphes à des cœurs de géométrie non conventionnelles comme des fullerènes,^[10,11] des complexes métalliques^[12-15] ou des clusters.^[16,17] L'intérêt des métallomésogènes est de combiner les propriétés des cristaux liquides à ceux des complexes métalliques et d'obtenir ainsi de nouvelles propriétés. Ainsi, il est possible d'obtenir de tels matériaux aux propriétés optiques^[18] (forte biréfringence, dichroïsme, comportement non linéaire), magnétiques^[19] (paramagnétisme, orientation sous champ), électriques^[20] (conducteurs unidimensionnels) ou électro-optique^[21] (comportement ferroélectrique) intéressantes. La complexation de métaux de transition du bloc d ou f dans ces matériaux permet également d'y introduire de la couleur ou des propriétés de luminescence. Certains métallomésogènes luminescents décrits dans la littérature présentent un changement de leur émission lorsque l'organisation de la phase mésomorphe est modifiée par la température ou par un stimulus mécanique.^[22,23] Ces composés peuvent donc présenter du thermochromisme ou du mécanochromisme de luminescence. Ainsi, les métallomésogènes luminescents forment une classe intéressante de matériaux sensibles à leur environnement.

1.2. CUB-Cn et CUB-CBP

1.2.1. Introduction

Ce chapitre rapporte l'étude de métallomésogènes à base de clusters d'iodure de cuivre $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$. Afin d'obtenir de tels clusters présentant des propriétés mésomorphes, deux stratégies ont été envisagées.

La première est le greffage de longues chaînes alkyles lipophiles sur le cœur cubane $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ et la seconde est le greffage de promoteurs mésogènes séparés du cœur par des chaînes carbonées flexibles. Ces deux stratégies visent à améliorer la compatibilité des interfaces entre le cœur inorganique rigide et les groupes fonctionnels mésogènes souples et ainsi favoriser les procédés de micro-ségrégation menant à des propriétés de cristaux liquides. Ainsi, le cœur $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster cubane a été fonctionnalisé par des ligands phosphine portant des groupements gallates possédant de longues chaînes alkyles (C8, C12 et C16) ou des fragments cyanobiphényles (CBP) (Figure 1-2). Les propriétés mésomorphes des clusters fonctionnalisés nommés CUB-Cn ($n = 8, 12, 16$) ou CUB-CBP ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* en anglais, noté DSC), par microscopie optique en lumière polarisée (*Polarized Optical Microscopy* en anglais, noté POM) et par diffusion des rayons X aux petits angles (*Small Angle X-ray Scattering* en anglais, noté SAXS).

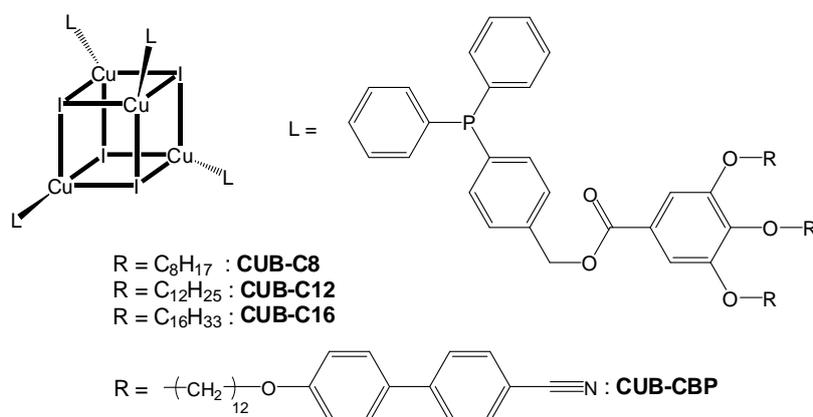


Figure 1-2 : Représentation générale des clusters d'iodure de cuivre $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ (CUB) fonctionnalisés par les ligands correspondants Cn ($n = 8, 12$ and 16) pour les chaînes alkyles et CBP pour le groupe cyanobiphényle.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec Franck Camerel de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR6226, CNRS-Université Rennes 1).

1.2.2. Synthèse des différents composés

Les propriétés mésomorphes ont été conférées au cluster par des ligands fonctionnels. Des études précédentes au laboratoire sur des gels de cluster d'iodure de cuivre ont démontré un transfert efficace des propriétés d'auto-assemblage de groupements cholestéryles présents sur les ligands vers le cluster.^[24] Afin d'obtenir les ligands souhaités, des chaînes alkyles de différentes longueurs (C8, C12 et C16) ainsi que des groupements CBP possédant un espaceur (C12) ont été greffées à un groupement gallate. En effet, les composés organiques présentant des groupements CBP comme le 5CB (pentyl-cyanobiphényl) sont bien connus pour leurs propriétés cristal liquide.^[14,25,26] La fonction ester présente sur le gallate fonctionnalisé a ensuite été saponifiée pour réaliser un couplage peptidique entre l'acide carboxylique formé et le 4-(diphénylphosphino)phénylméthanol préalablement synthétisé. Les rendements globaux des ligands ainsi synthétisés vont de 26% pour le ligand CBP à 59% pour le ligand C16. Les clusters CUB-Cn ($n = 8, 12$ et 16) et CUB-CBP ont ensuite été synthétisés par réaction du CuI avec les ligands correspondants dans le dichlorométhane à température ambiante (voir partie expérimentale). CUB-C8 et CUB-C12 sont obtenus sous forme d'huiles visqueuses alors que CUB-C16 et CUB-CBP sont obtenus sous forme de poudres. Les analyses d'absorption UV-visible en solution indiquent la coordination du ligand par une nouvelle bande d'absorption autour de 300 nm (Figure 1-3). Cette bande a pour origine le transfert de charge mixte X,MLCT.^[27] Pour le CUB-CBP,

cette dernière est masquée par l'absorption de la bande du groupement CBP. La formule $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ (L = ligand) est confirmée par analyse élémentaire ainsi que par RMN liquide ^1H et ^{31}P .

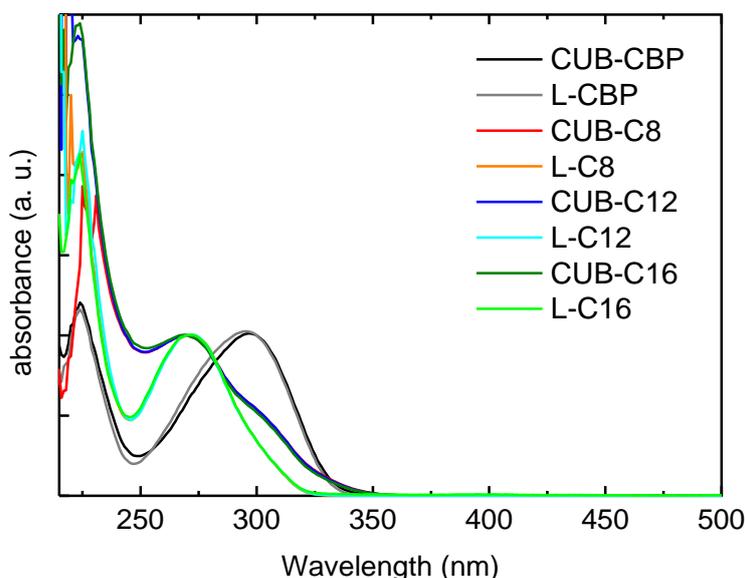


Figure 1-3 : Spectres d'absorption UV-visible des clusters et des ligands dans le dichlorométhane ($C = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

1.2.3. Caractérisations thermiques et structurales

Les courbes DSC et les diagrammes de SAXS de CUB-Cn ($n = 8, 12$ et 16) sont présentées en annexe et toutes les données concernant les propriétés mésomorphes sont reportés dans le tableau 1-1. CUB-C8 présente une transition vitreuse unique centrée à $T_g = 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$. D'après les observations en POM, le composé est dans un état isotrope, visqueux et malléable à température ambiante et dans un état vitreux isotrope, solide et cassant sous la température T_g . Le diagramme de SAXS de la phase isotrope fluide à 20°C montre trois pics de diffusion à $34,3 \text{ \AA}$, $11,3 \text{ \AA}$ et $4,1 \text{ \AA}$. Ces trois distances moyennes sont attribuées respectivement aux distances entre les clusters CUB-C8, entre les cœurs inorganiques $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ et aux chaînes alkyles C8 dans un état désordonné. Malgré un pic étroit dans la région des petits angles du cliché SAXS, les observations en POM montrent clairement que le composé reste amorphe sur toute la plage de température explorée. De façon similaire, CUB-C12 présente seulement une transition vitreuse réversible centrée à $T_g = 15,5^\circ\text{C}$ correspondant à la transition thermique entre l'état vitreux isotrope et la phase visqueuse isotrope comme le confirme les observations en POM. CUB-C16 possède une première transition réversible du premier ordre centrée à $T_{\text{crist.}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$ au-dessus de laquelle le composé se trouve dans l'état isotrope fluide comme observé en POM. En dessous de cette transition, une faible biréfringence apparaît et le composé devient solide et cassant. Cette transition correspond à la fusion/cristallisation du composé. En comparaison avec CUB-C8 et CUB-C12, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle favorise la cristallisation et un point de fusion apparaît au lieu de la transition vitreuse. Le cliché SAXS de CUB-C16 mesuré à 50°C montre trois pics de diffusion similaires correspondant aux distances moyennes entre les clusters à différentes échelles dans une phase faiblement organisée. L'affinement du signal observé autour de $2\theta = 20^\circ$ ($\sim 4,1 \text{ \AA}$) en diminuant la température est en accord avec la cristallisation des longues chaînes alkyles. Dans la région des petits angles, l'apparition d'une réflexion du second ordre à $2\theta = 3,8^\circ$ indique une organisation à courte distance du composé. Le nombre limité de réflexions sur le diffractogramme du composé et la faible qualité des textures observées en POM ne permettent pas de d'obtenir davantage de détails sur l'organisation moléculaire de CUB-C16 dans la phase cristalline.

Composés	Températures de transition (°C) (ΔH en $J.g^{-1}$, ΔC_p en $J.g^{-1}.K^{-1}$) ^[a]	Pics de diffraction (Å)
CUB-C8	G 6.0 ($\Delta C_p = 0.12$, T_g) I I 1.1 ($\Delta C_p = 0.93$, T_g) G	34.3, 11.3, 4.1 (20 °C)
CUB-C12	G 17.0 ($\Delta C_p = 0.12$, T_g) I I 13.8 ($\Delta C_p = 0.11$, T_g) G	-
CUB-C16	Cr 41.0 ($\Delta H = 32.03$) I I 24.6 ($\Delta H = -30.73$) Cr	41.4, 11.2, 4.4 (50 °C)
CUB-CBP	G 25.2 ($\Delta C_p = 0.43$, T_g) Sm _A 104.1 ($\Delta H = 8.19$) I I 98.3 ($\Delta H = -8.13$) Sm _A 22.4 ($\Delta C_p = 0.325$, T_g) G	24.5, 11.3, 4.4 (120 °C) 58.7, 29.2, 11.9, 4.4 (80 °C)

^[a] Sm_A = phase smectique A ; G = état vitreux ; Cr = phase cristalline ; I = phase isotrope.

Tableau 1-1 : Données DSC et DRX de CUB-Cn (n = 8, 12 and 16) et de CUB-CBP.

Les composés CUB-Cn (n = 8, 12, 16) sont ainsi dépourvus de propriétés mésomorphes. Ceci contraste avec les polyoxometallates Mn₁₂ fonctionnalisés par des dérivés gallates similaires portant de longues chaînes alkyles pour lesquels des mésophases cubiques thermotropes ont été reportées^[16]. Ceci peut être expliqué par une couverture insuffisante autour du cœur de cluster [Cu₄I₄] par les longues chaînes alkyles ce qui ne permet pas de générer une interface sphérique isotrope capable d'induire une ségrégation moléculaire selon un réseau 3D. Les mesures SAXS montrent également que tous les CUB-Cn restent dans un état isotrope jusqu'à 160°C.

Les courbes de DSC du composé CUB-CBP reportées en figure 1-4a présentent une transition vitreuse réversible du second ordre autour de 20°C (T_g) et une transition thermique du second ordre centrée à 100°C. Le matériau est fluide et apparaît complètement noir entre polariseurs croisés au-delà de 100°C. Lors du refroidissement depuis la phase isotrope, une phase fluide et biréfringente se développe rapidement ce qui correspond à la formation d'une phase cristal liquide. La texture observée présente de grands domaines homéotropes et des croix de Malte typiques d'une phase smectique A (Figure 1-4b).^[28] En dessous de la température de transition vitreuse, le matériau n'est plus fluide et est difficilement déformable mais la texture de la phase smectique A persiste. Les mesures ont montré que CUB-CBP est stable jusqu'à 220°C.

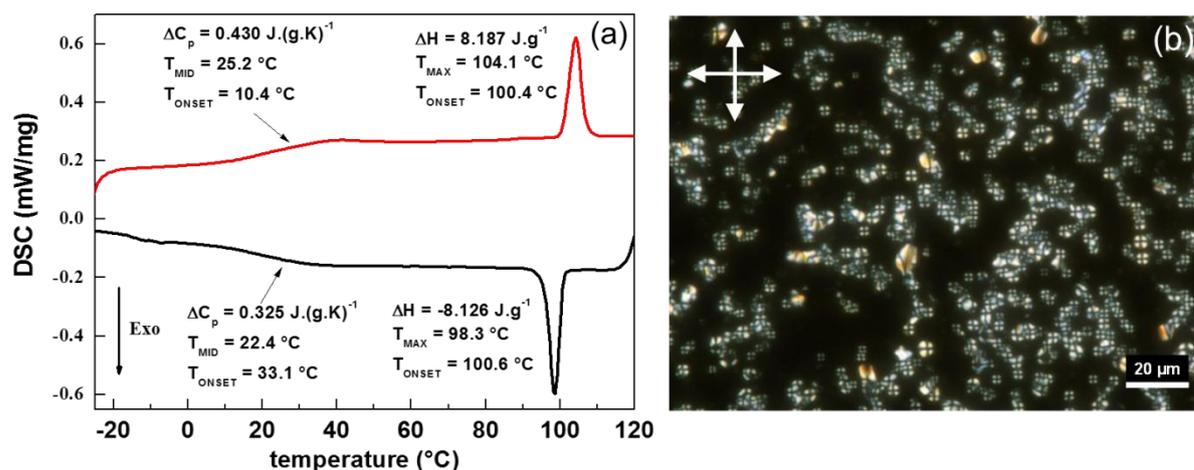


Figure 1-4 : (a) DSC de CUB-CBP (rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min). (b) Texture observée en microscopie optique entre polariseurs croisés (symbolisés par la croix dans le coin supérieur gauche de la photo) lors du refroidissement à 95 °C montrant la coexistence entre des régions homéotropes noires et des croix de Malte.

Le cliché SAXS mesurée à 120°C est typique d'une phase isotrope faiblement organisée et montre trois halos larges et de faibles intensités centrés à 24,5 Å, 11,3 Å et 4,4 Å correspondant respectivement aux distances moyennes entre les clusters CUB-CBP, entre les cœurs inorganiques [Cu₄I₄] et entre les chaînes alkyles C12 portant les groupes CBP (Figure 1-6). Les clichés mesurés à différentes températures entre la transition vitreuse et le point de clarification (20-100°C) sont tous similaires et confirment la formation d'une phase cristal liquide lamellaire. Elles présentent deux réflexions fines à 58,7 Å et 29,2 Å (à 80°C, correspondant aux réflexions (001) et (002)) avec un espacement de ratio 1:2, dues à l'ordre lamellaire. Le signal large à 11,9 Å ($2\theta = 7.4^\circ$), qui n'est pas commensurable avec les deux pics précédents, est attribué à l'ordre à courte distance des cœurs [Cu₄I₄] à l'intérieur des lamelles. Un autre halo large et diffus est observé à 4,4 Å ($2\theta = 21^\circ$) et correspond à l'ordre à courte distance des chaînes alkyles fondues et des groupements mésogènes CBP. Ces données indiquent une organisation dans laquelle les groupes mésogènes périphériques portés par les ligands sont distribués de part et d'autre du cœur inorganique [Cu₄I₄] de façon compacte. De telles structures smectiques micro-ségrégées sont communément observées avec des molécules greffées par des CBP terminaux.^[10-16,29-31] D'après le volume calculé du cluster moléculaire fonctionnalisé, la surface de chaque groupement CBP peut être estimée à 32 Å² (Annexe C Équation C-1). Cette valeur est grande comparée à l'aire transverse de 22-24 Å² attendue pour un groupement CBP disposé de façon normale aux couches smectiques.^[32] Ceci implique que dans le présent arrangement smectique A, les groupements CBP sont interdigités et présentent un empilement dense dans les sous-couches organiques. La période entre les couches d (58,7 Å) est légèrement plus courte que la longueur de la molécule dans sa conformation totalement étirée, estimée à environ 71 Å, en accord avec la conformation moléculaire cylindrique organisée en couches avec un interdigitation des groupements CBP en sous-couches organiques. Un modèle possible pour une organisation comme celle-ci est présenté en figure 1-5. Afin de valider l'organisation de cristal liquide des CUB-CBP, des simulations de dynamique moléculaire ont été menée à 333K. Ces calculs vont dans le sens du modèle proposé. Après une optimisation structurale, la structure lamellaire avec ségrégation entre les clusters cubanes, les chaînes alkyles et les CBP est conservé (Annexe C Figure C-3) et la majorité des CBP restent confinés et fortement interdigités dans les sous couches riches en azote même si certains d'entre eux sont aussi expulsés dans les sous couches formées par les chaînes alkyles. La structure lamellaire a pour origine l'arrangement anisotrope des ligands entourant le cœur [Cu₄I₄] des clusters, entraînant

une organisation en sous-couches organiques et inorganiques. Comme mentionné précédemment, des organisations similaires ont déjà été proposées pour d'autres cœurs non conventionnels portant des groupes mésogènes CBP.^[10–16,29–31] A basses températures, le composé est dans un état solide qui conserve l'organisation smectique A.

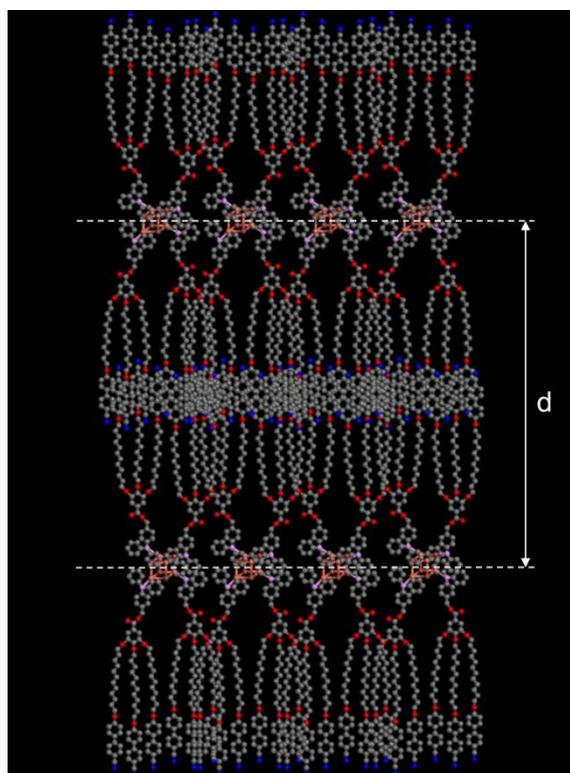


Figure 1-5 : Modèle d'organisation des clusters CUB-CBP dans le cristal liquide en phase smectique A présentant une alternance de sous-couches inorganiques et organiques avec $d = 60 \text{ \AA}$. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les oxygènes en rouge, les azotes en bleu, les phosphores en violet et les cœurs de cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ en rose-orange.

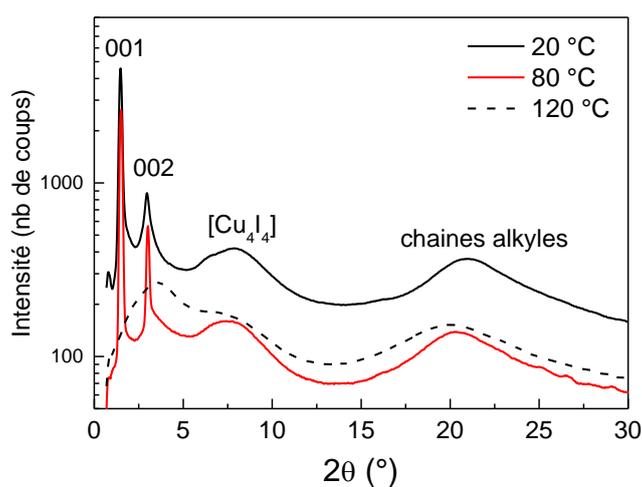


Figure 1-6 : Diffractogrammes SAXS de CUB-CBP mesurés à 120 °C (phase isotrope), à 80 °C (phase smectique A, cristal liquide) et à 20 °C (phase smectique A, solide).

1.2.4. Spectroscopie de luminescence

1.2.4.1. Thermochromisme

A température ambiante, CUB-C8 et CUB-C12 sont des matériaux incolores, mous et collants tandis que CUB-C16 et CUB-CBP sont des solides légèrement jaunes sous lumière blanche (tous les échantillons ont été refroidis depuis la phase isotrope). Les clusters CUB-Cn possèdent une émission jaune à température ambiante sous excitation UV comme le montre la figure 1-7. Par contre, CUB-CBP possède une émission bleue dans les mêmes conditions. Tous ces composés présentent du thermochromisme de luminescence. Quand ils sont refroidis à l'azote liquide à 77 K, leur couleur d'émission devient plus intense et plus verte. Quand ces composés sont progressivement réchauffés jusqu'à la température ambiante, ils récupèrent leur couleur d'émission initiale, ce qui indique un thermochromisme complètement réversible pour tous les clusters.

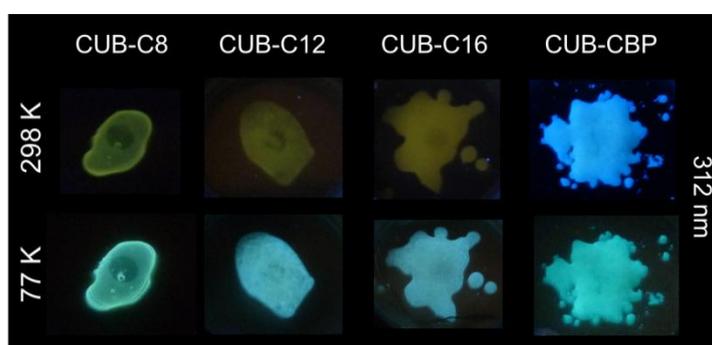


Figure 1-7 : Photos de CUB-Cn (n = 8, 12, 16) et CUB-CBP sous irradiation UV (lampe à 312 nm) à 298 K et 77 K.

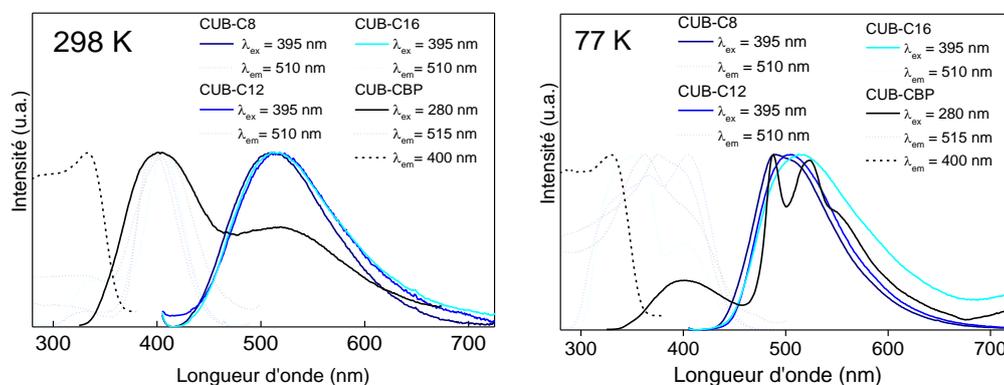


Figure 1-8 : Spectres de luminescence de l'état solide de CUB-Cn et CUB-CBP (après refroidissement depuis les phases isotropes), à 298 K et 77 K. Les spectres d'émissions sont en ligne pleine et les spectres d'excitation en pointillés. Les intensités sont normalisées.

Les spectres d'émission et d'excitation à l'état solide de tous les clusters à température ambiante et à 77 K sont donnés en figure 1-8. Les données correspondantes sont reportées dans le tableau 1-2. A 298 K, pour $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm, CUB-Cn (n = 8, 12, 16) présentent chacun une large bande d'émission non structurée à $\lambda_{\text{max}} = 512, 514$ and 515 nm, respectivement, en accord avec la couleur vert-jaune de la luminescence observée. Les rendements quantiques correspondant sont $\Phi_{395} = <1, 3$ and 2 %, respectivement. Cette bande est attribuée à la bande classique LE des clusters cubanes d'iodure de cuivre. La nature de cette bande a été discutée dans la partie introductive. A 77 K, la bande d'émission des CUB-Cn est légèrement décalée vers le bleu ce qui correspond bien à l'émission verte observée. Généralement, les clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ portant des ligands π -conjugués présente du thermochromisme de

luminescence par l'apparition d'une nouvelle bande d'émission à plus haute énergie lorsque l'échantillon est refroidi. Cette bande, nommée HE, discutée dans la partie introductive, se situe généralement autour de 420 nm.^[33] Dans le cas des CUB-Cn, la bande HE n'est pas observée à 77K mais devrait théoriquement apparaître à plus basse température.

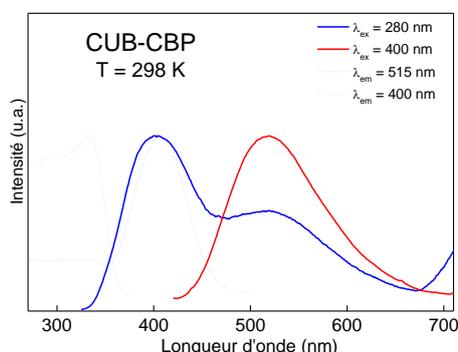


Figure 1-9 : Spectres d'émission (traits pleins) et d'excitation (traits pointillés) à l'état solide de CUB-CBP à 298K.

Le cluster CUB-CBP présente quant à lui des propriétés de luminescence différentes. A température ambiante pour une excitation à $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm, il possède deux bandes d'émission centrées à $\lambda_{\text{max}} = 404$ et 519 nm (Figure 1-8). La première est attribuée au groupement CBP car le ligand seul présente une bande d'émission similaire à $\lambda_{\text{max}} = 378$ nm et le ligand phosphine sans le CBP (ligand du cluster CUB-C12) n'est pas luminescent dans les mêmes conditions. De plus, Les groupements CBP sont connus pour émettre dans la région des 400 nm.^[34-36] La deuxième bande observée à 519 nm est attribuée à la bande LE du cluster, qui correspond à celle observée pour les clusters CUB-Cn. Quand la longueur d'onde d'excitation diminue en énergie, l'intensité de la bande LE croît relativement à la bande CBP et à $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, seule la bande LE est observée (Figure 1-9). Les rendements quantiques des deux bandes d'émissions à température ambiante sont $\Phi_{280} = 9\%$ and $\Phi_{400} = 1\%$. A 77K, les intensités relatives des bandes d'émission CBP et LE sont inversées avec une intensité plus forte pour la bande LE ce qui conduit à une émission plus verte observée lors du refroidissement (Figure 1-7). La bande LE montre également une structuration avec l'apparition de nouvelles bandes fines à $\lambda_{\text{max}} = 487$ and 522 nm. Ces bandes peuvent être attribuées à une structure vibronique à cause de leurs profils d'excitation similaire (même niveau d'énergie). Ainsi, CUB-CBP présente un thermochromisme de luminescence dû à une variation de l'intensité relative des deux bandes avec la température. Cependant, à la différence du thermochromisme de luminescence « classique » des clusters d'iodure de cuivre, l'intensité de la bande LE de CUB-CBP croît avec la diminution de température. Dans ce cas précis, la bande HE « classique » n'est pas observée et est remplacée par la bande CBP mais sans équilibre thermique entre ces deux états émissifs. Ce comportement original peut être attribué à un mécanisme de FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*) avec le groupement CBP comme donneur et le cœur du cluster comme accepteur.^[37] Cette hypothèse est soutenue par le profil d'excitation de la bande LE qui se superpose à la bande d'émission CBP vers 400 nm (Figure 1-8) et par la distance [Cu₄I₄]-CBP qui peut être estimée d'après le modèle structural à 30 Å. A titre de comparaison, les distances entre les atomes de cuivre sont de l'ordre de 3 Å ce qui est également l'ordre de grandeur de la taille du cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster. L'efficacité du transfert augmente à basse température.

Le FRET est un phénomène décrit pour la première fois par Förster en 1946.^[38] Ce processus physique est un transfert d'énergie non radiatif entre une molécule excitée, appelée donneur, à une autre molécule appelée accepteur par un couplage dipôle-dipôle à longue portée.^[38,39] Les conditions nécessaires à ce transfert sur des distances de 10 à 100 Å^[40] sont la superposition de la bande

d'émission du donneur avec la bande d'excitation de l'accepteur ainsi que le rendement quantique du donneur (ϕ_D) et le coefficient d'absorption de l'accepteur (ϵ_A) soit suffisamment grands ($\phi_D > 0,1$ et $\epsilon_A > 1000 \text{ cm}^{-1}$).^[39] Une condition supplémentaire est l'orientation relative des dipôles des molécules donneur et accepteur qui doit être favorable afin que l'interaction dipôle-dipôle puisse avoir lieu. Il est important de noter que comme ce transfert est non radiatif, aucun photon n'est émis par le donneur, ni absorbé par l'accepteur.^[39]

Afin d'évaluer l'influence de l'organisation moléculaire sur les propriétés de luminescence, les émissions de CUB-C16 et CUB-CBP ont été mesurées lors du refroidissement depuis la phase isotrope en passant les températures de transition jusqu'à la phase solide amorphe ou cristalline. Les spectres enregistrés de 60 à -10°C pour CUB-C16 ($T_{\text{crist.}} = 33^\circ\text{C}$) sont tracés en figure 1-10. Lors du refroidissement, une augmentation significative de l'intensité de luminescence est observée en même temps qu'un décalage vers le bleu de la bande d'émission. La variation de l'intensité peut être expliquée par des phénomènes de désexcitation non radiative moins efficace à faible température, ce qui est généralement observé lorsqu'une solution de cluster est gelée. Ce phénomène ainsi que le décalage vers le bleu de l'émission du cluster sont directement liés aux propriétés de rigidochromisme des clusters d'iodure de cuivre.^[41] D'après ces observations, les effets sont donc plus prononcés aux alentours de la température de cristallisation (insert Figure 1-10).

CUB	T (K)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [λ_{ex}] (nm)
n = 8	298	512 [395]
	77	500 [395]
n = 12	298	514 [395]
	77	505 [395]
n = 16	298	515 [395]
	77	515 [395]
CBP	298	404, 519 [280] 519 [400]
	77	401, 487, 522 [280] 490, 522 [400]
CBPg	298	385, 549 [280] 536 [400]
	77	397, 494, 529 [280] 496, 529 [400]

Tableau 1-2 : Données de photoluminescence des clusters à 298 K et 77 K. CBPg correspond à l'échantillon broyé.

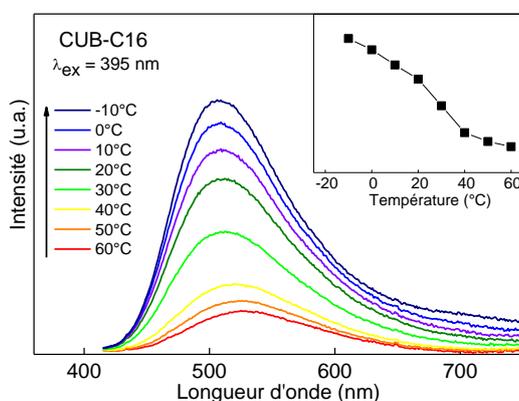


Figure 1-10 : Dépendance en température de l'émission de CUB-C16 lors du refroidissement de l'échantillon de 60°C à -10°C avec $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} en fonction de la température.

Les spectres d'émission de CUB-CBP mesurés de 120°C à -150°C sont tracés en figure 1-10. Lors du refroidissement, l'intensité de luminescence augmente sans changement marqué de la forme des deux bandes d'émission centrées à 404 nm (CBP) et 519 nm (LE). Ceci peut être expliqué par la diminution des désexcitations non radiative comme discuté précédemment. Cependant, l'augmentation de l'intensité de luminescence n'est pas linéaire avec la température (insert Figure 1-11). Dans la phase isotrope ($>100^\circ\text{C}$) l'intensité est très faible et augmente rapidement lors de l'entrée dans la phase cristal liquide smectique A vers 100°C . Ceci peut être corrélé avec le changement de rigidité du milieu entre la phase isotrope et la phase cristal liquide qui diminue les phénomènes non radiatifs. Il est également à noter que l'augmentation de l'intensité n'est pas linéaire lorsque la phase cristalline est davantage refroidie et doit être corrélé au changement important de rigidité au sein de la phase cristal liquide. En entrant dans l'état solide sous la température de transition vitreuse ($<25^\circ\text{C}$), les intensités d'émission continuent d'augmenter graduellement mais moins rapidement ce qui correspond à des changements de rigidité du milieu moins importants.

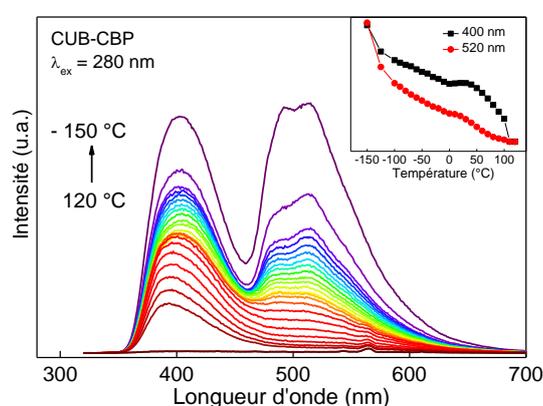


Figure 1-11 : Dépendance en température de l'émission de CUB-CBP lors du refroidissement de l'échantillon de 120°C à -150 °C avec $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$. L'insert montre l'évolution de l'intensité de la bande à 400 nm (en noir) et de la bande à 520 nm (en rouge) en fonction de la température.

La variation en température de l'intensité relative des bandes LE et CBP produisent également une modification de la couleur d'émission. A haute température dans la phase isotrope (vers 110°C), l'échantillon présente une émission bleue provenant de la bande CBP, celle provenant du cœur de cluster étant presque absente. En diminuant la température, l'émission devient plus verte alors que l'intensité de la bande LE augmente progressivement dépassant celle de la CBP à -150°C . Les coordonnées de chromaticité correspondantes sont tracées dans un diagramme CIE (Commission Internationale de L'Eclairage 1931) en annexe C (Figure C-4) et montrent une variation de la couleur du bleu au cyan. Ce changement relatif d'intensité entre les deux bandes n'est pas lié à un effet de température mais est vraiment corrélé à l'organisation moléculaire. En effet, en solution, CUB-CBP présente une bande d'émission bleue unique ($\lambda_{\text{max}} = 363 \text{ nm}$) très similaire à celle d'un film déposé par spin-coating ($\lambda_{\text{max}} = 383 \text{ nm}$) à température ambiante (Annexe C Figure C-5). Ces résultats indiquent que l'apparition de la bande LE est liée à une organisation moléculaire particulière. En solution ou en film déposé par spin-coating, il n'y a pas d'organisation spécifique des clusters, comme dans la phase isotrope. La mise en ordre des ligands conduit à l'apparition de la bande d'émission LE comme observé dans la phase cristal liquide. Cette modification de l'organisation des CBP peut être observée par la position de la bande CBP dont l'émission se décale vers le rouge dans l'état agrégé.^[34-36] Dans notre cas, le décalage vers le rouge est observé entre la phase isotrope ($\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$) et la phase cristal liquide ($\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$). Pour les films déposés par spin-coating, une réorganisation est observée lors d'un traitement thermique avec l'apparition de la bande LE. Ainsi, la bande d'émission

LE du cœur de cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ est très sensible à l'organisation moléculaire et en particulier au degré d'agrégation des CBP qui semble être optimal dans la phase smectique. Cette dépendance peut être reliée au mécanisme de FRET qui doit probablement se produire entre ces deux parties du cluster. En effet, l'efficacité du FRET a été reportée comme très dépendante de la distance donneur-accepteur et de leur orientation relative.^[42]

1.2.4.2. Mécanochromisme

CUB-CBP présente du mécanochromisme de luminescence à l'inverse des CUB-Cn qui n'en présentent pas. En effet, après broyage, CUB-CBP montre un changement dans sa couleur d'émission qui passe du bleu à un vert-jaune tandis que sa couleur d'absorption reste la même (Figure 1-12). Les spectres de luminescence de CUB-CBP avant et après broyage (nommé CUB-CBPg) à température ambiante sont tracés en figure 1-13 et les données sont également reportées dans le tableau 1-2. La variation d'intensité des deux bandes de CUB-CBPg en fonction de la longueur d'onde d'excitation est similaire à celle du composé avant broyage. D'après les spectres mesurés à $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, le broyage provoque un décalage significatif vers le rouge de la longueur d'onde d'émission de la bande LE tandis que la bande CBP se décale vers le bleu. Pour $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, le décalage de la bande LE est d'environ 25 nm avec une émission initiale centrée à $\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$ qui se décale jusqu'à 540 nm après la sollicitation mécanique.

CUB-CBPg présente également du thermochromisme de luminescence en émettant une lumière plus verte à basse température (Figure 1-12). Les spectres d'émissions enregistrés à 77K avant et après le broyage sont tracés sur la figure 1-13 pour comparaison. Pour $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, les spectres à 77K sont très similaires avec de petits décalage vers le bleu et vers le rouge, respectivement pour les bandes CBP et LE, en comparaison avec ceux à 298K. Pour $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, les bandes LE sont toujours structurées à 77K avec également un petit décalage vers le rouge (6 nm). L'effet du broyage apparaît ainsi moins prononcé à basse température.

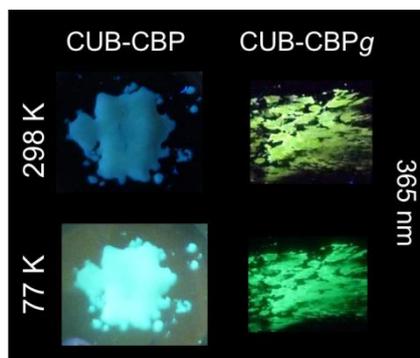


Figure 1-12 : Photos sous lampe UV à 365 nm de CUB-CBP avant et après broyage à 298 K et 77 K.

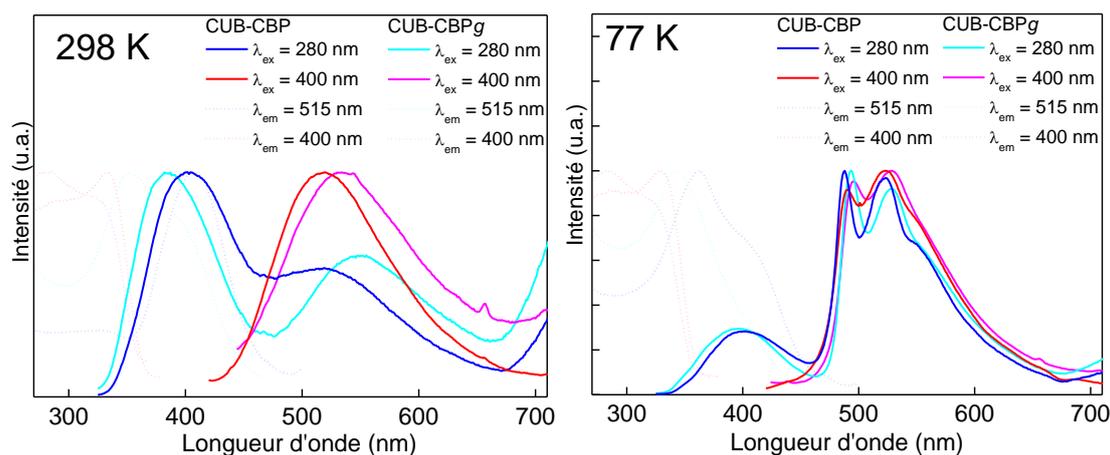


Figure 1-13 : Spectres de luminescence à l'état solide de CUB-CBP et CUB-CBPg à 298 K et à 77 K. Les spectres d'émission sont en lignes pleines et les spectres d'excitation en pointillés. Les intensités sont normalisées.

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P liquide de CUB-CBP avant et après broyage sont similaires et indique qu'aucune réaction chimique liée à l'adsorption ou au relargage de molécules atmosphériques ont été provoquées par le broyage. L'absorption UV-visible ($\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$) et les spectres de luminescence en solution dans le dichlorométhane ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ pour $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$) à température ambiante sont également similaires que le cluster ait été broyé ou non avant sa dissolution, ce qui confirme que la nature chimique du cluster est préservée après une sollicitation mécanique. Ceci est aussi confirmé par le thermochromisme de luminescence comparable observé pour les deux composés, broyé et non broyé. CUB-CBP retrouve lentement sa phase initiale et ses propriétés d'émission spontanément à température ambiante et ce retour peut être accéléré par un traitement thermique (typiquement 100°C pendant 30 minutes). Quand l'échantillon est broyé une nouvelle fois, le décalage de l'émission est de nouveau observé ce qui indique une réversibilité du phénomène. Des analyses SAXS ont été menées sur CUB-CBPg à température ambiante. Comme le montre la figure 1-14, le broyage provoque un élargissement du pic de diffraction (001) par rapport au composé initial. La largeur du pic diminue après recuit à 100°C jusqu'à récupérer sa largeur initiale ce qui va dans le sens de la réversibilité du phénomène de mécanochromisme. L'élargissement du pic indique une modification de la structure du composé vers une phase moins ordonnée, attribué à une amorphisation partielle de l'organisation lamellaire provoquée par la sollicitation mécanique.

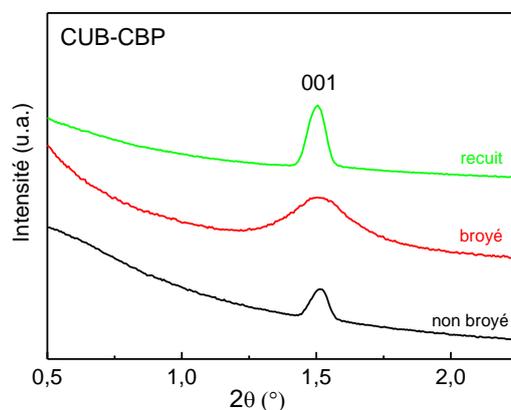


Figure 1-14 : Clichés SAXS mesurés à 298 K de CUB-CBP avant et après broyage et après recuit à 100°C pendant 30 minutes.

Une transition cristal-amorphe est commune chez les composés mécanochromes.^[43] Ceci a déjà été observé pour des complexes de platine formant des cristaux liquides dont la perturbation de la mésophase colonnaire présentant initialement l'émission des monomères conduit à une phase isotrope présentant l'émission des excimères.^[22] Le mécanisme est cependant différent pour un complexe d'iridium pour lequel le phénomène de rigidochromisme est à l'origine des changements de longueur d'onde d'émission.^[23] Le chauffage local produit par le broyage doit aussi jouer un rôle dans les propriétés de mécanochromisme de CUB-CBP. La transition solide smectique → cristal liquide smectique intervient proche de la température ambiante ($T_g = 24\text{ °C}$) ce qui signifie qu'une petite augmentation de température peut faire transiter le composé dans l'état cristal liquide. Le gain de fluidité peut aider le système à se réorganiser dans une autre phase métastable moins organisée.

D'après des études précédentes sur les clusters d'iodure de cuivre mécanochromes,^[44,45] le décalage vers le rouge de la bande d'émission LE observée après broyage peut être attribuée aux modifications des interactions Cu-Cu dans le cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$. Comme mentionné précédemment, la bande LE du cluster est centrée sur le cœur du cluster et son émission est corrélée aux distances interatomiques dans le cœur $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$. En effet, cette émission LE correspond à une transition d'une HOMO Cu-Cu antiliante et Cu-I liante vers une orbitale vacante fortement Cu-Cu liante et Cu-I antiliante.^[27] Ainsi, l'énergie des états dépend majoritairement des distances Cu-Cu et donc le raccourcissement de ces liaisons conduit à la stabilisation des niveaux émissifs et un décalage vers le rouge de l'émission. Les propriétés de mécanochromisme de luminescence peuvent ainsi être expliquées par un raccourcissement des liaisons Cu-Cu lors du broyage. Cette modification de la structure du cluster moléculaire est liée aux changements des interactions intermoléculaires lors de l'introduction de désordre dans la phase smectique A. Le décalage vers le bleu de la bande d'émission du CBP est en accord avec les modifications de l'ordre intermoléculaire au niveau des ligands. En effet, comme expliqué précédemment, l'émission des dérivées du CBP ont été reportés comme étant sensibles à leur état d'agrégation (monomère ou dimère).^[34-36] Ceci est en accord avec l'altération de l'organisation lamellaire lors du broyage et en particulier des sous-couches organiques. Il faut noter que l'efficacité du FRET semble ne pas être modifiée dans ce cas impliquant une conservation des distances $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -CBP et de leur orientation mutuelle. La force motrice du mécanisme de mécanochromisme doit être une structure moléculaire contrainte de CUB-CBP dans la phase solide lamellaire initiale qui relaxe lors du broyage vers un cœur de cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ ayant de plus fortes interactions cuprophiles. La formation de telles interactions Cu-Cu est facilitée dans la phase la moins ordonnée à cause de l'augmentation de la mobilité moléculaire. Les contraintes peuvent être attribuées à l'arrangement anisotrope des ligands autour du cœur du cluster. Le manque d'organisation spécifique peu expliquer l'absence de propriétés de mécanochromisme de luminescence pour les composés CUB-Cn. Ceci démontre la flexibilité du cœur du cluster qui peut adapter sa géométrie à l'organisation des ligands.

1.2.5. Conclusion

Alors que les clusters fonctionnalisés uniquement par des chaînes alkyles présentent des phases amorphes ou cristallines, le cluster CUB-CBP possède des propriétés de cristal liquide avec la formation de mésophase smectique A. Les caractérisations photo-physiques révèlent du thermochromisme de luminescence pour ces composés et en particulier un comportement non classique pour CUB-CBP. En effet, avec la luminescence intrinsèque du groupement CBP, le cluster CUB-CBP forme un système émissif dual présentant d'intéressantes propriétés d'émission stimulables. L'étude de l'évolution de l'émission des clusters en fonction de leur organisation moléculaire a été menée. De plus, en association avec ses propriétés de cristal liquide, CUB-CBP

montre également du mécanochromisme de luminescence avec une modification réversible de la longueur d'onde d'émission avec le broyage. La corrélation entre les propriétés optiques et l'organisation moléculaire a été analysée.

Afin de développer de nouveaux matériaux dont les propriétés peuvent être modifiées par des stimuli externes, l'étude des métallomésogènes basés sur des clusters moléculaires d'iodure de cuivre a été menée. Due à la géométrie inhabituelle de cœur cubane inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$, seule la fonctionnalisation avec des promoteurs mésomorphes, comme le groupement CBP a permis de conférer des propriétés de cristal liquide aux clusters. Ce composé particulier, nommé CUB-CBP, qui porte à la fois le groupement photo-actif CBP et le cœur de cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$, constitue un système émissif dual original dont la structure supramoléculaire auto-assemblée peut être modifiée à la fois par la température et par des stimuli mécaniques engendrant des changements des propriétés de luminescence. En effet, CUB-CBP montre une dépendance de ses propriétés de luminescence à la phase dans laquelle se trouve le matériau et possède également des propriétés de mécanochromisme de luminescence avec une modification réversible de la longueur d'onde d'émission en réponse à une sollicitation mécanique. Le broyage induit une transition de type cristal-amorphe avec un changement de la structure auto-assemblée au niveau moléculaire. La modification de l'empilement conduit le cœur du cluster à un changement de géométrie affectant l'état excité correspondant. Par opposition à la plupart des systèmes connus pour lesquels les propriétés de mécanochromisme sont induites par une modulation des interactions intermoléculaires entre luminophores, ici elles sont dues à la modulation des interactions intramoléculaires. En particulier, ce changement de couleur d'émission est attribué à la modification des interactions cuprophiles. Le phénomène de mécanochromisme apparaît clairement comme une compétition entre les interactions inter et intramoléculaires qui peuvent être facilement modulées grâce aux propriétés cristal-liquide.

1.3. Dopage de cristaux liquides

1.3.1. Introduction

Une autre stratégie pour obtenir des phases cristal liquide présentant des propriétés intrinsèques aux complexes de coordination est de doper des cristaux liquides organiques conventionnels par un complexe métallique. En effet, l'introduction d'une petite quantité de complexes dans un cristal liquide organique peut permettre, comme pour les métallomésogènes, de combiner les propriétés des cristaux liquides à ceux des complexes métalliques et d'obtenir ainsi de nouvelles propriétés.^[46] Cette approche peut donc être avantageuse car elle permet une facilité et une souplesse de mise en œuvre. En effet, une faible quantité de complexe suffit, les cristaux liquides organiques sont disponibles commercialement et il est possible de changer le dopant ou la matrice indépendamment pour varier les propriétés. Ceci peut par ailleurs apparaître comme une stratégie prometteuse pour le développement de dispositifs.

L'objectif du dopage de cristaux liquides organiques par des clusters cubanes d'iodure de cuivre est donc de pouvoir obtenir facilement des cristaux liquides avec des propriétés optiques modulables. Ainsi, des cristaux liquides organiques ont été dopés par le cluster CUB-CBP et caractérisés thermiquement et optiquement. Le dopage de cristaux liquides par le cluster CUB-C12 a également été réalisé car ce cluster est plus facilement accessible que le CUB-CBP, sa synthèse nécessitant moins d'étapes. Bien qu'il ne présente pas de phase cristal-liquide à l'état pur, un effet de matrice peut être attendu sur son organisation et donc sur ses propriétés de luminescence. De plus, les mélanges obtenus présentent des transitions de phases à des températures proches de l'ambiante et sont donc intéressants pour étudier leur luminescence en fonction de leur organisation avec la température.

1.3.2. Dopage par CUB-CBP

1.3.2.1. Matrices utilisées

Des dopages à 1% massique et 10% massique en CUB-CBP ont été réalisés dans le 4'-Pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB) et le 4'-(Hexyloxy)-4-biphénylcarbonitrile (6OCB) représentés sur la figure 1-15. Ces composés sont bien connus pour présenter une phase cristal liquide à température ambiante (Figure 1-16). Par soucis de clarté, les échantillons seront notés d'après la nomenclature suivante *Matrice : Dopant Taux de dopage*. Par exemple, un échantillon de 6OCB dopé à 1% en masse par le cluster CUB-CBP est noté 6OCB:CUB-CBP_{0,01}.

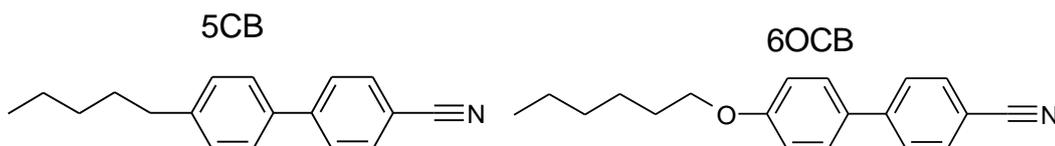


Figure 1-15 : Molécules de 5CB et 6OCB.

Les observations en microscopie optique ont montré que CUB-CBP est parfaitement miscible jusqu'à 10% massique dans le 5CB comme dans le 6OCB. En effet, aucune séparation de phase n'est observée en microscopie optique en lumière polarisée lors des différentes transitions de phases des mélanges.

1.3.2.2. Caractérisations thermiques

L'ensemble des échantillons (clusters, matrices cristal liquide et mélanges) a été caractérisé par DSC et POM afin de déterminer la nature des phases obtenues en fonction de la température. Les enthalpies ou les capacités calorifiques des transitions sont données à titre indicatif dans le tableau 1-3 mais ne seront pas discutées.

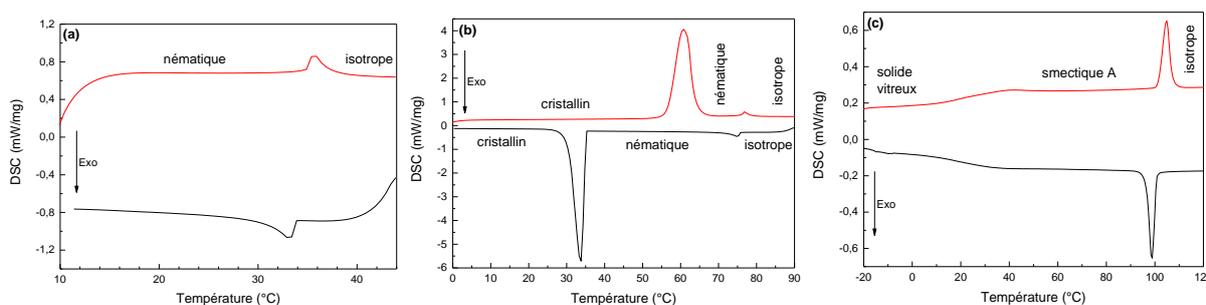


Figure 1-16 : DSC du 5CB (a), du 6OCB (b) et de CUB-CBP (c)
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)

La DSC du 5CB montre une seule transition de phase réversible centrée à 35,7°C correspondant à la transition entre la phase nématique et la phase isotrope. Le 6OCB possède deux transitions réversibles : une centrée à 76,7°C correspond au passage de la phase nématique vers la phase isotrope et une seconde à plus basses températures présentant une forte surfusion (60,8°C à la chauffe et 33,8°C au refroidissement) correspond au passage de la phase cristalline à la phase nématique. Enfin, la DSC du cluster CUB-CBP a déjà été présenté dans la partie précédente. On rappelle seulement ici la présence d'une transition vitreuse centrée à 25,2°C entre un état solide organisé et la phase cristal liquide de symétrie smectique A.

Dans le cas du mélange de CUB-CBP dans le 5CB, les courbes de DSC montrent de grandes différences avec celle de la matrice seule ou du cluster seul. Premièrement, dans le mélange à 1%, la transition $N \rightarrow I$ est conservée à une température de $34,8^\circ\text{C}$ légèrement inférieure au 5CB seul (Figure 1-17a). Lors de la recristallisation, il n'y a pas de pic marqué mais une bosse large située au-dessous de -10°C qui indique que le 5CB cristallise à très basses températures. Lors du chauffage, deux pics de fusion apparaissent à 18°C et 27°C dont les intensités relatives fluctuent avec les cycles thermiques mais non continument. Ceci nous indique que la présence de CUB-CBP perturbe fortement la fusion du 5CB avant d'entrer dans la phase nématique. Dans le mélange à 10%, seul le pic de fusion à 18°C persiste sur la courbe de chauffe (Figure 1-17b) avec celui de la transition $N \rightarrow I$ à $37,6^\circ\text{C}$. Un dopage plus fort permet donc d'obtenir un système mieux défini avec une seule transition $S \rightarrow N$. Aucune cristallisation n'est observée sur la courbe de refroidissement ce qui indique que ce mélange recristallise très lentement. Pour résumer, $5\text{CB}:\text{CUB-CBP}_{0,01}$ présente une phase cristal liquide de 33°C à 0°C lors du refroidissement depuis la phase isotrope et de 27°C à 36°C lorsqu'il est chauffé depuis sa phase solide. La phase cristal liquide de $5\text{CB}:\text{CUB-CBP}_{0,1}$ est présente en dessous de 36°C lors du refroidissement depuis la phase isotrope et entre 17°C et 39°C lorsque l'échantillon est chauffé depuis sa phase solide.

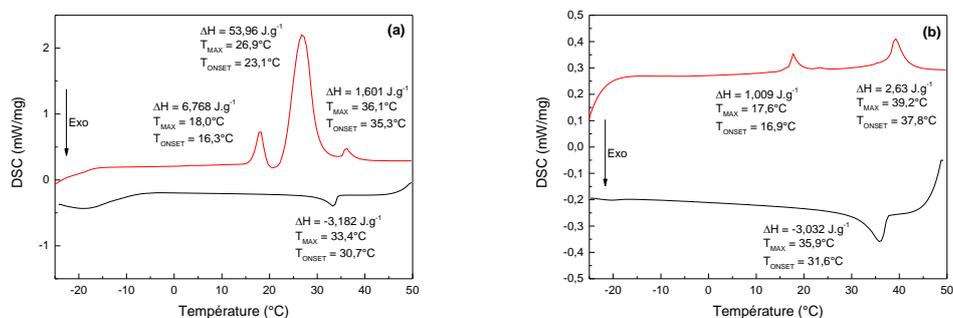


Figure 1-17 : DSC des mélanges $5\text{CB}:\text{CUB-CBP}_{0,01}$ (a) et $5\text{CB}:\text{CUB-CBP}_{0,1}$ (b).

(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

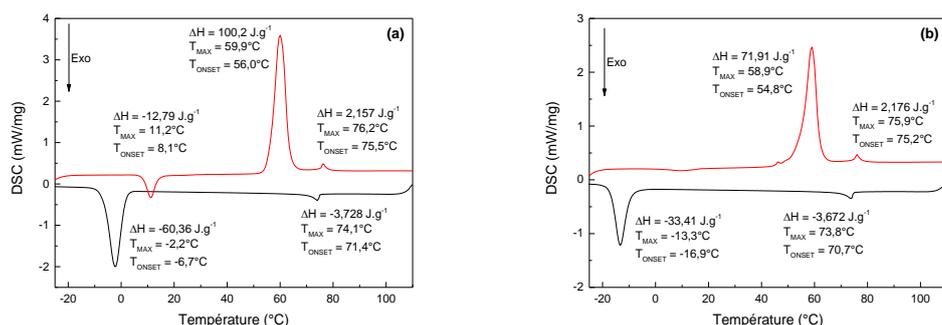


Figure 1-18 : DSC des mélanges $6\text{OCB}:\text{CUB-CBP}_{0,01}$ (a) et $6\text{OCB}:\text{CUB-CBP}_{0,1}$ (b).

(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Le dopage par le CUB-CBP du 6OCB provoque également des changements par rapport aux comportements thermiques des composés initiaux. Pour l'échantillon $6\text{OCB}:\text{CUB-CBP}_{0,01}$ la température de transition $N \rightarrow I$ est peu modifiée par rapport au 6OCB passant de $76,7^\circ\text{C}$ à $76,2^\circ\text{C}$. C'est également le cas pour la transition $\text{Cr} \rightarrow \text{N}$ qui passe de $60,8^\circ\text{C}$ à $59,9^\circ\text{C}$. La différence la plus notable est donc située au niveau de la cristallisation du composé. En effet, lors du refroidissement le

pic de cristallisation N → Cr passe de 33,8°C pour le 6OCB pur à -2,2°C pour le mélange à 1%. De plus, un pic de cristallisation apparaît également lors de la chauffe à 11,2°C. Le chauffage doit permettre au mélange d'avoir de nouveau suffisamment de mobilité moléculaire pour achever sa cristallisation. Ceci indique que le dopage rend la cristallisation plus difficile. Dans l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,1} les positions des pics liés aux transitions N → I, I → N et Cr → N sont très peu modifiées par rapport au 6OCB et à l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01}. Le pic de cristallisation lors du refroidissement est quant à lui encore décalé vers les basses températures pour atteindre -13,3°C et celui qui apparaissait lors du chauffage disparaît presque totalement (un pic large est décelable autour de 10°C).

Composé	Températures de transition (°C)
	(ΔH en J.g ⁻¹ , ΔC_p en J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
5CB	N 35.7 ($\Delta H = 2.45$) I
6OCB	Cr 47.7 ($\Delta H = 79.75$) N 76.7 ($\Delta H = 2.18$) I
CUB-CBP	G 25.2 ($\Delta C_p = 0.43$, T_g) SmA 104.1 ($\Delta H = 8.19$) I
5CB:CUB-CBP _{0,01}	N 36.1 ($\Delta H = 1.60$) I
5CB:CUB-CBP _{0,1}	N 39.2 ($\Delta H = 2.63$) I
6OCB:CUB-CBP _{0,01}	Cr 59.9 ($\Delta H = 100.2$) N 76.2 ($\Delta H = 2.16$) I
6OCB:CUB-CBP _{0,1}	Cr 58.9 ($\Delta H = 71.91$) N 75.9 ($\Delta H = 2.18$) I

N = phase nématique, SmA = phase smectique A, G = état vitreux, Cr = phase cristalline, I = liquide isotrope.

Tableau 1-3 : Récapitulatif des données thermiques obtenues en DSC et POM.

Les dopages de 5CB à 1% présentent des pics de transition Cr → N et N → Cr qui ne sont pas très répétables (Annexe C Figure C-6). Ces mélanges semblent cristalliser sur des temps longs. Ils ne semblent donc pas être de bons candidats pour étudier leur luminescence en fonction de leur organisation à cause de leur instabilité. Par contre, les échantillons 6OCB:CUB-CBP_{0,01} et 6OCB:CUB-CBP_{0,1} présentent chacun trois phases (solide cristallin, cristal liquide et isotrope) avec des transitions stables entre 20°C-100°C. Les propriétés optiques de ces deux dopages ont donc été étudiées.

1.3.2.3. Spectroscopie de luminescence

1.3.2.3.1. CUB-CBP

Les propriétés optiques du cluster CUB-CBP ont été présentées en détails au début de ce chapitre. Pour rappel, ce cluster présente une émission duale. En effet, lorsque celui-ci est excité à 280 nm, deux bandes d'émission sont observées sur le spectre d'émission. La première se situe autour de 400 nm et correspond à l'émission de la fonction cyanobiphényle (CBP) du ligand. La seconde se situe autour de 520 nm et correspond à l'émission du cœur inorganique [Cu₄I₄] du cubane appelée bande LE (voir introduction générale).

Également pour rappel, la figure 1-10 montre l'évolution de l'intensité de chacune des bandes d'émission en fonction de la température. Trois régimes sont observés dans l'évolution de l'intensité des bandes de luminescence en fonction de la température (descente). A une température supérieure à 100°C, le CUB-CBP se trouve dans la phase isotrope. L'intensité de la luminescence est très faible ce qui s'explique par les phénomènes de désexcitation non-radiatives favorisées dans un milieu fluide (forte mobilité moléculaire). En diminuant la température en dessous de 100°C, le CUB-CBP passe dans la phase cristal liquide. La luminescence du CBP réapparaît immédiatement alors que celle du cubane réapparaît plus progressivement. Les intensités de ces bandes augmentent ensuite avec la diminution de la température. Lorsque la température passe en dessous de 25°C, le CUB-CBP transite vers une phase solide vitreuse. Les intensités de luminescence des bandes CBP et LE continuent à croître avec la diminution de température mais plus lentement que dans la phase cristal liquide. A très basse température ($T < -100^\circ\text{C}$), l'intensité de luminescence de la bande LE augmente brutalement et se structure.

1.3.2.3.2. 6OCB

Le 6OCB présente une luminescence bleue sous irradiation UV. Les spectres d'émission et d'excitation à température ambiante et à 77K sont tracés sur la figure 1-19. Ce composé présente une bande d'émission unique centrée vers 380 nm qui se structure à basse température.

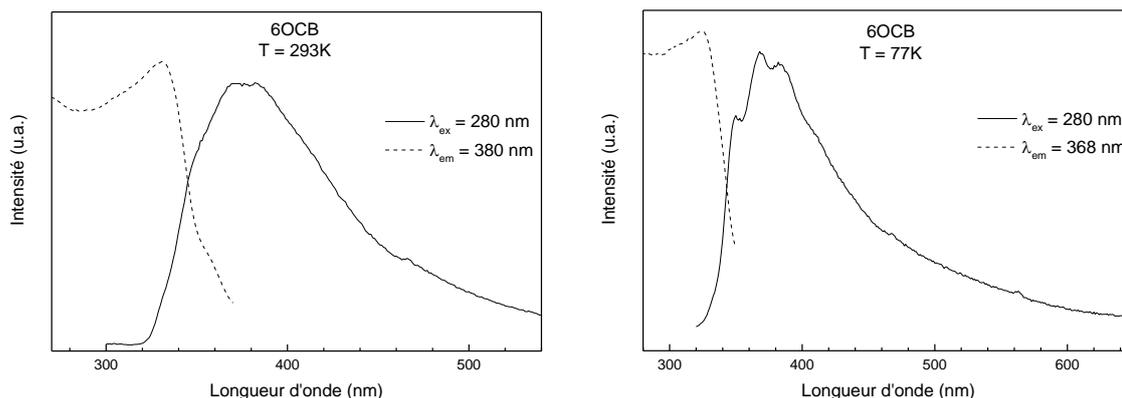


Figure 1-19 : Spectres d'émission et d'excitation du 6OCB à 293K (à gauche) et à 77K (à droite).

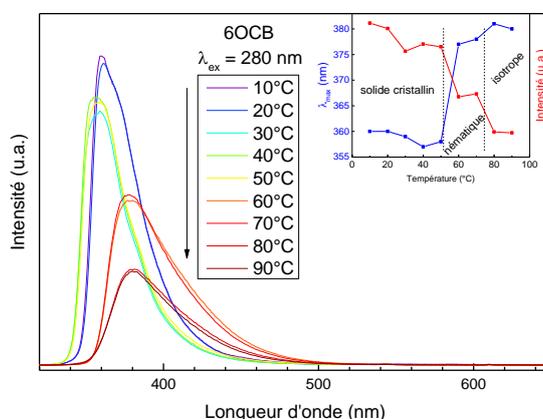


Figure 1-20 : Dépendance en température de l'émission de 6OCB lors du chauffage de l'échantillon de 10°C à 90°C avec $\lambda_{ex} = 280$ nm. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} (en rouge) et de λ_{max} (en bleu) en fonction de la température.

De la même façon que pour l'échantillon CUB-CBP, chaque phase du composé présente un régime de luminescence différent (Figure 1-20). Dans la phase cristalline, l'émission est relativement forte et décroît légèrement avec la température. Lors de la transition Cr \rightarrow N vers 47°C, l'intensité de la bande d'émission chute accompagnée d'un décalage de son maximum vers le rouge d'environ 20 nm. Lors de la transition N \rightarrow I vers 76°C, l'intensité de la bande de luminescence chute de nouveau mais cette fois sans décalage en longueur d'onde. Les intensités évoluent peu avec la température dans la même phase mais un saut d'intensité est observé à chaque transition de phase. De la même façon qu'avec le CUB-CBP, l'intensité diminue avec la fluidité du milieu et l'accroissement de la température. Cette perte d'intensité est également due à une augmentation de l'efficacité des processus de désexcitation non-radiative. La forme de la bande d'émission évolue également avec la température, sa largeur diminue avec la température et elle se structure légèrement en dessous de 30°C.

1.3.2.3.3. 6OCB:CUB-CBP_{0,01}

L'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} montre une bande d'émission unique à température ambiante correspondant aux groupements CBP du cluster et de la matrice dont le maximum est situé à 370 nm (Figure 1-21). A 77K, la bande CBP se décale d'une dizaine de nm vers le rouge et une seconde bande structurée apparaît. Cette nouvelle bande correspond à la bande LE du cluster CUB-CBP décrite précédemment.

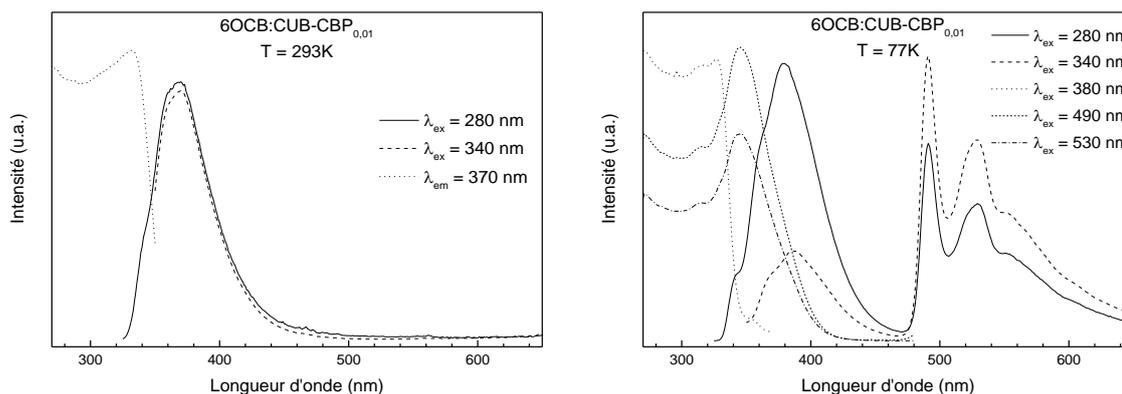


Figure 1-21 : Spectres d'émission et d'excitation de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} à 293K (à gauche) et à 77K (à droite).

Afin de pouvoir suivre l'évolution de la bande LE, l'échantillon a été excité à la longueur d'onde $\lambda_{ex} = 340$ nm pour laquelle son intensité est maximale.

De la même façon que pour le CUB-CBP ou le 6OCB, l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} présente des régimes de luminescence distincts pour chaque phase (Figure 1-21). Le cluster étant contenu en faible quantité, son intensité de luminescence reste très faible devant celle du CBP. Il est tout de même possible de distinguer que, comme précédemment et pour les mêmes raisons, la bande LE est présente en phase solide et cristal liquide et éteinte dans la phase isotrope. Plus la température est faible et plus l'intensité de la bande du cluster est forte. Dans ce mélange, l'intensité de la bande CBP est minimale en phase solide, maximale en phase cristal liquide et intermédiaire en phase isotrope. Ce comportement est différent de celui observé pour le 6OCB où la phase la plus émissive est la phase solide, puis la phase cristal liquide et enfin la phase isotrope. Le saut de luminescence observé à la transition Cr \rightarrow N de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} est attribué à la chute d'efficacité de transfert d'énergie de la bande CBP à la bande LE. Comme montré lors de l'étude du cluster CUB-CBP pur, la

bande d'émission des groupements CBP se superpose à la bande d'excitation du cluster permettant ainsi un transfert d'énergie des premiers vers les seconds. L'efficacité d'un transfert d'énergie de type FRET comme supposé pour le CUB-CBP dépend également de l'orientation relative du donneur et de l'accepteur. Cette orientation est bien définie quand les molécules sont en ordre et figées en phase cristalline mais il est beaucoup moins bon en phase nématique car l'ordre est beaucoup plus faible et les molécules plus mobiles. Ainsi le transfert étant moins efficace, les groupements CBP se dés excitent davantage radiativement et émettent donc plus de lumière. La chute de l'intensité des bandes CBP et LE lors de la transition $N \rightarrow I$ est due à la même raison que dans le cas du CUB-CBP qui est l'augmentation de dés excitation non radiative à cause de la plus grande mobilité moléculaire. L'influence de la température apparaît moins importante que celle de l'organisation moléculaire car l'intensité de la bande d'émission des CBP ne décroît que légèrement avec la température au sein de la même phase.

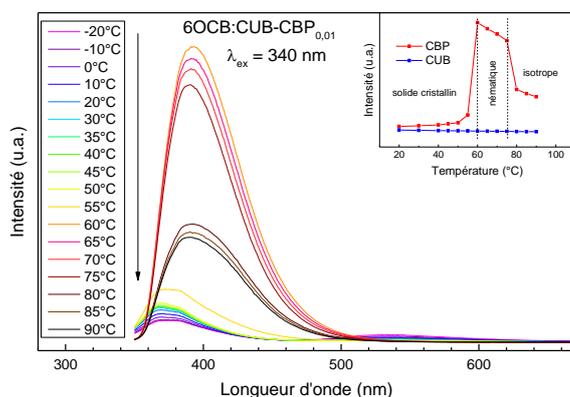


Figure 1-22 : Dépendance en température de l'émission de 6OCB:CUB-CBP_{0,01} lors du chauffage de l'échantillon de -20°C à 90°C avec $\lambda_{ex} = 340$ nm. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} et de la bande des CBP (en rouge) et de la bande LE du cluster (en bleu) en fonction de la température.

La transition $N \rightarrow Cr$ de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} a également été suivie au microscope optique (Figure 1-23). L'ajustement automatique de la caméra ne permet pas de rendre compte de l'évolution de l'intensité de la luminescence mais un changement de couleur du bleu au vert est observé. Ceci correspond bien au décalage du maximum de la bande d'émission observé sur les spectres d'émission lors de la transition de phase entre 55°C et 60°C.



Figure 1-23 : Photographies prises avant, pendant et après la transition $N \rightarrow Cr$ de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01}. La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure équipée de filtre laissant passer les longueurs d'onde comprises entre 330 nm et 380 nm.

1.3.2.3.4. 6OCB:CUB-CBP_{0,1}

Le plus fort taux de dopage de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,1} permet de voir la bande LE du cluster CUB-CBP à température ambiante (Figure 1-24). Le comportement à 77K est très similaire à celui de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} à la seule différence que la bande LE est plus intense relativement à

la bande CBP. Pour les mêmes raisons que précédemment, le choix de la longueur d'onde d'excitation est $\lambda_{ex} = 340$ nm.

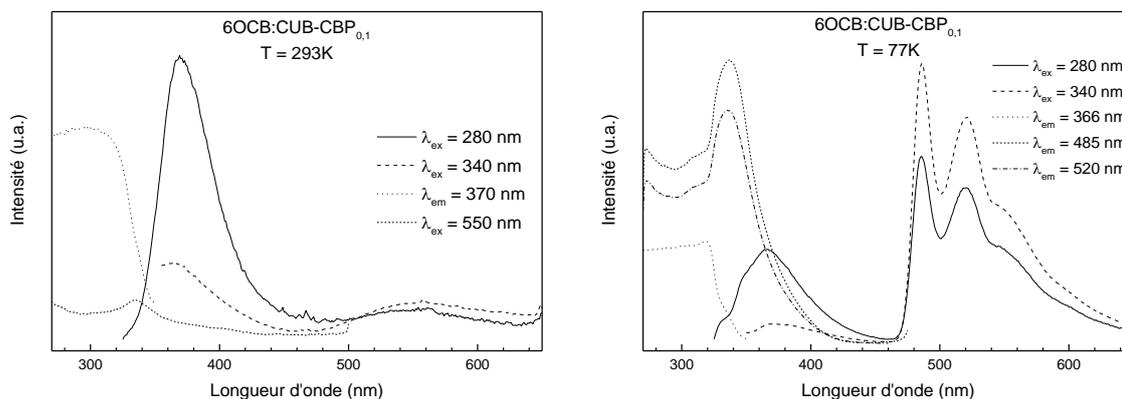


Figure 1-24 : Spectres d'émission et d'excitation de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,1} à 293K (à gauche) et à 77K (à droite).

L'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,1} présente trois régimes distincts lors de l'étude de l'intensité de luminescence en fonction de la température qui correspondent aux différentes phases de l'échantillon (Figure 1-25). Ce comportement en température est cependant différent de celui de l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01}. Dans la phase cristalline en chauffant à partir de -20°C, une diminution progressive et lente de l'intensité de la bande d'émission CBP est observée avant une très forte augmentation précédant la transition de phase Cr → N. Dans la phase cristal liquide, elle chute à nouveau pour retrouver une intensité comparable avec celle de la phase solide et continue de décroître avec la température jusqu'à atteindre la transition vers l'isotrope où l'intensité chute brutalement sans complètement disparaître. Dans la phase isotrope, l'intensité d'émission varie ensuite très peu avec la température. La bande LE, provenant du cœur inorganique [Cu₄L₄], décroît plus fortement que celle du CBP dans la phase solide avec la température. Cette bande LE est presque éteinte dans la phase cristal liquide et l'est totalement dans la phase isotrope.

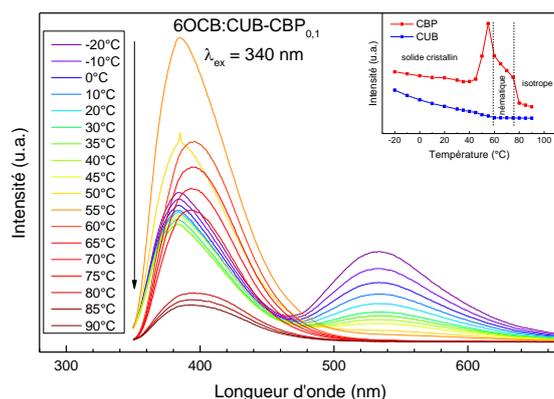


Figure 1-25 : Dépendance en température de l'émission de 6OCB:CUB-CBP_{0,1} lors du chauffage de l'échantillon de -20°C à 90°C avec $\lambda_{ex} = 340$ nm. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} et de la bande des CBP (en rouge) et de la bande LE du cluster (en bleu) en fonction de la température.

Dans la phase solide, l'intensité de la bande LE relativement à la bande CBP est beaucoup plus forte que pour l'échantillon 6OCB:CUB-CBP_{0,01} et sensiblement la même que pour le cluster CUB-CBP pur. Cette forte intensité de la bande LE, alors que le cluster est dilué, montre que l'émission du cœur

inorganique [Cu₄I₄] est renforcé dans la matrice 6OCB à l'état solide. La luminescence de la matrice doit donc être absorbée par le cluster ou un transfert d'énergie existe entre les groupements CBP de la matrice et les cœurs inorganiques [Cu₄I₄].

1.3.2.4. Discussion

Le dopage de matrices 5CB et 6OCB par du cluster CUB-CBP donne des mélanges homogènes grâce à la bonne solubilité des groupements CBP des ligands avec la matrice. Cependant, ces dopages viennent perturber le comportement thermique des matrices hôtes. Les températures de transitions sont modifiées car le cluster CUB-CBP vient perturber l'organisation de la phase nématique et de la phase cristalline. Ceci montre bien l'existence d'une nouvelle phase homogène et non de deux phases. Les courbes de DSC montrent que le taux de dopage le plus important à 10% massique perturbe moins le comportement thermique de la matrice que celui plus faible à 1%. Ceci est peut-être dû à une meilleure homogénéité du mélange. Dans le cas de la matrice 6OCB par exemple, le pic de cristallisation en chauffe disparaît presque totalement avec un dopage à 10% par rapport au dopage à 1%. La meilleure homogénéité permet ainsi une cristallisation plus complète lors du refroidissement. Pour les dopages dans le 5CB, la disparition d'un pic de fusion entre les échantillons dopés à 1% et ceux dopés à 10% montrent la disparition d'une phase intermédiaire dans le mélange le plus dopé ce qui peut également être lié à une meilleure homogénéité du mélange.

Le choix de la matrice pour les études de spectroscopie de luminescence s'est porté sur le 6OCB car son comportement thermique était plus stable et réversible que celui du 5CB et présentait trois phases (cristalline, nématique, isotrope) correspondant à des organisations moléculaires distinctes sur une gamme de température suffisamment restreinte (40°C-90°C). Plus que le changement de couleur de luminescence, la particularité de ces mélanges dans cette gamme de température est la variation d'intensité d'émission observée. En effet, le 6OCB comme le CUB-CBP présentent individuellement une diminution de l'intensité de leurs bandes de luminescence avec la température. Ceci s'explique aisément par l'augmentation des phénomènes non radiatifs avec la température comme cela a été discuté précédemment. Les mélanges de CUB-CBP dans le 6OCB montrent quant à eux une émission moins intense de la bande CBP dans la phase cristalline que dans la phase cristal liquide. Ce résultat est surprenant à première vue car la température et la rigidité du milieu sont beaucoup plus faible en phase cristal liquide qu'en phase cristalline ce qui devrait favoriser les chemins de désexcitation non radiatifs des émetteurs. Ceci peut néanmoins s'expliquer si on considère un transfert d'énergie de type FRET existant entre les groupements CBP et le cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster. En effet, le CUB-CBP dans le 6OCB est dans une phase nématique et non une phase smectique A comme dans le cas où il est seul. Le CUB-CBP se retrouve donc dans une phase cristal liquide beaucoup moins organisée ce qui peut nuire à l'efficacité du FRET entre les groupements CBP et le cœur inorganique [Cu₄I₄]. Ainsi, l'énergie des groupements CBP n'étant pas transférée efficacement dans la phase nématique, la luminescence de la bande LE chute alors que celle des CBP augmente fortement. Pour confirmer cette hypothèse, une étude photo-physique plus poussée serait nécessaire. Dans le cas du mélange à 10%, la plus faible différence d'intensité de la bande CBP entre la phase cristalline et la phase nématique peut être attribuée à la réabsorption par les cœurs inorganiques [Cu₄I₄] des clusters des photons émis par les groupements CBP. En effet, ces photons ont beaucoup plus de chance de rencontrer un cluster avant de s'extraire du matériau dans le mélange à 10% que dans le mélange à 1%. La forte croissance en intensité de la bande CBP avant la transition Cr → N peut se comprendre comme un début de perte de l'organisation moléculaire dans la phase cristalline diminuant l'efficacité du transfert mais où le phénomène de réabsorption n'a pas encore pris le dessus.

1.3.2.5. Conclusion

Le dopage de cristaux liquides classiques avec le cluster CUB-CBP a permis de conférer à ces matériaux des propriétés d'émission originales dont l'intensité varie avec la température. Ces changements d'intensité et de longueur d'onde de luminescence ont été corrélés à la modification de l'organisation moléculaire dans les mélanges avec les changements de phase en température induisant des modifications des phénomènes optiques (émission, désexcitation non-radiative, transfert d'énergie, réabsorption) dans le matériau. De plus, ces mélanges peuvent être vus comme des indicateurs luminescents ON dans leur phase cristal liquide, OFF dans leur phase isotrope et ON ou OFF dans leur phase solide en fonction du dopage. En effet, ces mélanges sont toujours très émissifs en phase cristal liquide et non émissifs en phase isotrope alors que dans la phase solide ils sont soit émissifs à fort taux de dopage (6OCB:CUB-CBP_{0,1}) soit très peu émissifs à faible taux de dopage (6OCB:CUB-CBP_{0,01}). Les températures de transition sont situées entre 20°C et 100°C ce qui donne à ces systèmes d'intéressants potentiels applicatifs. Par ailleurs, une faible quantité de cluster dans la matrice suffit à provoquer de grands changements de comportement de luminescence. Il faut cependant nuancer en précisant que cette étude a été faite en chauffe et non en refroidissement auquel cas la température de transition N → Cr se situe à des températures inférieures à 0°C et qui peut poser des questions quant à la réversibilité des dispositifs.

1.3.3. Dopage par CUB-C12

1.3.3.1. Matrices utilisées

Des dopages à 1% massique et 10% massique en CUB-C12 ont été réalisés dans le 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB), 4'-heptyl-4-biphénylcarbonitrile (7CB), 4'-nonyl-4-biphénylcarbonitrile (9CB), le 4'-(hexyloxy)-4-biphénylcarbonitrile (6OCB) et le mélange E7 (mélange de 5CB, 7CB, 4''-n-pentyl-1,1':4',1''-terphenyl-4-carbonitrile (5CT) et 4-cyano-4'-n-octyloxybiphényle (8OCB)).

Les mélanges ont été caractérisés par DSC et les courbes obtenues sont présentées figures 1-26 à 1-28 pour les mélanges dans le 5CB et le 6OCB. Les DSC des mélanges dans le 7CB, le 9CB et le mélange E7 sont donnés en annexe.

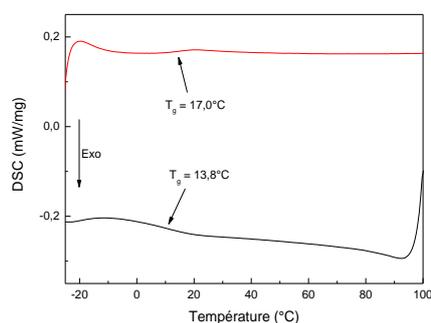
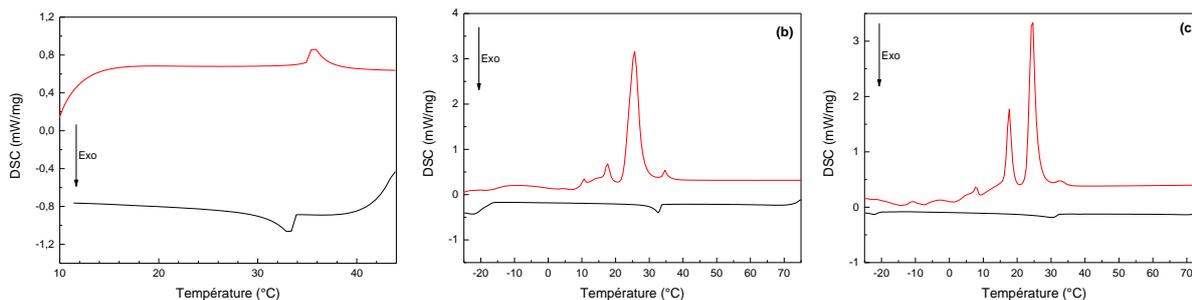


Figure 1-26 : DSC du cluster CUB-C12.

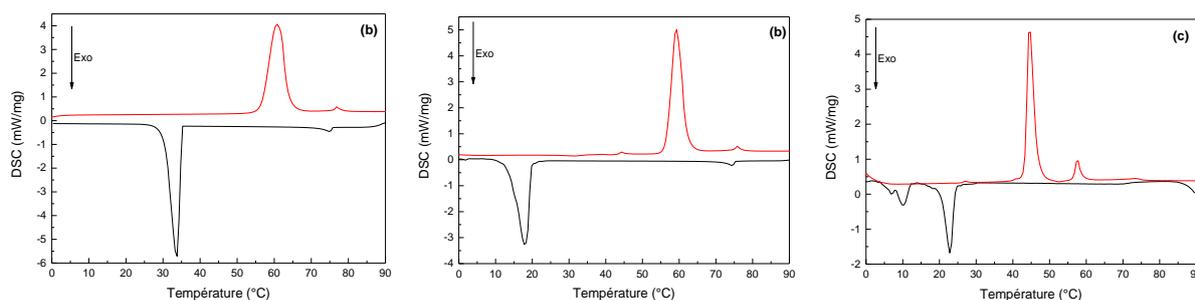
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)

Les propriétés thermiques du cluster CUB-C12 ont été présentées précédemment. Pour rappel, ce composé possède une transition vitreuse située vers 17°C. Au-delà de cette température il est dans un état isotrope et en dessous dans un état vitreux.



**Figure 1-27 : DSC du 5CB (a) et des mélanges 5CB:CUB-C12_{0,01} (b) et 5CB:CUB-C12_{0,1} (c).
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)**

Pour les mélanges dans le 5CB, des pics de fusion apparaissent entre 10°C et 30°C lors de la chauffe ainsi que des pics de cristallisation vers 35 °C et -20°C pendant le refroidissement. Les intensités relatives de tous ces pics varient aléatoirement avec les cycles thermiques. Ceci montre une mauvaise homogénéité de l'échantillon. Cette inhomogénéité est provoquée par la ségrégation du cluster dans la matrice (vide infra). Les variations d'intensité des pics en DSC viennent donc de cette séparation de phase qui se fait différemment à chaque cycle, formant à chaque fois de nouveaux domaines de tailles différentes.



**Figure 1-28 : DSC du 6OCB (a) et des mélanges de 6OCB:CUB-C12_{0,01} (b) et 6OCB:CUB-C12_{0,1} (c).
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)**

Tous les échantillons contenant du 6OCB, le 6OCB pur inclus, montrent un pic de fusion vers 60°C. Dans le cas l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1}, après plusieurs cycles en température ce pic disparaît et un nouveau pic apparaît à 45°C. Le pic de cristallisation passe quant à lui de 34°C dans le 6OCB pur à 18°C avec 1% de dopant puis 23°C avec 10%. Le point de clarification correspondant à la transition entre la phase cristal liquide et la phase isotrope se situe à 76°C pour le 6OCB pur et l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,01} et n'est pas visible pour l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1}. Des pics de cristallisation supplémentaires apparaissent également pour l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} vers 10°C. Un faible taux de dopage perturbe donc seulement la cristallisation du composé alors qu'un fort taux perturbe également la fusion avec l'apparition possible d'une nouvelle organisation du cristal liquide mais aussi le point de clarification qui n'est plus visible en DSC.

Les échantillons de cristaux liquides dopés à 1% massique ont tous été observés en microscopie optique (transmission, polarisation et fluorescence) pour vérifier la dispersion du cluster dans la matrice. Il s'avère que le cluster CUB-C12 démixe dans la phase cristalline dans chacune des matrices (5CB, 6OCB, 7CB, 9CB, E7). Une étude de microscope en température d'un échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,01} est présenté en figure 1-29 pour illustrer ce phénomène. Les observations du mélange dans le

5CB seront présentées plus loin et celles des mélanges dans le 7CB, 9CB et E7 sont données en annexe C (Figures C-10, C-12 et C-14).

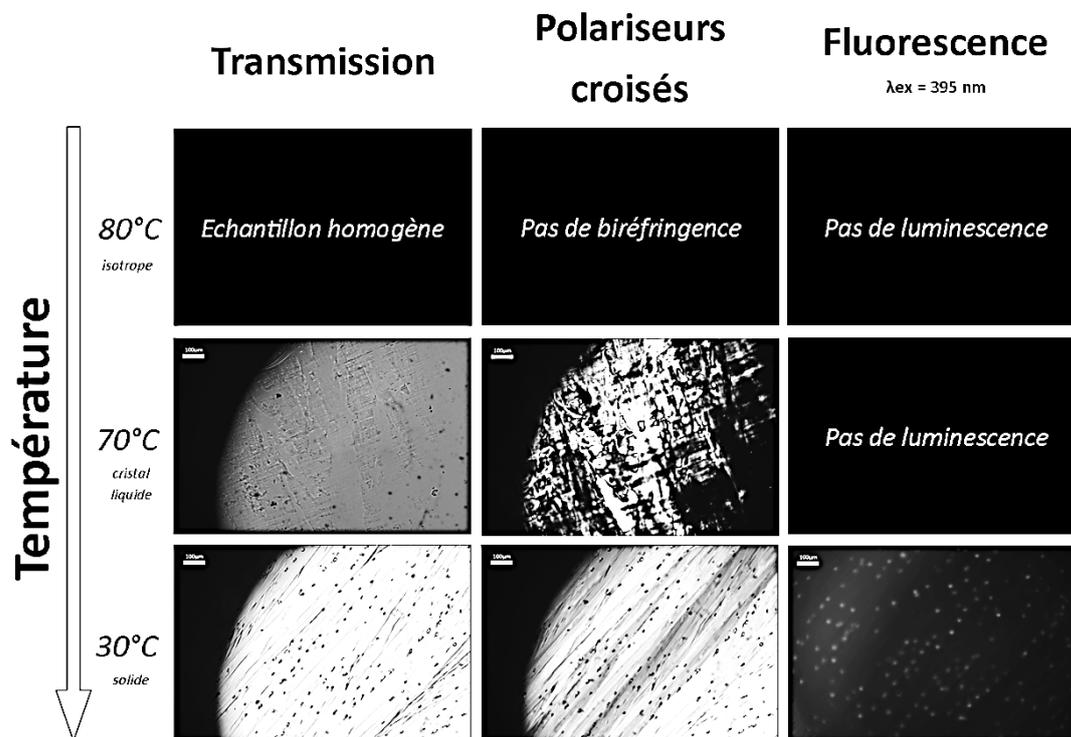


Figure 1-29 : Observations au microscope optique d'un échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,01} en fonction de la température (descente). L'échantillon est excité à 395 nm pour la microscopie en fluorescence.

A 80°C dans la phase isotrope, l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,01} est parfaitement homogène, aucune biréfringence ni luminescence n'est observée.

A 70°C dans la phase cristal liquide, l'échantillon n'est toujours pas luminescent et reste globalement homogène (les tâches visibles en transmission sont des bulles d'air). Des textures induites par la biréfringence de l'échantillon sont observées entre polariseurs croisés.

A 30°C dans la phase solide, on observe une différence de contraste entre les domaines en lumière polarisée. Des points noirs de l'ordre d'une dizaine de microns sont observés sur l'image en transmission. Il s'agit d'agrégats de cluster qui se sont formés lors de la transition de phase N → Cr. Des tâches luminescentes sont également observées. La superposition de l'image de transmission et des points luminescents (Figure 1-30) montre qu'il s'agit de la luminescence des agrégats de cluster. Il faut noter que les films ont été excités à 395 nm pour les études de microscopie en fluorescence. Ainsi, seule la bande LE du cluster est excitée, la bande CBP est alors totalement éteinte. Les tâches luminescentes observées correspondent donc bien à des îlots de cluster CUB-C12.

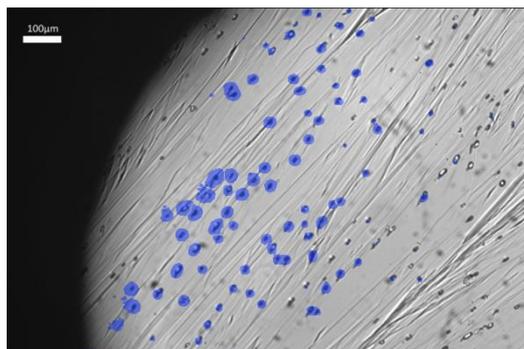


Figure 1-30 : Superposition de l'image de transmission et des points luminescents de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,01} à 30°C en phase solide.

Pour conclure, différentes matrices cristal liquide présentant des groupements CBP ont été testées pour le dopage par le cluster CUB-C12. Les caractérisations thermiques par DSC et les observations au microscope optique montrent qu'à la différence du cluster CUB-CBP, le cluster CUB-C12 n'est pas miscible dans les phases cristallisées de ces matrices. En effet, lors de la transition $N \rightarrow Cr$, le cluster forme de petits agrégats. Par la suite, ces mélanges ont été caractérisés optiquement au spectrofluorimètre et au microscope car bien que le cluster ne soit pas soluble, les domaines formés sont petits (quelques microns) et dispersés à travers toute la matrice. Par contre, il apparaît que ces clusters greffés par des longues chaînes carbonées soient miscibles dans les phases cristal liquide et isotrope (à moins que la luminescence des clusters soit trop faible pour être détectée à haute température)

1.3.3.2. Caractérisations optiques

Bien que les comportements structuraux en fonction de la température varient selon la matrice choisie (phases, températures de transition), l'émission des différents mélanges contenant du cluster CUB-C12 restent analogues. En effet, pour tous les échantillons, l'émission de la bande LE du cluster n'est pas visible à température ambiante et apparaît à basse température (77K). Les caractérisations optiques de tous les mélanges seront donc illustrées par deux exemples représentatifs, les échantillons 6OCB:CUB-C12_{0,1} et 5CB:CUB-C12_{0,01}.

1.3.3.2.1. 6OCB:CUB-C12_{0,1}

Les propriétés de luminescence du cluster CUB-C12 ainsi que celle de la matrice 6OCB ont été présentées précédemment dans ce chapitre. Pour rappel, la bande d'émission du 6OCB est une bande d'émission CBP située vers 400 nm et celle de CUB-C12 est une bande LE centrée autour de $\lambda_{\max} = 514$ nm. Ni la matrice 6OCB, ni le cluster CUB-C12 ne présente de thermochromisme de luminescence à 77K. En effet, le cluster CUB-C12 ne présente pas de bande HE qui est attendue à plus basse température (vide supra).

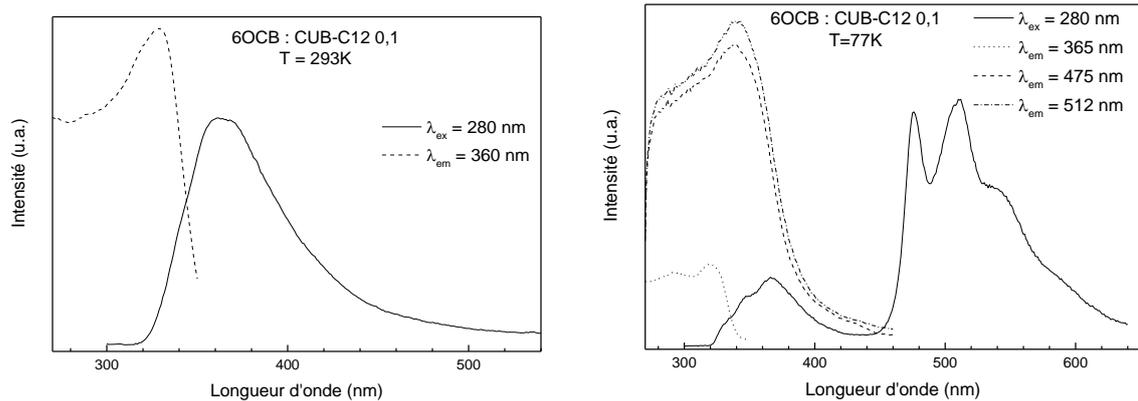


Figure 1-31 : Spectres d'émission et d'excitation de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} à 293K (à gauche) et à 77K (à droite).

L'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} présente une bande d'émission centrée à 360 nm à température ambiante (Figure 1-31). Cette bande d'émission est attribuée au CBP de la matrice. La bande LE du cluster se situant normalement vers 514 nm n'est pas visible car le rendement du cluster est assez faible ($\Phi_{395} \leq 3\%$) à 20°C. Le comportement le plus surprenant pour ce mélange est sa luminescence à basse température. En effet, à 77K le spectre d'émission de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} présente une bande structurée centrée autour de 512 nm attribuée à la bande LE du cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster. Il faut noter que la bande LE du cluster CUB-C12 pur ne présente pas de structuration à cette température. Cette bande LE du mélange est très semblable à celle du cluster CUB-CBP à 77K (voir précédemment) car elle présente la même structuration avec l'apparition de deux pics plus fins à 475 nm et 512 nm. L'origine de ce phénomène reste mal comprise et sera discuter au point 1.3.3.3.

Pour une excitation à 280 nm, le spectre d'émission de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} possède également une bande située autour de 365 nm correspond à la bande CBP liée à l'émission du 6OCB. Cette bande CBP semble se structurer de façon symétrique à la bande LE à 77K. Cette structuration est également observée pour le 6OCB pur à 77K.

En température, l'intensité et la position de la bande d'émission du CBP dans l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} fluctuent entre 20°C et 120°C (Figure 1-32). Une chute d'intensité de la bande est observée entre 50°C et 60°C ce qui correspond à la fusion de la matrice. L'intensité augmente de nouveau après cette transition.

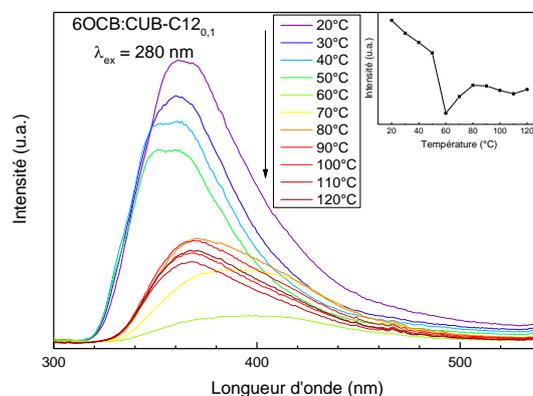


Figure 1-32 : Dépendance en température de l'émission de 6OCB:CUB-C12_{0,1} lors du chauffage de l'échantillon de 40°C à 120°C avec $\lambda_{ex} = 280$ nm. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} en fonction de la température.

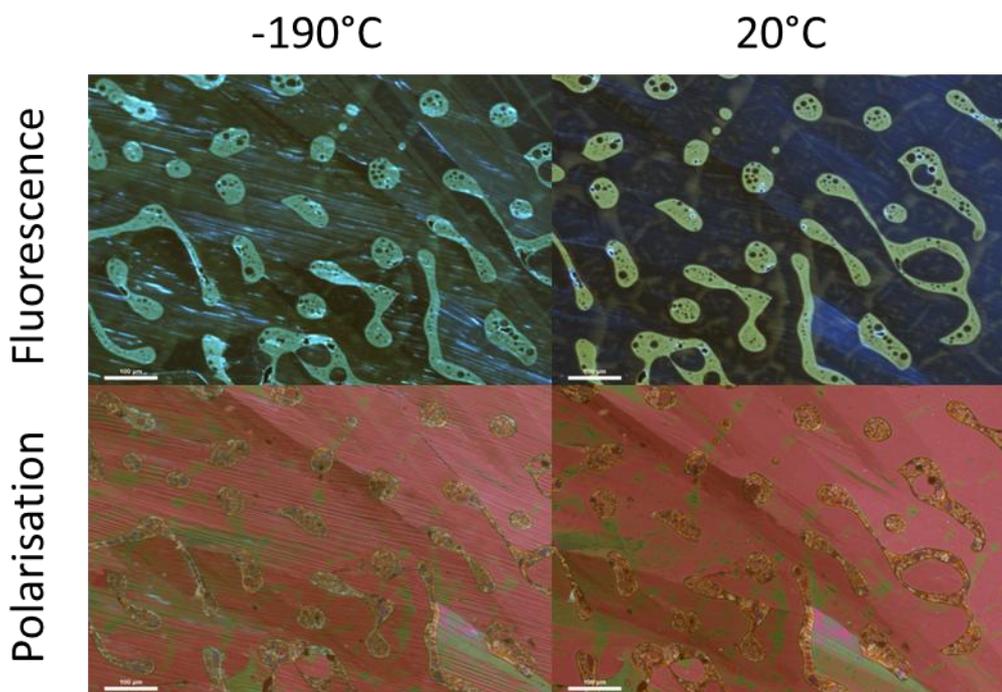


Figure 1-33 : Images de microscopie optique polarisée et de fluorescence de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} à -190°C et 20°C. La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure équipée de filtres laissant passer les longueurs d'onde comprises entre 330 nm et 380 nm.

Les images en de microscopie optique polarisée et de fluorescence montrent deux phases distinctes, la phase majoritaire étant la matrice de 6OCB et la phase minoritaire le cluster CUB-C12 (Figure 1-33). Le cluster est donc dispersé dans la matrice 6OCB en petites « gouttelettes » de tailles et de formes variables allant de formes sphériques d'environ 50 μm de diamètre à des formes allongées de quelques centaines de microns de long.

La source d'excitation utilisée pour réaliser les images de microscopie en fluorescence de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} permet d'exciter préférentiellement le cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster par rapport à la matrice. En effet, la source est ici une lampe à vapeur de mercure équipée de filtres laissant passer les longueurs d'onde comprises entre 330 nm et 380 nm, or le maximum de la bande d'excitation du 6OCB est situé à 330 nm et décroît ensuite très rapidement jusqu'à environ 350 nm tandis que celle du cluster CUB-C12 s'étend jusqu'à 450 nm. De plus, la focalisation de la lumière sur la zone d'observation a pour conséquence un flux de photons très important permettant une émission plus intense du cluster CUB-C12. Ainsi, la couleur observée correspond bien à l'émission du cluster CUB-C12 et non à celle de la matrice.

A -190°C, l'émission du cluster est verte ce qui correspond bien au maximum du pic le plus intense de la bande d'émission situé à 512 nm. A 20°C, l'émission du cluster est jaune, comme pour le cluster CUB-C12 pur. Cette émission de la bande LE du cluster n'est pas observée en spectroscopie car, comme expliqué précédemment, le cluster est davantage excité grâce à la focalisation de la source d'excitation et n'est pas concurrencé par l'absorption de la matrice dans cette fenêtre spectrale. Ces observations montrent ainsi que la bande LE du cluster existe mais n'est pas visible dans les spectres de luminescence réalisés.

1.3.3.2.2. 5CB

Le comportement en luminescence du 5CB est présenté afin de le comparer par la suite à celui de l'échantillon 5CB:CUB-C12_{0,01} (Figure 1-34). Le 5CB présente une unique bande d'émission centrée à 385 nm à température ambiante. A 77K, cette bande se décale vers le bleu avec un maximum situé à 346 nm et se structure.

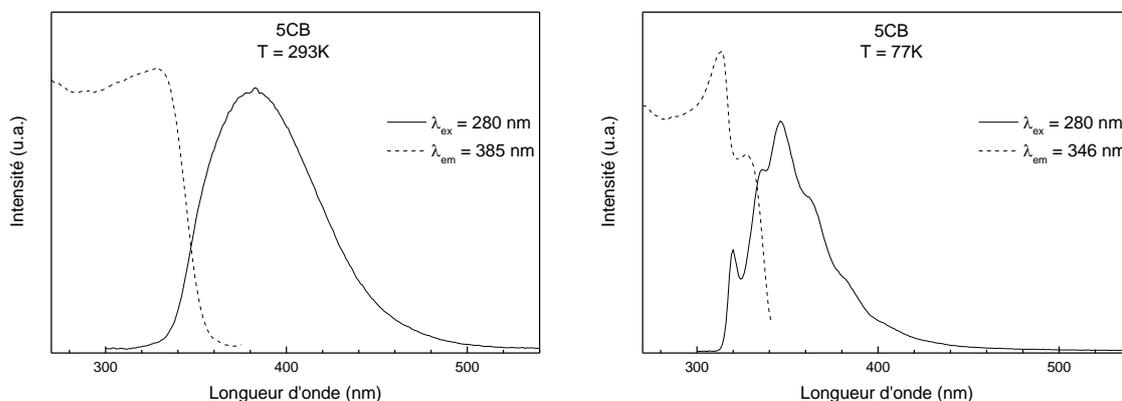


Figure 1-34 : Spectres d'émission et d'excitation du 5CB à 293K (à gauche) et à 77K (à droite).

En température, le 5CB présente deux régimes de luminescence (Figure 1-35). Un régime de faible intensité aux températures supérieures à la température de fusion (35,7°C), c'est-à-dire en phase isotrope, et un régime de forte intensité en phase cristal liquide. Le maximum du pic d'émission se décale également vers le bleu avec l'augmentation de la température, allant de 365 nm à 60°C jusqu'à 390 nm à -10°C.

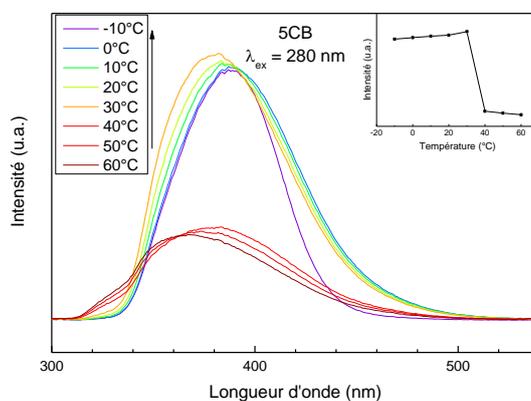


Figure 1-35 : Dépendance en température de l'émission de 5CB lors du refroidissement de l'échantillon de 60°C à -10°C avec $\lambda_{ex} = 280$ nm. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} en fonction de la température.

1.3.3.2.3. 5CB:CUB-C12_{0,01}

L'échantillon 5CB:CUB-C12_{0,01} présente une seule bande d'émission à température ambiante qui correspond aux groupements CBP de la matrice. A 77K, le comportement observé est le même que pour l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1}. Une bande structurée apparaît avec deux pics principaux à 480 nm et 515 nm correspondant à l'émission de la bande LE du cluster. Celle-ci est tout aussi surprenante

que dans le cas de l'échantillon 6OCB:CUB-C12_{0,1} car la bande d'émission du cluster CUB-C12 pur n'est pas structurée à 77K.

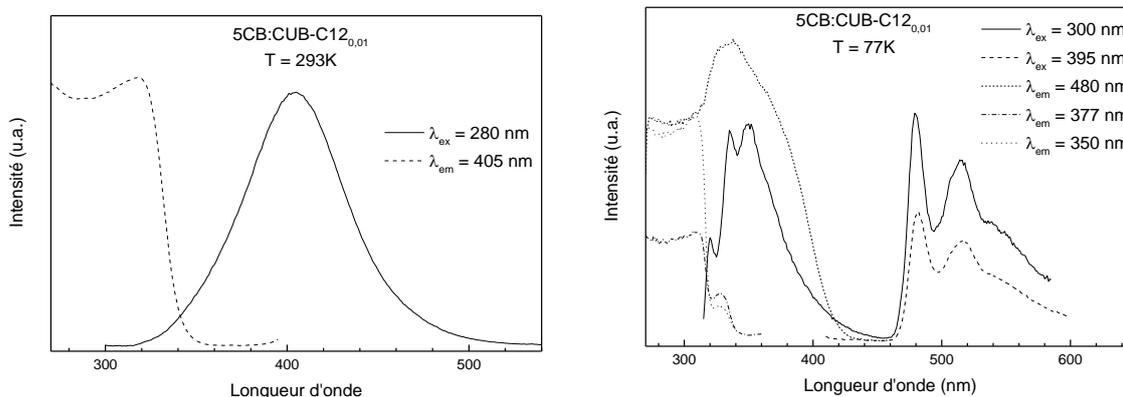


Figure 1-36 : Spectres d'émission et d'excitation de l'échantillon 5CB:CUB-C12_{0,01} à 293K (gauche) et à 77K (droite).

Les mesures de luminescence en température du 5CB:CUB-C12_{0,01} entre -10°C et 80°C montrent un comportement identique à celui du 5CB avec un régime de faible intensité aux températures supérieures à 35,7°C et un régime de forte intensité sous cette température. La bande LE n'est pas visible dans cette gamme de température.

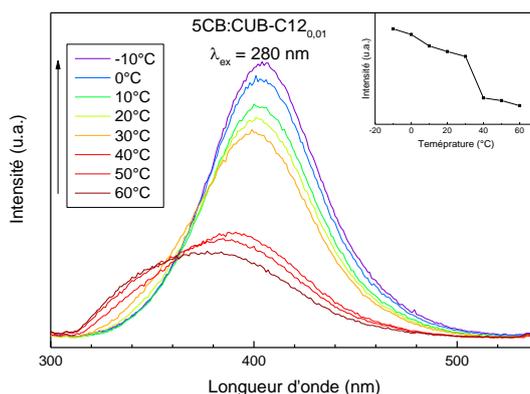


Figure 1-37 : Dépendance en température de l'émission de 5CB:CUB-C12_{0,01} lors du refroidissement de l'échantillon de 60°C à -10°C avec $\lambda_{ex} = 280$ nm. L'insert montre l'évolution de l'intensité à λ_{max} en fonction de la température.

Les observations au microscope montrent, comme pour les autres mélanges, une séparation de phase entre le cluster et la matrice lors de la transition N \rightarrow Cr vers -20°C. Cependant, en descendant la température très rapidement (50°C/min), il est possible d'éviter la cristallisation de la matrice et d'obtenir le mélange dans une phase cristal liquide à basse température (Annexe C Figure C-15).

Les spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 395$ nm) enregistrés lors d'observations de microscopie en fluorescence sont donnés en figure 1-38.

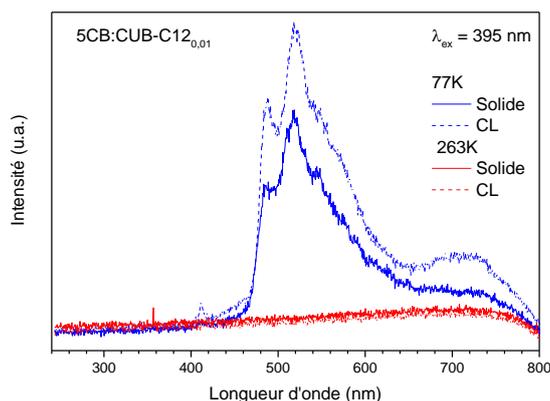


Figure 1-38 : Spectres d'émission de l'échantillon 5CB:CUB-C12_{0,01}. Excitation à 395 nm.

La forme de la bande d'émission LE du cluster dans l'échantillon de 5CB:CUB-C12_{0,01} est la même dans la phase cristal liquide que dans la phase solide à 77 K. On retrouve la structuration déjà observée de la bande LE du cluster à basse température pour les échantillons dopés et le CUB-CBP. Une bande est également observée autour de 720 nm comme pour le cluster CUB-CBP. A 263 K, la bande d'émission du cluster est éteinte, que l'échantillon soit en phase cristal liquide ou en phase solide. Ces spectres obtenus sur des zones de petite taille à travers un microscope sont cohérents avec ceux obtenus au spectrofluorimètre pour des échantillons macroscopiques (Figure 1-36).

1.3.3.3. Discussion

A la différence des mélanges avec le cluster CUB-CBP, les mélanges du cluster CUB-C12 dans différentes matrices cristal liquide ne donnent pas de matériaux homogènes. En effet, les observations en température au microscope réalisées sur l'ensemble des échantillons montrent à chaque fois une démixtion et la formation d'agrégats de cluster lors de la transition N → Cr. Les caractérisations thermiques effectuées par DSC montrent également que les températures de transition des matrices sont peu modifiées indiquant que celles-ci sont peu affectées par la présence du dopant. Les pics supplémentaires apparaissant à la chauffe ou au refroidissement dans certains cas sont attribués à des transitions Cr → I ou I → Cr du cluster bien que le cluster CUB-C12 pur présente uniquement une transition vitreuse. La formation de petits agrégats dans la matrice provoque donc la cristallisation du cluster CUB-C12. Ces pics de cristallisation supplémentaires sont particulièrement visibles pour les taux de dopage à 10% car le cluster est en quantité plus grande et donc ses changements de phase plus facilement détectables. Lorsque les températures de transition du cluster et de la matrice sont proches, les pics correspondant à la matrice sont légèrement modifiés.

Deux échantillons représentatifs ont été caractérisés en spectroscopie de luminescence. Il s'agit des mélanges 6OCB:CUB-C12_{0,1} et 5CB:CUB-C12_{0,01}. A haute température, seule la bande CBP est observable alors qu'à basse température (77K) les deux bandes, CBP de la matrice et LE du cluster, coexistent. A haute température cela s'explique par un faible taux de cluster dans le matériau mais également l'inexistence de transfert d'énergie entre le CBP et le cœur inorganique [Cu₄I₄] à cause du faible ordre d'orientation entre les molécules dans la phase nématique. A 77K, l'apparition d'une bande LE liée au cluster est due à la diminution des phénomènes de désexcitation non radiative mais aussi potentiellement à un transfert d'énergie entre les groupements CBP et les clusters. En effet, la bande d'émission des groupements CBP superpose la bande d'excitation du cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster. De plus, cette bande LE du cluster CUB-C12 est structurée exactement comme la bande LE du cluster CUB-CBP à basse température alors que la bande d'émission du cluster CUB-C12 pur ne présente aucune structuration à 77K. Cette structuration à basse température correspond donc à des

états vibroniques du cluster. La matrice doit ainsi diminuer la mobilité et le nombre d'états rotationnels du cluster CUB-C12 à 77K comparativement au cluster pur à la même température. La structuration de la bande LE apparaît aussi bien dans la phase cristal liquide que dans la phase cristalline pour l'échantillon 5CB:CUB-C12_{0,01} à 77K. L'origine de ce phénomène ne vient pas de l'arrangement entre les molécules de la matrice et les clusters dans le mélange vu que ce dernier est ségrégué dans la phase cristalline, ni des clusters entre eux puisqu'ils sont dissouts dans la phase cristal liquide. La structuration de la bande LE à basse température peut alors provenir d'un effet de rigidité de la matrice ou d'une cristallisation particulière. Davantage de mesures photo-physiques et de données structurales sur ces mélanges permettraient d'éclaircir l'effet de la matrice cristal liquide sur la luminescence des clusters CUB-C12.

1.3.3.4. Conclusion

Le dopage de cristaux liquides conventionnels présentant des groupements CBP avec le cluster CUB-C12 ont été réalisés. En phase solide, ces mélanges ne sont pas homogènes car le cluster ségrége sous la forme d'agrégats dans la matrice lors de la transition de la phase cristal liquide vers la phase solide. La luminescence de ces mélanges ne présente pas d'effet « ON-OFF » marqué comme cela est le cas pour les mélanges avec le cluster CUB-CBP. Les groupements CBP ne sont directement pas liés ici au cluster, or le FRET est très dépendant de la distance entre le donneur et l'accepteur. D'autre part du fait de la ségrégation, les transferts d'énergie sont inexistantes. Cependant, un phénomène surprenant se produit à basse température avec la bande d'émission LE du cluster qui présente une forme structurée extrêmement proche de celle du cluster CUB-CBP lorsqu'il est lui aussi refroidit à 77K. Cette structuration est interprétée comme la conséquence de l'organisation moléculaire du cluster qui doit être différente entre le cluster pur et en présence de la matrice, que ce soit dans la phase cristalline présentant de la ségrégation ou dans la phase cristal liquide homogène.

1.3.4. Conclusion sur les dopages

La différence de miscibilité des clusters CUB-C12 et CUB-CBP dans différents cristaux liquides (5CB, 6OCB, 7CB et 9CB) donnent des systèmes aux propriétés bien distinctes. Alors que dans le cas du dopage avec le CUB-CBP un intéressant effet « ON-OFF » est observé lors des transitions de phase, ceci n'est pas du tout le cas pour les dopages par le CUB-C12. En effet, l'organisation moléculaire est très différente d'un système à l'autre puisque dans le premier cas le matériau est homogène et dans le second une séparation de phase intervient lors de la cristallisation. Cette différence de « solubilité » est due à la présence d'une fonction CBP sur le cluster CUB-CBP que ne possède pas le cluster CUB-C12 et qui améliore la compatibilité entre le cluster et la matrice grâce à leur nature chimique plus proche. L'effet « ON-OFF » est donc attribué à l'orientation et aux distances intermoléculaires qui varient en fonction de la température et des phases du matériau permettant un transfert d'énergie entre les groupements CBP et le cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster.

Une propriété inattendue est également observée dans le cas des dopages par le CUB-C12. A 77K, la bande d'émission LE du cluster se structure alors que ce n'est pas le cas pour le cluster CUB-C12 pur. La forme de la bande LE est alors similaire à celle observée pour le cluster CUB-CBP pur. Cette structuration doit être associée à une immobilisation partielle des clusters assistée par les molécules de la matrice ce qui diminue le nombre d'états rotationnels et affine les bandes. Cette hypothèse reste à confirmer par des mesures photo-physiques et structurales supplémentaires.

Ainsi, le dopage de matrice de cristaux liquides organiques par des clusters cubane d'iodure de cuivre à bas point de fusion a permis la réalisation de matériaux présentant un thermochromisme de luminescence différent de celui observé classiquement pour ces matériaux. L'avantage de ces matrices dopées par rapport au métallomésogène CUB-CBP préalablement synthétisé est la simplicité de synthèse et de mise en œuvre de ce matériau ainsi que la modularité de ses propriétés par la modification de paramètres comme le taux de dopage, la nature du dopant ou la nature de la matrice. Une nouvelle possibilité avec ces matrices dopées est d'étudier l'influence d'un champ électrique sur l'alignement des molécules. Il serait ainsi possible d'observer des effets potentiels sur la polarisation de la lumière émise ou de la polarisation de la lumière excitatrice. Des mesures préliminaires ont été effectuées dans des cellules électro-optiques homéotropes mais les champs électriques nécessaires à l'alignement hors-plan des molécules étaient si forts qu'ils endommageaient les échantillons. Des effets de l'application d'un champ électrique sur l'intensité de l'émission des échantillons ont cependant été observés. Ces expériences mériteraient d'être optimisées afin de pouvoir tirer de nouvelles informations concernant l'influence de l'organisation de la matrice sur la luminescence des clusters.

1.4. Conclusion du chapitre 1B

Deux stratégies ont été présentées dans ce chapitre afin d'obtenir des matériaux présentant des propriétés cristal-liquide à partir de clusters cubanes d'iodure de cuivre. La première est une approche directe visant à fonctionnaliser les ligands coordonnés aux clusters. La présence de chaînes alkyles de différentes longueurs sur les ligands n'a pas permis d'apporter les propriétés cristal-liquide attendues. Cependant, des groupements cyanobiphényles connus pour leurs propriétés mésogènes ont été greffés aux ligands permettant l'obtention du clustomésogène cubane d'iodure de cuivre CUB-CBP. Ses propriétés de luminescence sont originales car il présente une émission duale provenant des groupements CBP du ligand ainsi que du cœur inorganique $[Cu_4I_4]$ du cluster. Un transfert d'énergie de type FRET favorisé par l'auto-organisation du composé a également lieu entre les groupements CBP et le cœur inorganique $[Cu_4I_4]$. Un modèle structural de ce composé a également pu être proposé. La seconde stratégie employée consiste en l'incorporation de clusters dans une matrice cristal-liquide organique. Le cluster CUB-CBP a été introduit dans des matrices de 5CB et 6OCB de façon homogène. Les propriétés de luminescence de ces mélanges sont proches du cluster pur mais présentent aussi des différences : la plus notable étant la sensibilité de l'intensité de l'émission à la nature de la phase du mélange. Le cluster CUB-C12 qui ne possède pas de propriété cristal-liquide, a également été incorporé à des matrices cristal-liquide organiques. Aucun mélange n'a permis d'obtenir la dissolution complète de ce cluster. Cependant, la luminescence à basse température (77K) montre un effet intéressant. Le comportement observé, notamment la forme de la bande d'émission, se rapproche de celui du cluster CUB-CBP. Ce phénomène a été attribué à un effet de la matrice.

1.5. Références

- (1) Lehmann, O. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, 4, 462–472.
- (2) Friedel, G. *Ann. Phys. (Paris)*. **1922**, 474 (18), 273–474.
- (3) de Gennes, P.-G.; Prost, J. *The physics of liquid crystals*; Clarendon Press, 1993.
- (4) Giroud-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M. *Angewandte Chemie International Edition in English*. Hüthig & Wepf Verlag April 1991, pp 375–402.
- (5) Giroud-Godquin, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 1485–1499.
- (6) Giménez, R.; Lydon, D. P.; Serrano, J. L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6 (6), 527–535.
- (7) Giroud, A. M.; Mueller-westewoff, U. T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 41 (1), 11–13.
- (8) Giroud, A. M.; Nazzal, A.; Mueller-westerhoff, U. T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 56 (7), 225–228.
- (9) Mueller-westerhoff, U. T.; Nazzal, A.; Cox, R. J.; Giroud, A. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, 56 (8), 249–255.
- (10) Campidelli, S.; Lenoble, J.; Barberá, J.; Paolucci, F.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Deschenaux, R. *Macromolecules* **2005**, 38 (19), 7915–7925.
- (11) Dardel, B.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (11), 2814–2831.
- (12) Date, R. W.; Iglesias, E. F.; Rowe, K. E.; Elliott, J. M.; Bruce, D. W. *Dalt. Trans.* **2003**, No. 10, 1914–1931.
- (13) Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Guillon, D. *New J. Chem.* **2006**, 30 (2), 135–139.
- (14) Nayak, S. K.; Amela-Cortes, M.; Neidhardt, M. M.; Beardsworth, S.; Kirres, J.; Mansueto, M.; Cordier, S.; Laschat, S.; Molard, Y. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (15), 3127–3130.
- (15) Cardinaels, T.; Driesen, K.; Parac-Vogt, T. N.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B.; Binnemans, K. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6589–6598.
- (16) Terazzi, E.; Bourgogne, C.; Welter, R.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Rogez, G.; Donnio, B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 120 (3), 500–505.
- (17) Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49 (19), 3351–3355.
- (18) Bruce, D. W.; Dunmur, D. A.; Maitlis, P. M.; Manterfield, M. M.; Orr, R. *J. Mater. Chem.* **1991**, 1 (2), 255–258.
- (19) Marcos, M.; Serrano, J.-L. *Adv. Mater.* **1991**, 3 (5), 256–257.
- (20) Belarbi, Z.; Sirlin, C.; Simon, J.; Andre, J.-J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (24), 8105–8110.
- (21) Baena, M. J.; Espinet, P.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; Ezcurra, A. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1993**, 32 (8), 1203–1205.
- (22) Kozhevnikov, V. N.; Donnio, B.; Bruce, D. W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (33), 6286–6289.

- (23) Szerb, E. I.; Talarico, A. M.; Aiello, I.; Crispini, A.; Godbert, N.; Pucci, D.; Pugliese, T.; Ghedini, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, No. 21, 3270–3277.
- (24) Benito, Q.; Fargues, A.; Garcia, A.; Maron, S.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S.; Camerel, F. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (47), 15831–15835.
- (25) Chuard, T.; Deschenaux, R.; Hirsch, A.; Schönberger, H. *Chem. Commun.* **1999**, *35* (20), 2103–2104.
- (26) Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. *New J. Chem.* **2007**, *31* (7), 1064.
- (27) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S.; Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (21), 10682–10692.
- (28) Crisanti, A.; Leuzzi, L. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (8), 87201.
- (29) Terazzi, E.; Suarez, S.; Torelli, S.; Nozary, H.; Imbert, D.; Mamula, O.; Rivera, J.-P.; Guillet, E.; Bénech, J.-M.; Bernardinelli, G.; Scopelliti, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (2), 157–168.
- (30) Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (19), 3351–3355.
- (31) Cîrcu, V.; Molard, Y.; Amela-Cortes, M.; Bentaleb, A.; Barois, P.; Dorcet, V.; Cordier, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *127* (37), 11071–11075.
- (32) Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Barberá, J.; Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (8), 1266–1272.
- (33) Tard, C.; Perruchas, S.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Guillen, F.; Garcia, A.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (22), 7010–7016.
- (34) Abe, T.; Itakura, T.; Ikeda, N.; Shinozaki, K. *Dalt. Trans.* **2009**, *51* (4), 711–715.
- (35) Piryatinskiĭ, Y. P.; Yaroshchuk, O. V. *Opt. Spectrosc.* **2000**, *89* (6), 860–866.
- (36) Bezrodna, T.; Melnyk, V.; Vorobjev, V.; Puchkovska, G. *J. Lumin.* **2010**, *130* (7), 1134–1141.
- (37) Broussard, J. A.; Rappaz, B.; Webb, D. J.; Brown, C. M. *Nat. Protoc.* **2013**, *8* (2), 265–281.
- (38) Förster, T. *Naturwissenschaften* **1946**, *6*, 166–175.
- (39) Clegg, R. M. *Curr. Opin. Biotechnol.* **1995**, *6* (1), 103–110.
- (40) Wu, P.; Brand, L. *Analytical biochemistry*. 1994, pp 1–13.
- (41) Roppolo, I.; Celasco, E.; Sangermano, M.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (36), 5725.
- (42) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence*; WILEY-VCH Verlag, 2012; Vol. 8.
- (43) Weder, C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (23), 8235.
- (44) Perruchas, S.; Goff, X. F. L.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 10967–10969.
- (45) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Fargues, A.; Garcia, A.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Kahlal, S.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Perruchas, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (32), 11311–

11320.

(46) Binnemans, K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (4), 448–453.

Chapitre 2B. Polymères dopés par des clusters

2.1. Polymères luminescents mécanochromiques

2.1.1. Introduction et objectifs

Les premiers polymères présentant du mécanochromisme de luminescence ont été synthétisés et caractérisés au début des années 2000 par Weder et *al.* ^[1] Comme présenté dans la partie introductive, le changement des propriétés de luminescence provoqué par l'étirement de ces matériaux provient de la dissociation d'agrégats de luminophores induisant le passage d'une émission dominée par des excimères à une émission dominée par des molécules isolées. Ce type de système s'apparente à un détecteur de déformation puisque c'est l'allongement du matériau qui permet de séparer les espèces luminescentes. Une autre approche pour la fabrication de polymères mécanochromes luminescents a été développée par Moore et Sottos et *al.* ^[2,3] Celle-ci repose sur la rupture de liaisons covalentes par l'application d'une force mécanique. La molécule modèle de ce système est le spiropyrane pouvant subir une réaction d'ouverture de cycle induite mécaniquement et donnant la forme mérocyanine. Cette réaction est accompagnée d'un changement de couleur et de couleur de luminescence du fait des propriétés photo-physiques différentes entre les formes spiropyrane et mérocyanine. Ce type de système s'apparente donc à un détecteur de contrainte puisque c'est la force qui est le moteur de la transformation du matériau et donc du changement de ses propriétés photo-physiques.

Les propriétés de luminescence des clusters cubanes d'iodure de cuivre étant intimement liées à leur structure, notre idée est de venir déformer cette structure par l'application de forces mécaniques à travers un réseau polymère et ainsi modifier les propriétés photo-physiques du composé. Cette stratégie s'inspire de celle utilisée avec les spiropyranes. Dans le cas d'un cluster cubane d'iodure de cuivre possédant quatre ligands identiques, des fonctions polymérisables peuvent être greffées et le cluster peut ainsi servir de réticulant dans un réseau polymère. L'application d'une contrainte à ce réseau peut alors être transmise au cluster sous forme de force moléculaire et le déformer. La déformation attendue est une augmentation des distances entre les atomes de cuivre car ils sont liés de façon covalente aux ligands. Une augmentation de ces distances doit théoriquement entraîner un décalage vers le bleu de la bande LE du cluster voir une extinction de la luminescence si l'état émissif est trop déstabilisé et ne peut plus être excité.

La figure 2-1 donne la représentation schématique attendue d'un réseau réticulé par des clusters cubanes d'iodure de cuivre. Ce réseau présente des points de réticulation formés par les clusters mais également des enchevêtrements des chaînes polymères qui peuvent être considérés comme des points de réticulation physiques. Ce schéma montre également que toutes les chaînes ne peuvent pas participer à la transmission de forces moléculaires lorsqu'une contrainte macroscopique est appliquée puisque certaines forment des boucles ou sont pendantes.

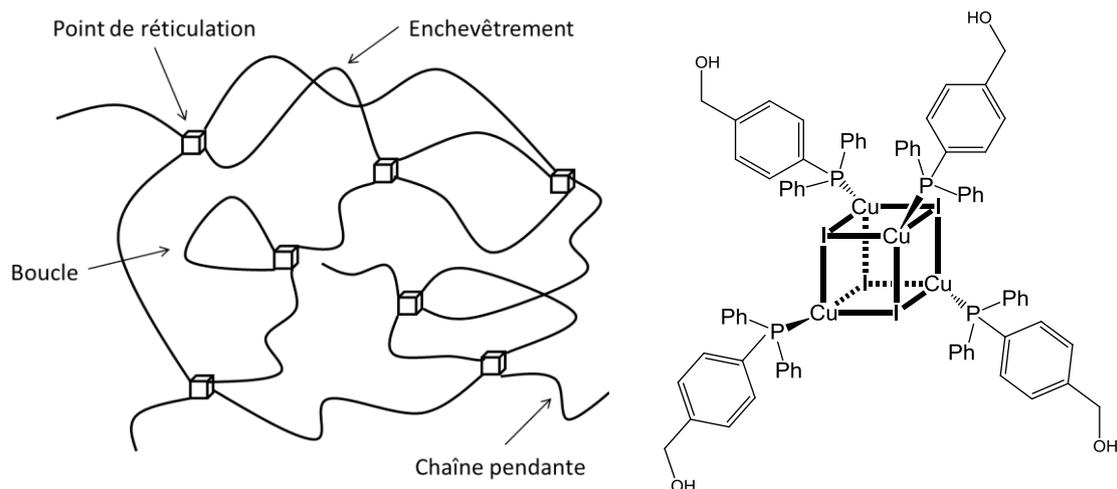


Figure 2-1 : Schéma d'un réseau polymère dans lequel des clusters cubanes d'iodure de cuivre servent de point de réticulation (à gauche) et représentation schématique du cluster C-BnOH (à droite).

2.1.2. Choix du cluster et de la matrice polymère

La maîtrise de la synthèse du cluster cubane C-BnOH avec comme ligand le 4-(diphénylphosphino)phénylméthanol (Figure 2-1) dont l'étude de la structure et des propriétés optiques sont présentées en partie A ont dirigé le choix de la matrice polymère vers les polyuréthanes (PU). En effet, la polymérisation des PU est une polycondensation de fonctions isocyanates sur des fonctions alcools (Figure 2-2). Bien que des études précédentes préliminaires au laboratoire aient porté sur des matrices à base de polystyrène ou de polyméthacrylate de méthyle ^[4], le choix des PU a été conforté par la possibilité d'obtenir des élastomères possédant de forts allongements à la rupture. ^[5] La relative simplicité de mise en place de polycondensations par rapport à des polymérisations radicalaires ainsi que la possibilité d'ajuster facilement les propriétés physiques des matériaux finaux en variant la nature et la quantité relative des diols utilisés, sont également des avantages. Ce travail a été mené en collaboration avec l'équipe de Laurent Bouteiller de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UPMC/CNRS).

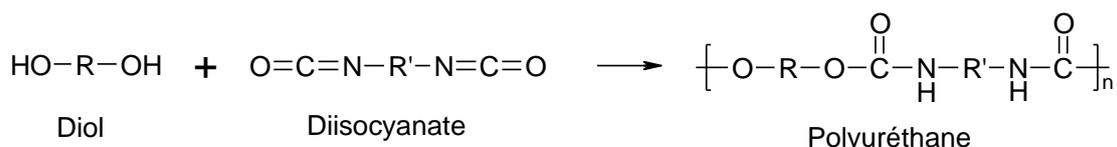


Figure 2-2 : Réaction de polycondensation de diols avec des diisocyanates pour former un polyuréthane.

2.1.3. Premières formulations de polyuréthanes

De nombreuses formulations de PU ont été testées afin de trouver un compromis entre les propriétés optiques (transparence pour pouvoir exciter et observer la luminescence des clusters) et mécaniques (fort allongement à la rupture, forte contrainte à la rupture). Afin d'incorporer le cluster dans la matrice, la réaction se fait en solution dans le tétrahydrofurane (THF). Ce solvant a été choisi car il peut contenir jusqu'à 30% en masse du cluster C-BnOH. Lors de la synthèse des PU, la concentration est limitée à 10% massique en cluster pour éviter que celui-ci ne précipite en présence des diols dans lesquels il n'est pas soluble. La réaction se fait à 65°C, proche de la température d'ébullition du THF, pour permettre à la réaction de se produire tout en évitant une évaporation trop rapide du solvant. Le

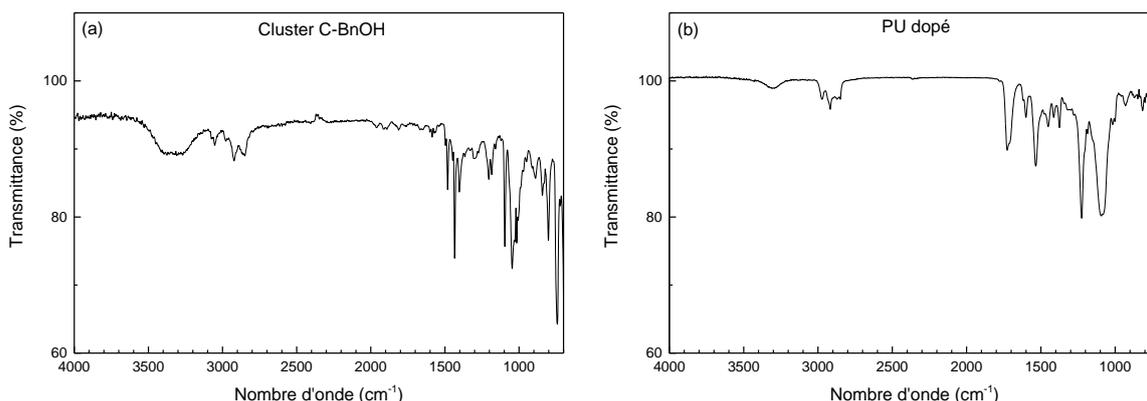


Figure 2-5 : Spectre infrarouge en mode ATR du cluster C-BnOH (a) et d'une formulation de PU après 15h de réaction sans catalyseur (b). La formulation utilisée ici est un mélange PPG400/BD à 87,5/12,5 (molaire) dopée à 10% en masse en cluster.

2.1.4. Intégrité du cluster greffé dans la matrice

Afin de vérifier l'intégrité du cluster à l'issue de la réaction de polymérisation et de confirmer son greffage dans la matrice, différentes caractérisations ont été effectuées.

2.1.4.1. Observation en microscopie optique

Afin de vérifier l'incorporation du cluster dans les PU, deux formulations identiques ont été réalisées à la différence près que l'une contient le cluster C-BnOH et la seconde contient un cluster C-propyle n'ayant pas de fonction alcool. Le cluster C-propyle a été choisi car c'est un cluster cubane d'iodure de cuivre qui possède une des meilleures solubilités dans les solvants organiques (dichlorométhane, acétone, THF, ...) que nous connaissons pour ces composés. De plus, le cluster C-propyle a déjà été intégré à des matrices polyacrylates lors de travaux menés précédemment au laboratoire.^[4] Les formulations de PU sont composées de PPG400/BD avec un ratio molaire de 87,5/12,5 dopées à 10% en masse en clusters. Les échantillons synthétisés ont ensuite été observés au microscope optique.

Les images de microscopie optique obtenues (Figure 2-6) montrent que l'échantillon est parfaitement homogène dans le cas du cluster C-BnOH. L'image a d'ailleurs été prise sur un défaut (visible tout en haut) afin d'avoir une bonne focalisation. Les images de l'échantillon contenant le cluster C-propyle montrent quelques défauts à la surface en réflexion mais surtout de nombreux cristallites de clusters en transmission. Ceci indique que le cluster C-BnOH est bien dispersé dans la matrice à la différence du cluster C-propyle qui recristallise lors de la formation du polymère. Le cluster C-propyle étant généralement plus soluble que le cluster C-BnOH, la bonne dispersion de ce dernier est donc due au greffage covalent dans la matrice.

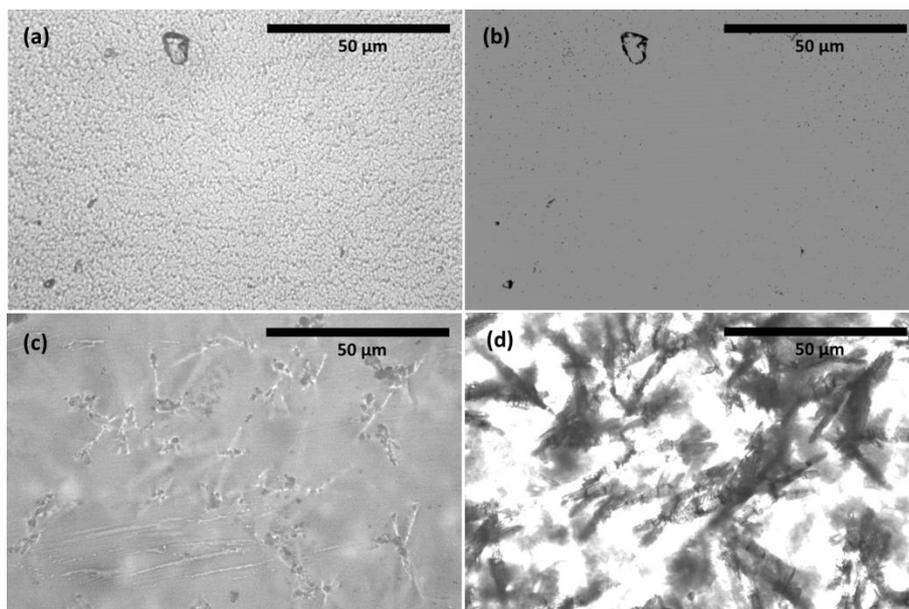


Figure 2-6 : Observations au microscope optique d'un échantillon dopé par le cluster C-BnOH en réflexion (a) et en transmission (b) ainsi que d'un échantillon dopé par le cluster C-propyle en réflexion (c) et en transmission (d).

2.1.4.2. Spectroscopie d'absorption UV visible

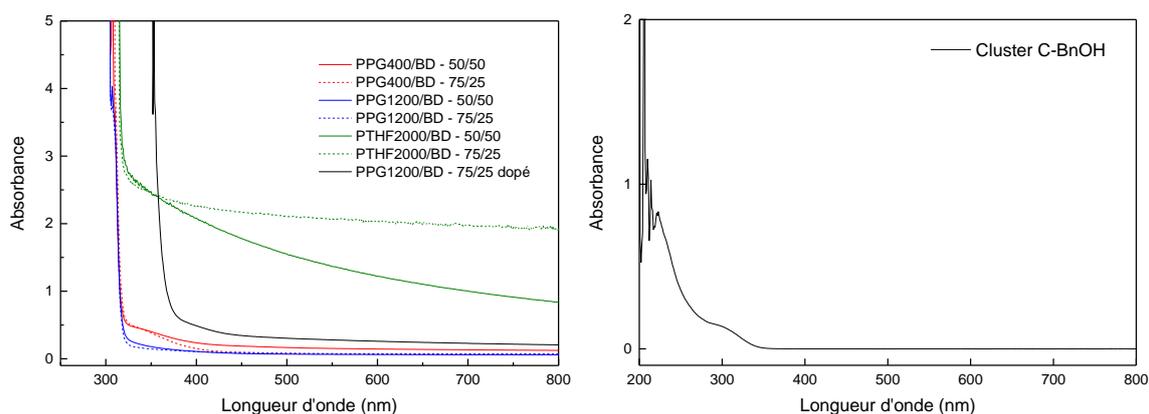


Figure 2-7 : Spectres d'absorption UV-visible de PU non dopés et dopés et du cluster C-BnOH ($C = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le CH_2Cl_2). La légende donne la composition en diol long/diol court, leurs proportions relatives et indique si le polymère est dopé par le cluster C-BnOH.

Les spectres d'absorption UV-visible des PU ont été effectués sur des rubans de polymère d'environ 1 mm d'épaisseur et celui du cluster en solution dans le dichlorométhane (Figure 2-7). Le comportement observé aux grandes longueurs d'onde, notamment la hauteur de la ligne de base, est dû à la diffusion du polymère. En effet, les échantillons vieillissent différemment en fonction de leur formulation ce qui les rend diffusants plus ou moins rapidement. Les formulations à base de PTHF2000 donnent des échantillons qui blanchissent et s'opacifient assez vite avec le temps comme en témoignent les valeurs d'absorbance mesurées dans le visible. Ceci peut être dû à la formation de domaines cristallins au sein du polymère qui diffusent la lumière. En effet le PTHF est un polymère semi-cristallin ^[10] qui se présente sous la forme d'un solide blanc de texture cireuse à température ambiante. Ceci n'est pas le cas pour les PPG utilisés ici qui sont liquides à température ambiante. Les seuils d'absorption mesurés pour les échantillons non dopés se situent tous entre 315 nm et 320 nm alors que celui de l'échantillon dopé se situe vers 360 nm. Ce décalage est dû à la bande d'absorption du cluster qui

présente un maximum vers 300 nm. Ceci nous montre que le cluster est bien présent dans la matrice et que son absorption est conservée. En excitant le polymère dopé avec des longueurs d'onde supérieures à 320 nm il est donc possible d'exciter le cluster sans être gêné par l'absorption de la matrice polymère.

2.1.4.3. Spectroscopie de luminescence

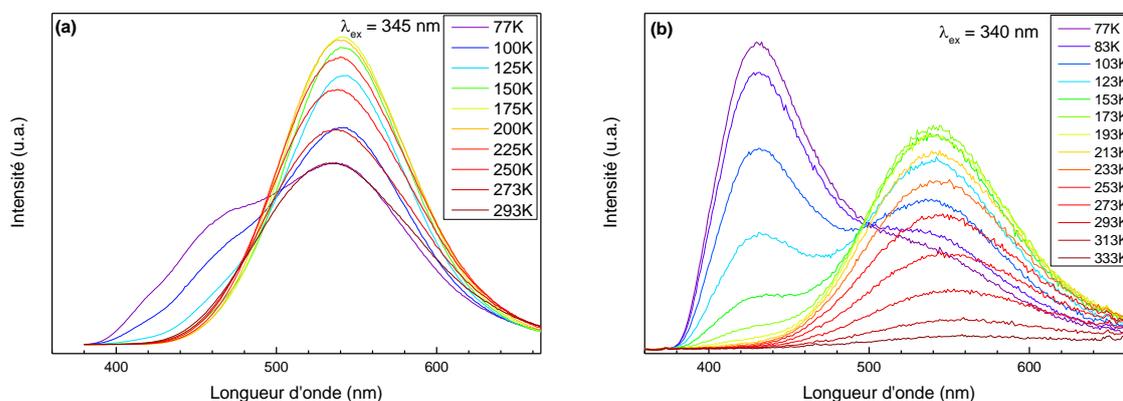


Figure 2-8 : Spectres d'émission en température du cluster C-BnOH en poudre cristalline (a) et d'un PU (PPG1200/BD à 75/25) dopé par le cluster C-BnOH à 10% en masse (b).

Les propriétés de luminescence du cluster comme le thermochromisme sont conservées lorsque le cluster est greffé dans une matrice PU (Figure 2-8). A 20°C, la bande LE initialement centrée autour de 535 nm pour le cluster cristallisé est toujours présente mais se décale vers le rouge et est centrée autour de 550 nm. Cet effet est lié au rigidochromisme associé à la matrice. La bande HE centrée à 430 nm commence à apparaître dès -100°C pour le PU dopé contre -148°C pour le cluster cristallisé. L'état émissif 3CC correspondant à la bande LE doit donc être plus haut en énergie dans le cas du cluster greffé ce qui peut être attribué à la présence de la fonction uréthane ayant un caractère électroattracteur plus fort que la fonction alcool.

La conservation des propriétés photo-physiques indique que le cluster n'a pas subi de modification majeure de sa structure moléculaire.

2.1.4.4. Spectroscopie RMN

Une formulation de PU composée de PPG400/BD avec un ratio molaire de 87,5/12,5 dopée à 10% en masse en cluster a été solubilisée dans du chloroforme deutéré puis analysée en RMN (Figure 2-9). Le spectre RMN du cluster pur dans le chloroforme deutéré est également présenté pour comparaison. Les pics du spectre RMN du PU dopé ont été identifiés par RMN bidimensionnelle. La séquence utilisée est une COSY (*CORrelation SpectroscopY*) du proton. Le spectre 2D obtenu (Annexe D Figure D-1) permet de distinguer les pics correspondant aux segments PPG, aux segments BD et au cluster. Sur le spectre 1D du PU dopé, on observe la disparition du pic situé à 4,70 ppm correspondant aux protons benzyliques du cluster et l'apparition d'un pic à 5,18 ppm correspondant au cluster. Ceci indique qu'il n'existe plus de protons benzyliques et donc que les fonctions alcools du cluster ont bien réagi pour former des uréthanes modifiant le déplacement chimique de ces protons. Le décalage de ce pic vers de plus grands déplacements chimiques est également cohérent avec le déblindage des protons provoqué par la fonction uréthane par rapport à la fonction alcool.

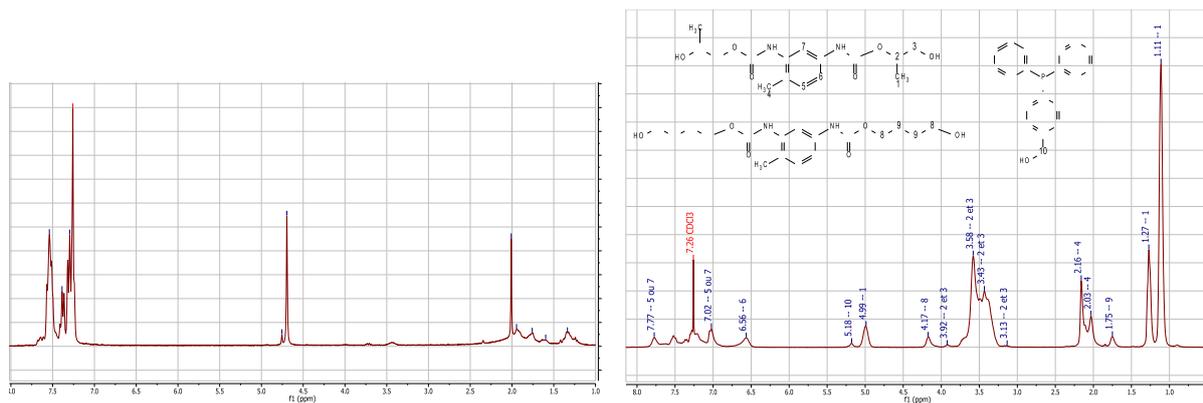


Figure 2-9 : Spectres RMN ¹H du cluster C-BnOH (à gauche) et d'un PU dopé (à droite) dans CDCl₃.

Les spectres RMN ³¹P du cluster C-BnOH et du PU dopé ont également été réalisés (Annexe D Figure D-2). Un pic fin situé vers 30 ppm indique la présence d'oxyde de phosphine. Ces pics apparaissent couramment à cause de l'oxydation des ligands phosphines par l'oxygène de l'air. Cependant, ce pic intègre pour une quantité de phosphore de l'ordre de quelques pourcents ce qui reste tolérable. De plus ce pic est déjà présent pour le cluster pur. Un autre pic beaucoup plus large est situé -22,3 ppm, ce pic correspond au phosphore complexé au cuivre d'un cluster cubane d'iodure de cuivre. Aucun décalage, ni modification de la forme de ce pic n'est observé entre le cluster pur et le PU dopé. Ceci montre bien que les ligands restent liés au cluster et que celui-ci conserve sa structure moléculaire.

D'après ces analyses, le cluster est greffé de façon covalente à la matrice par réaction des fonctions alcools portées par les ligands.

2.1.5. Formulations de polyuréthanes élastomères

Les premières formulations de PU synthétisées sont solubles dans le THF et le toluène ce qui signifie que le cluster ne réticule pas suffisamment le polymère pour obtenir un réseau 3D. La théorie de Carothers ^[11,12] qui permet de calculer l'avancement critique, c'est-à-dire l'avancement pour lequel un réseau est formé, à partir de la fonctionnalité moyenne des réactifs, ici les alcools, nous montrent que 10% massique de cluster ne suffisent pas à atteindre le point de gel de nos formulations (Annexe D). Or, pour être sûr de pouvoir solliciter mécaniquement le cluster à travers la matrice, il est nécessaire que celle-ci soit suffisamment réticulée pour éviter le glissement des chaînes polymères et un comportement ductile qui ne permettrait pas de transmettre une force à l'échelle moléculaire. Le choix est alors fait d'ajouter des polyols pour augmenter la réticulation du polymère afin d'atteindre le point de gel lors de la réaction et ainsi obtenir un élastomère (avancement critique fixé à 0,90 correspondant à une fonctionnalité moyenne en alcool de 2,22). Les polyols choisis possèdent quatre fonctions alcool comme le cluster. Le premier tétraol testé est le pentaérythritol mais sa faible solubilité dans le THF l'a rapidement écarté des candidats envisageables. La décision a ensuite été prise d'utiliser des dérivés qui sont déjà sous forme liquide afin d'éviter le problème de dissolution. Ainsi, le pentaérythritol éthoxylate (3/4 EO/OH) et le pentaérythritol propoxylate (5/4 PO/OH) ont été sélectionnés (Figure 2-10). Les PU luminescents obtenus ont été gonflés pendant plusieurs jours dans des bains de THF renouvelés quotidiennement et ne se sont pas dissous. La perte de masse des échantillons après dialyse est d'environ 13% ce qui montre que la réaction de polymérisation n'est pas totale. La spectroscopie infrarouge a cependant montré que tous les isocyanates étaient consommés (Figure 2-5). Ceci nous indique donc la présence d'eau lors de notre réaction, même si les réactifs ont été préalablement séchés, car la réaction se fait sous atmosphère ambiante. En effet, la réaction des isocyanates avec

l'eau est beaucoup plus rapide qu'avec les alcools et cette réaction forme une amine qui réagit ensuite avec un autre isocyanate pour former une urée. La présence d'eau peut donc diminuer significativement le nombre de molécules d'isocyanate disponibles pour la polycondensation des alcools, les rendant limitantes pour la réaction et diminuant l'avancement final. Après les dialyses, les PU sont toujours luminescents ce qui est une autre preuve du greffage des clusters à la matrice. En effet, s'ils n'étaient pas greffés, ils auraient diffusé hors du polymère et celui-ci aurait perdu sa luminescence. D'ailleurs, lorsque les PU dopés sont gonflés de solvants, ils deviennent non émissifs. Ceci est dû aux collisions entre les molécules de solvant et les clusters qui les désactivent non radiativement. En effet, le même phénomène se produit lorsque le cluster est en solution.

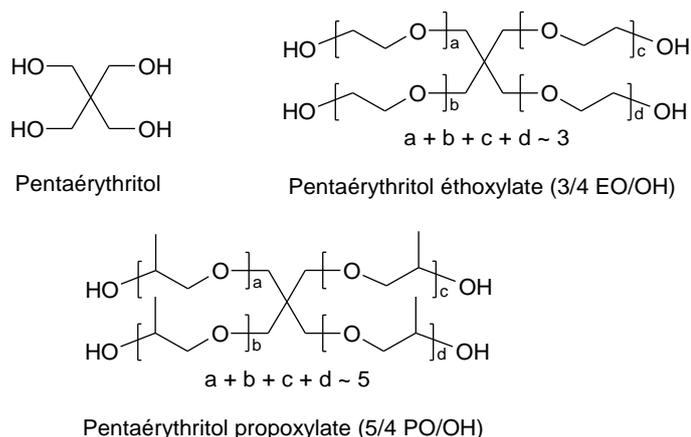


Figure 2-10 : Représentation des molécules utilisées comme réticulant dans les PU.

Les polyuréthanes obtenus à partir des formulations contenant du pentaérythritol éthoxylate ou propoxylate sont donc des élastomères car ils forment un réseau insoluble dans un bon solvant. La figure 2-11 donne un aperçu simplifié de la différence entre une formulation sans et avec présence de pentaérythritol éthoxylate ou propoxylate. Dans le premier cas, tous les clusters ne sont pas liés entre eux, il n'y a donc pas formation d'un réseau, alors que dans le second, les unités pentaérythritol créent de nouveaux points de réticulation permettant la formation du réseau.

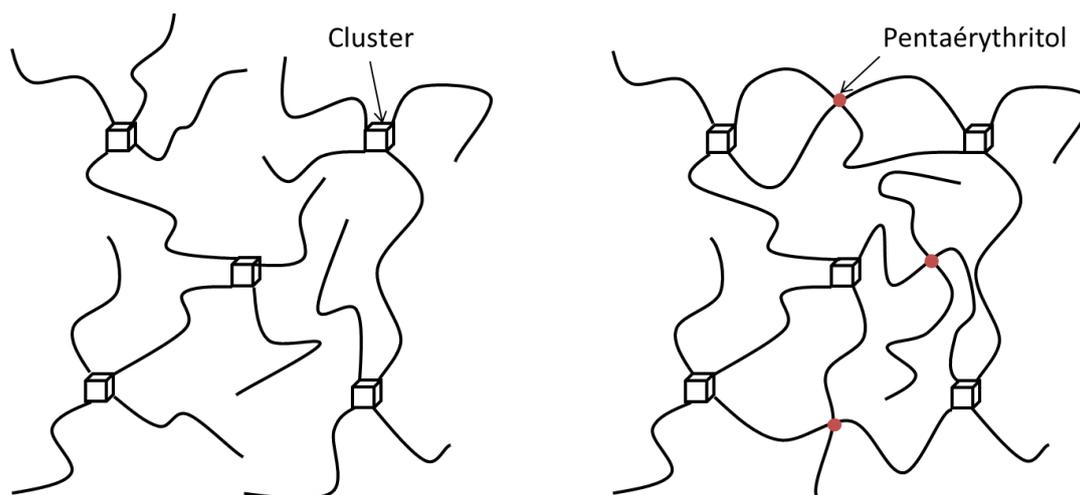


Figure 2-11 : Représentations schématiques d'un PU dopé uniquement par le cluster C-BnOH ne formant pas de réseau (à gauche) et d'un PU dopé par le cluster C-BnOH et contenant du pentaérythritol éthoxylate ou propoxylate comme réticulant formant un réseau (à droite).

Afin d'étudier l'effet de la nature du réticulant sur le comportement du polymère, les températures de transitions vitreuses (T_g) ont été mesurées sur des PU de formulations identiques en diols réticulés soit par du pentaérythritol propoxylate, soit par du pentaérythritol éthoxylate soit par le cluster C-BnOH (Figure 2-13). Une DSC typique d'une formulation de PU non dopé réticulé par du pentaérythritol propoxylate est donnée en figure 2-12. Comme expliqué précédemment, les formulations à base de pentaérythritols sont telles que les matériaux obtenus sont des élastomères (fonctionnalité moyenne en alcool de 2,22) alors que la formulation à base de cluster est fixée à 10% en masse relativement aux autres réactifs (fonctionnalité moyenne en alcool de 2,03) pour assurer sa solubilité dans le milieu réactionnel. La proportion relative diols courts/diols longs a également été variée pour étudier son influence. Le but de cette expérience est de vérifier si un réticulant durci plus le matériau que les autres.

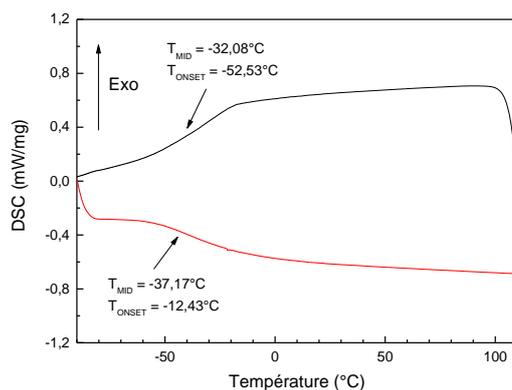


Figure 2-12 : DSC d'un PU non dopé réticulé par du pentaérythritol propoxylate. La formulation utilisée ici est un mélange PPG1200/BD à 75/25. Le taux de réticulant ($n_{OH,ret}/n_{OH,total}$) est de 40% ce qui correspond à une fonctionnalité moyenne des alcools de 2,22. (rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)

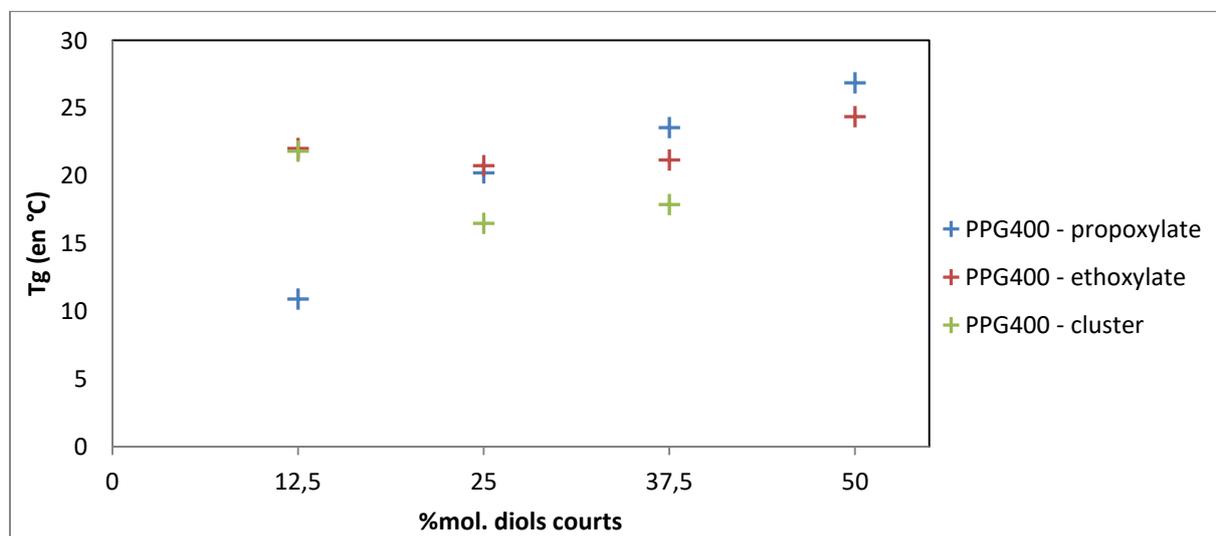


Figure 2-13 : Températures de transition vitreuse de différentes formulations de PU non dopée et dopées par le cluster en fonction de la fraction molaire de diols courts par rapport à la quantité totale de diols. Le butanediol est utilisé comme diol court et le PPG400 est utilisé comme diol long. Ces réseaux sont réticulés par du pentaérythritol propoxylate, par du pentaérythritol éthoxylate ou par le cluster C-BnOH (10% en masse).

Les résultats obtenus (Figure 2-13) ne montrent pas de différences importantes entre les PU réticulés par des pentaérythritols ou par le cluster. Ainsi l'utilisation des pentaérythritols comme réticulants ne durcit pas plus le matériau que l'utilisation des clusters, même en quantité supérieure.

Une seconde étude a été menée pour étudier l'effet du diol long et du réticulant sur le comportement du matériau. Pour cela plusieurs formulations ont été étudiées. Le butanediol est utilisé comme diol court et le PPG400 ou le PPG1200 sont utilisés comme diols longs. Ces réseaux sont réticulés par du pentaérythritol propoxylate ou par du pentaérythritol éthoxylate. Le cluster ayant un comportement proche des pentaérythritols, le choix a été fait de se concentrer sur des élastomères possédant une seule espèce réticulante.

Ces échantillons présentent tous une transition vitreuse dont il est possible de moduler la température en jouant sur le rapport molaire diols longs/diols courts (Figure 2-14). La nature du diol long exerce aussi une influence sur la T_g du réseau. En effet, le PPG400 qui est relativement court donne des T_g plus grandes que le PPG1200 car la mobilité moléculaire est moins importante et donc le réseau plus rigide. Le cas du PTHF2000 n'est pas présenté ici car les réseaux obtenus ne possèdent pas de T_g . De plus, pour les faibles fractions molaires en diol courts (12,5% par rapport à la quantité totale de diols) les échantillons à base de PTHF2000 possèdent un pic de fusion à 19°C ce qui indique qu'ils sont semi-cristallins. Or pour être un élastomère, un polymère doit être à une température supérieure à sa T_g , avoir un degré de cristallinité très faible et être légèrement réticulé. ^[12] Les formulations à base de PPG1200 sont donc les plus intéressantes pour obtenir de bons élastomères.

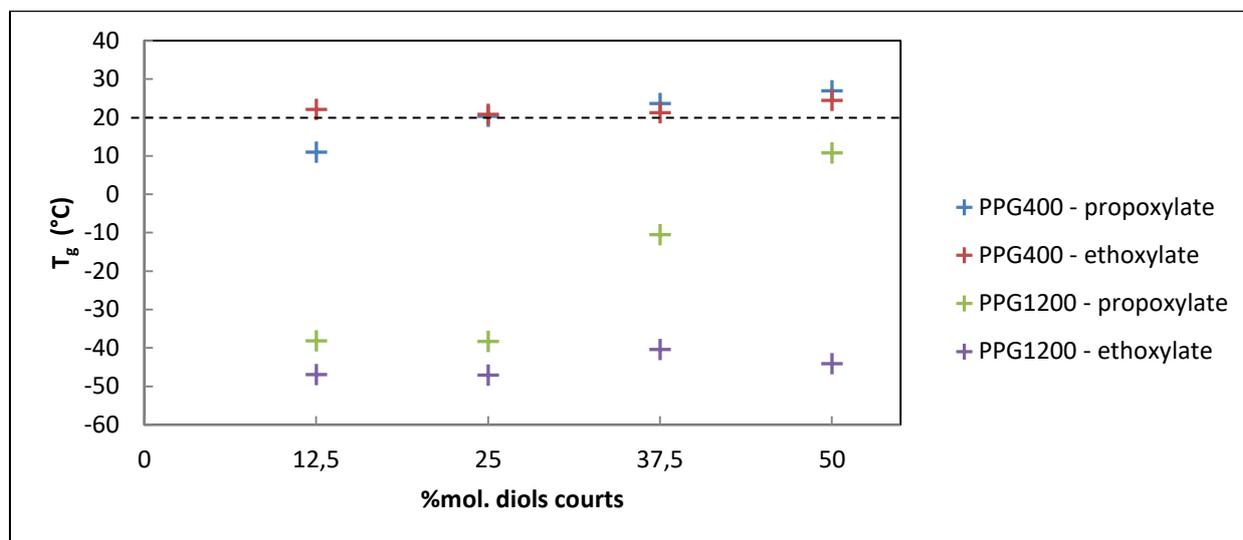


Figure 2-14 : Températures de transition vitreuse de différentes formulations de PU non dopée par le cluster en fonction de la fraction molaire de diols courts par rapport à la quantité totale de diols. Le butanediol est utilisé comme diol court et le PPG400 ou le PPG1200 sont utilisés comme diols longs. Ces réseaux sont réticulés par du pentaérythritol propoxylate ou par du pentaérythritol éthoxylate.

Ces mesures montrent également l'influence du réticulant sur la température de transition vitreuse. En effet, la T_g augmente avec la fraction molaire de diols courts dans le cas où le réseau est réticulé par le pentaérythritol propoxylate alors qu'elle reste constante lorsqu'il est réticulé par le pentaérythritol éthoxylate. De plus, les matériaux obtenus réticulés par le pentaérythritol éthoxylate sont plus fragiles, c'est-à-dire se brisent plus facilement, que ceux réticulés par le pentaérythritol propoxylate. Pour cette raison, les formulations suivantes ont utilisé le pentaérythritol propoxylate comme réticulant.

En résumé, les formulations de polyuréthane utilisées jusqu'ici ont été synthétisées à partir d'un diol long qui est un polypropylène glycol (PPG400 ou PPG1200) ou un poly(tetraméthylène éther) glycol (PTHF2000), un diol court qui est le butanediol, un diisocyanate qui est le TDI et un réticulant qui est

le pentaérythritol, le pentaérythritol propoxylate, le pentaérythritol éthoxylate ou le cluster C-BnOH. Les polyuréthanes utilisés dans la suite de ce travail ont été synthétisés à partir de formulations contenant toujours du TDI, du pentaérythritol propoxylate et du cluster dans le cas des PU dopés. La nature et la proportion relative des diols utilisés sont précisées pour chaque échantillon. Lors du dopage en cluster, celui-ci est toujours introduit à 10% en masse relativement aux autres réactifs. L'ajout de pentaérythritol propoxylate est calculé afin d'obtenir un avancement critique de 0,90 en prenant en compte la contribution du cluster dans les PU dopés.

2.1.6. Luminescence d'un polymère dopé en traction

Une mesure de luminescence sur un échantillon de PU dopé par le cluster C-BnOH pour un allongement fixe a été réalisée. Sa formulation contient du PPG1200 et du BD en proportion 50/50. La luminescence de cet échantillon a d'abord été mesurée au repos puis il a été étiré manuellement entre deux pinces sur un rail optique (Figure 2-15). La mesure a été faite localement sur l'échantillon grâce à des fibres optiques.

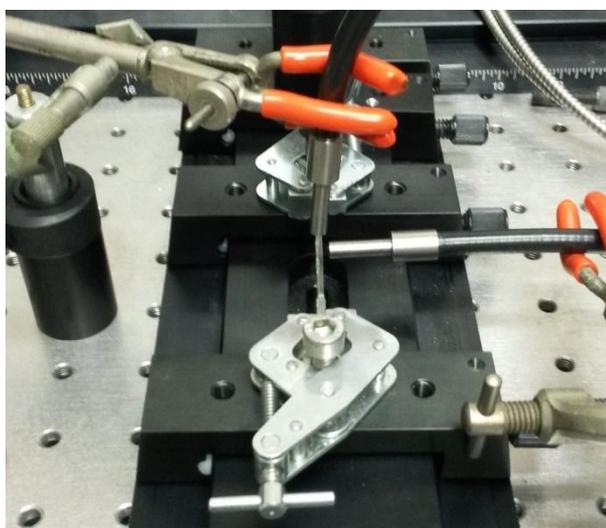


Figure 2-15 : Montage expérimental de luminescence d'un PU (PPG1200/BD à 50/50) dopé par le cluster C-BnOH pour un allongement fixé.

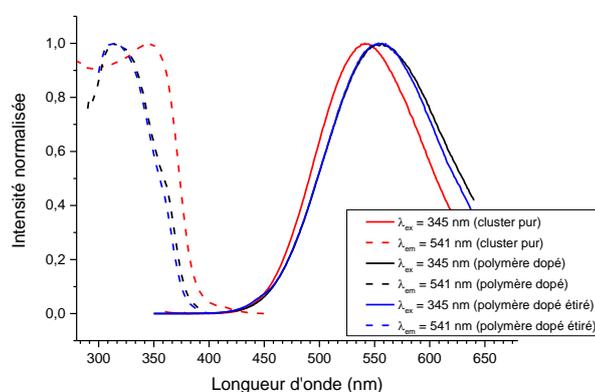


Figure 2-16 : Spectres d'excitation (traits pointillés) et d'émission (traits pleins) normalisés du cluster C-BnOH (en rouge), d'un PU (PPG1200/BD à 50/50) dopé par le cluster C-BnOH (en noir) et d'un PU dopé et étiré à $\lambda \sim 300\%$ (en bleu).

Les spectres obtenus par cette mesure sont donnés en figure 2-16. Les spectres d'excitation et d'émission des clusters greffés dans une matrice PU sont légèrement décalés respectivement vers le bleu et vers le rouge par rapport à ceux du cluster seul. Ceci est un comportement connu des cubanes d'iodure de cuivre. ^[4] Cet effet est appelé rigidochromisme, c'est-à-dire que la longueur d'onde d'émission du cluster varie avec la rigidité du milieu. Le mécanisme de ce phénomène est expliqué en partie introductive. Aucune variation des spectres de luminescence entre le polymère dopé au repos et le polymère dopé étiré n'est cependant observée. Ceci peut indiquer deux choses, soit la traction n'a aucun effet sur la luminescence du matériau, soit l'effet à attendre n'est pas un décalage de l'émission mais une variation de l'intensité. Dans le cas de la seconde hypothèse, il nous faut mettre en place une installation permettant une mesure quantitative de l'intensité de l'émission avec l'étirement du polymère. Dans le cas de la première, aucun changement n'apparaît car l'allongement du matériau ou la force subit par le cluster n'est pas suffisante. Pour essayer de remédier à ce problème, nous avons collaboré avec l'équipe de C. Creton au laboratoire Science et Ingénierie de la Matière Molle (ESPCI Paris/CNRS/UPMC) qui a développé le concept de double réseau dans le cadre de l'étude de la fracture dans les polymères. ^[13,14] L'intérêt de cette stratégie est de pouvoir allonger et contraindre de façon maximale un réseau polymère simple en le renforçant par un second réseau. Ainsi l'allongement et la contrainte à la rupture peuvent être fortement augmentés.

2.1.7. Utilisation de doubles réseaux

2.1.7.1. Introduction sur les doubles réseaux

Un réseau interpénétré ou IPN (*interpenetrated network*) est un matériau consistant en deux ou plusieurs réseaux polymères dont au moins un est polymérisé ou réticulé en présence immédiate d'un autre ou des autres. ^[15] Les IPN sont étudiés depuis les années 1910 et font l'objet de nombreuses publications et brevets. Leurs applications vont des cellules solaires ^[16,17] à l'administration de médicaments ^[18] en passant par l'ingénierie tissulaire ^[19-21] et les actionneurs en polymère ^[22,23]. Ces matériaux peuvent être séparés en deux groupes, ceux composés de matière sèche faits de purs polymères et ceux gonflés par des solvants appelés gels IPN ou hydrogels IPN si le solvant est de l'eau. Dans le cas où un IPN possède deux réseaux interpénétrés, celui-ci peut également être nommé « double réseau ».

De nombreux IPN, notamment les hydrogels, ont été synthétisés et étudiés mécaniquement ^[24,25]. Pour les doubles réseaux, la synthèse se passe en deux étapes de polymérisation, la première est la synthèse d'un premier polymère fortement réticulé puis celui-ci est gonflé par un second monomère qui est ensuite polymérisé avec une petite quantité de réticulant. Dans le cas d'un gel, le matériau obtenu est ensuite plongé dans un solvant pour gonfler jusqu'à atteindre l'équilibre.

Les gels IPN présentent un mécanisme de renforcement schématisé en figure 2-17. Le premier réseau est choisi de façon à ce qu'il soit plus cassant que le second, celui-ci casse donc en premier sous une contrainte ce qui dissipe l'énergie de fracture tout en conservant l'intégrité macroscopique du matériau grâce au second réseau. Une grande quantité d'énergie étant dépensée pour briser le « réseau sacrificiel », il faut donc une quantité d'énergie encore plus grande pour fracturer le matériau.

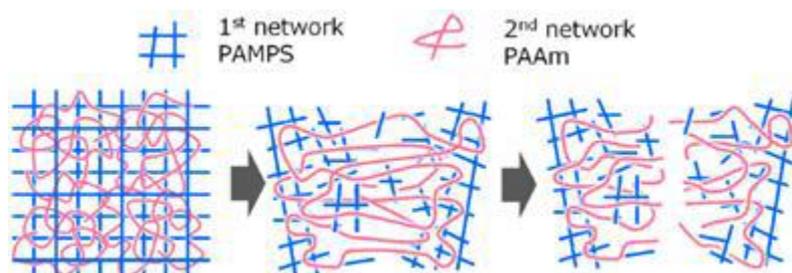


Figure 2-17 : Schéma du mécanisme de renforcement dans les gels doubles réseaux, les liaisons du premier réseau cassent avant la fracture macroscopique du matériau. (D'après ^[26])

Dans leurs travaux, Ducrot et al. ^[13,14] mettent en place une stratégie combinant le mécanisme de renforcement des gels IPN avec l'utilisation de chaînes polymères préétirées inspirée de la méthode utilisée par Lesser et al. ^[27]. L'idée initiale d'introduire de nouveaux points de réticulations dans un premier réseau uniaxialement étiré a été remplacée par un préétirement isotrope du premier réseau grâce au gonflement de ce dernier par un second réseau polymère.

Notre idée est de recourir à cette stratégie afin de préétirer les chaînes de notre élastomère PU contenant les clusters afin d'atteindre de plus fortes contraintes et allongements dans nos matériaux sous traction sans que ceux-ci ne se fracturent et ainsi appliquer une force suffisante sur les clusters pour déclencher une déformation moléculaire et une modification de ses propriétés de luminescence. En effet, nos résultats précédents nous ont montré que la mise en tension d'un PU réticulé par un cluster ne permet pas une modification de la luminescence du matériau et que ceci peut être dû à une force trop faible appliquée sur les clusters. Les travaux de l'équipe de C. Creton utilisant des molécules chimiluminescentes servant de points de réticulation d'un premier réseau élastomère dans une architecture de réseau multiple montrent l'apparition de l'émission de ces molécules lors de la traction uniaxiale des échantillons. ^[13] Ces résultats nous ont encouragé à employer cette stratégie.

2.1.7.2. Formulations des doubles réseaux

Les premiers réseaux sont dans notre cas les PU dopés par le cluster C-BnOH présentés précédemment dont les formulations ont déjà été optimisées. Le choix de la nature des seconds réseaux s'est porté sur les polyacrylates déjà employés dans les travaux de l'équipe de C. Creton ^[13,14] car ils permettent l'obtention d'élastomères et le gonflement des PU, étape nécessaire à l'obtention d'un second réseau. Trois monomères ont été utilisés, l'acrylate de méthyle (MA), l'acrylate d'éthyle (EA) et l'acrylate de butyle (BA). La synthèse de ces seconds réseaux s'effectue selon la procédure de gonflement suivi d'une photo-polymérisation décrite dans la thèse d'E. Ducrot ^[14]. Un échantillon de premier réseau est gonflé dans un bain composé du monomère acrylate, du 1,4-butanediol diacrylate (BDA) servant de réticulant et de 2-hydroxyéthyl-2-méthylpropiophénone (HMP) comme photo-amorceur UV. Une fois gonflé à l'équilibre après deux heures, l'échantillon est délicatement retiré du bain de monomère, posé sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès de monomère en surface puis placé entre deux lames de verre afin de le maintenir et d'éviter qu'il ne se déforme et se fracture. Il est ensuite exposé aux UV pendant deux heures pour polymériser le second réseau. Le polymère est ensuite décollé des lames de verres avant d'être placé sous vide pendant une nuit à température ambiante afin d'éliminer les monomères n'ayant pas réagi. Les compositions des bains de monomères sont données dans le tableau 2-1.

Second monomère	^(a) [BDA] (% mol)	^(b) [HMP] (% mol)	^(c) M_c^{th} (g/mol)	Monomère (g)	BDA (μ L)	HMP (μ L)
MA	0,01%	0,01%	$4,3 \cdot 10^5$	40	8,76	7,08
EA	0,01%	0,01%	$5,0 \cdot 10^5$	40	7,54	6,09
BA	0,01%	0,01%	$6,4 \cdot 10^5$	40	5,89	4,76

Tableau 2-1 : Formulation du bain du second monomère, ^(a) [BDA] = $n_{BDA}/n_{monomère}$, avec $n_{monomère}$ et n_{BDA} le nombre de moles de monomère et de BDA respectivement, ^(b) [HMP] = $n_{HMP}/n_{monomère}$, avec n_{HMP} le nombre de moles de HMP, ^(c) M_c^{th} la masse théorique entre deux points de réticulation défini par $M_c^{th} = M_{monomère} \times n_{monomère} / (2 \times n_{BDA})$, avec $M_{monomère}$ la masse molaire du monomère

Afin de vérifier que le gonflement des échantillons permette de préétirer les chaînes du premier réseau, les épaisseurs des échantillons ont été mesurées à différents temps après avoir été plongés dans le bain de monomères. Le préétirement des chaînes du premier réseau est ensuite défini par le rapport entre l'épaisseur de l'échantillon gonflé et son épaisseur initiale. Les épaisseurs de plusieurs formulations de PU ont été suivies en fonction du temps de gonflement. Ces formulations ne sont pas dopées en cluster et utilisent le pentaérythritol propoxylate comme réticulant. Les diols utilisés sont indiqués dans les figures 2-18 à 2-20 pour chaque échantillon avec la proportion relative diol long/diol court.

Les résultats obtenus montrent que les échantillons avec un ratio molaire diols longs/diols courts de 50/50 et donc davantage de chaînes courtes gonflent peu pour chaque monomère ne dépassant pas les 200% de préétirement. En effet, les distances entre les points de réticulations sont courtes en moyenne et le polymère ne peut donc pas beaucoup gonfler. De même, les échantillons comportant le PPG400 comme chaîne longue gonflent peu car la taille de cette chaîne n'est pas très grande avec un préétirement maximal de 163%. Les plus forts préétirements sont donc obtenus pour les polymères contenant du PPG1200 et du PTHF2000 en forte proportion. Le plus fort préétirement obtenu pour une formulation PPG1200/BD à 75/25 dans l'acrylate de méthyle atteint 333% car cette molécule est plus petite que l'acrylate d'éthyle ou de butyle et peut donc mieux pénétrer au sein des premiers réseaux.

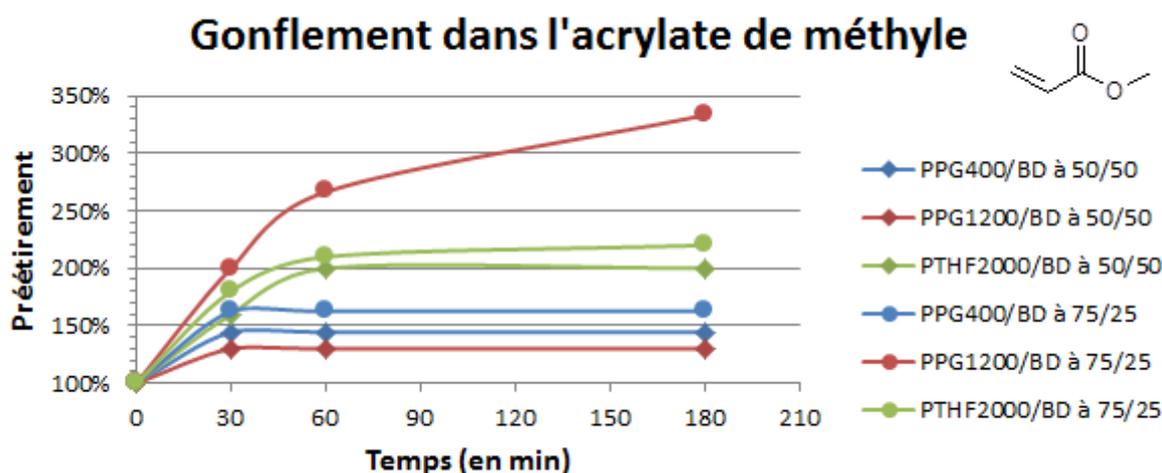


Figure 2-18 : Préétirements mesurés en fonction du temps de gonflement dans l'acrylate de méthyle pour différentes formulations de PU.

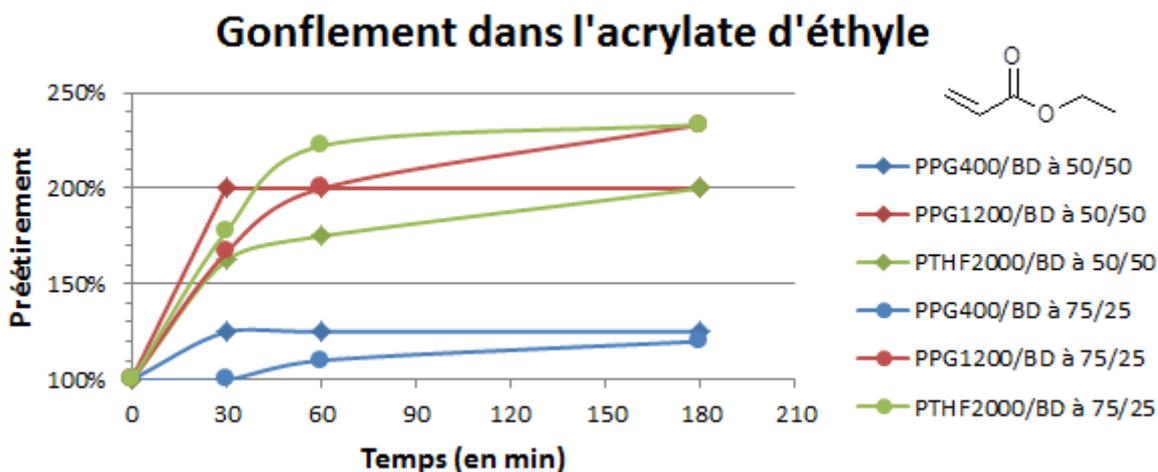


Figure 2-19 : Préétirements mesurés en fonction du temps de gonflement dans l'acrylate d'éthyle pour différentes formulations de PU.

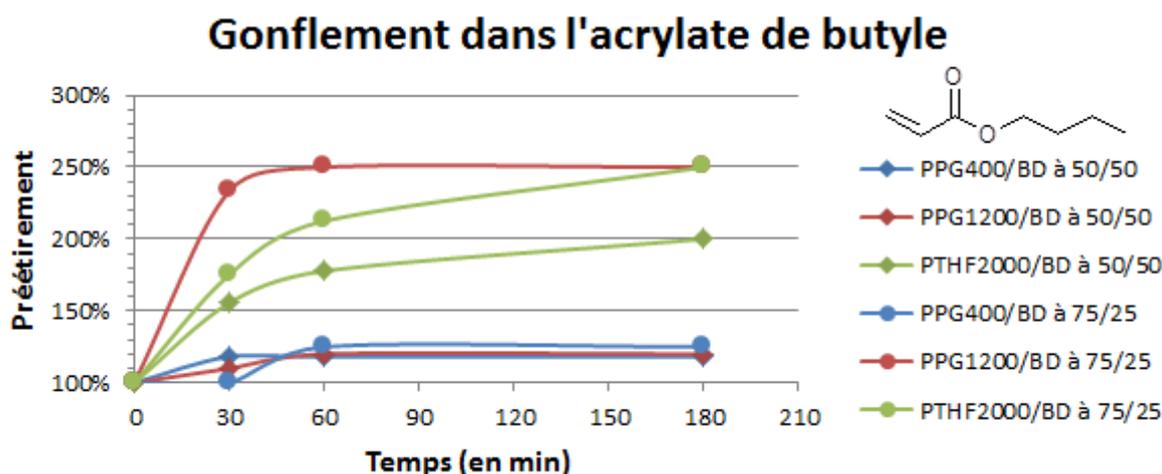


Figure 2-20 : Préétirements mesurés en fonction du temps de gonflement dans l'acrylate de butyle pour différentes formulations de PU.

Le gonflement de nos premiers réseaux par un mélange de diols et de TDI a également été réalisé pour former des seconds réseaux en PU. Cette piste n'a pas été poursuivie car les différents gonflements obtenus pour le premier réseau étaient faibles (<200%) ce qui ne permet pas de préétirer suffisamment les chaînes du premier réseau. Ceci peut s'expliquer par les diols utilisés (PPG400, PP1200) qui sont des oligomères, donc beaucoup plus grands que des monomères, et qui ne peuvent ainsi pas s'insérer facilement dans le premier réseau. De plus, l'entropie de mélange est moins favorable pour les grandes molécules car le nombre de possibilités de placement des molécules est plus faible.

Sur l'ensemble des monomères testés, les plus forts préétirements ont été obtenus avec les formulations composées de PPG1200/BD en proportion molaire 75/25. Ainsi, les doubles réseaux synthétisés dans la suite de ce travail utilisent un premier réseau formé à partir de PPG1200/BD (75/25).

2.1.7.3. Spectroscopie de luminescence

Afin de vérifier la conservation des propriétés photo-physiques du cluster dans un double réseau, les spectres d'émission en température ont été mesurés sur un double réseau réalisé à partir d'un premier réseau PU avec une composition PPG1200/BD (75/25) et d'un second réseau en polyacrylate d'éthyle (Figure 2-22). La photo de ce second réseau et du réseau simple correspondant montre que leur émission apparaît peu différente à l'œil nu (Figure 2-21b). Si l'émission jaune du double réseau paraît plus intense, c'est parce que cet échantillon est plus diffusant que le réseau simple comme le montre la photo à la lumière ambiante (Figure 2-21a).

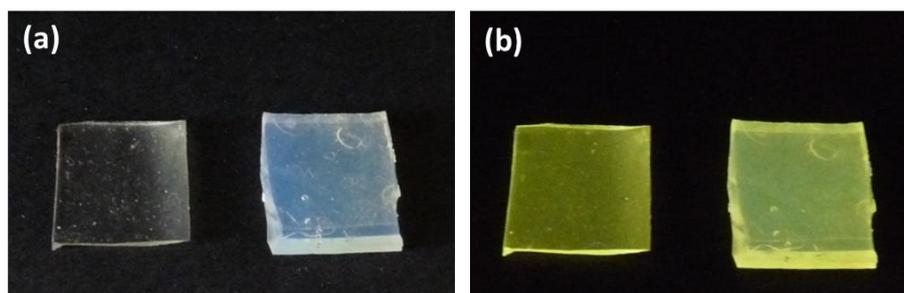


Figure 2-21 : Photo à la lumière ambiante (a) et sous UV (365 nm) (b) d'un échantillon de simple réseau dopé (à gauche) et de double réseau dopé (à droite).

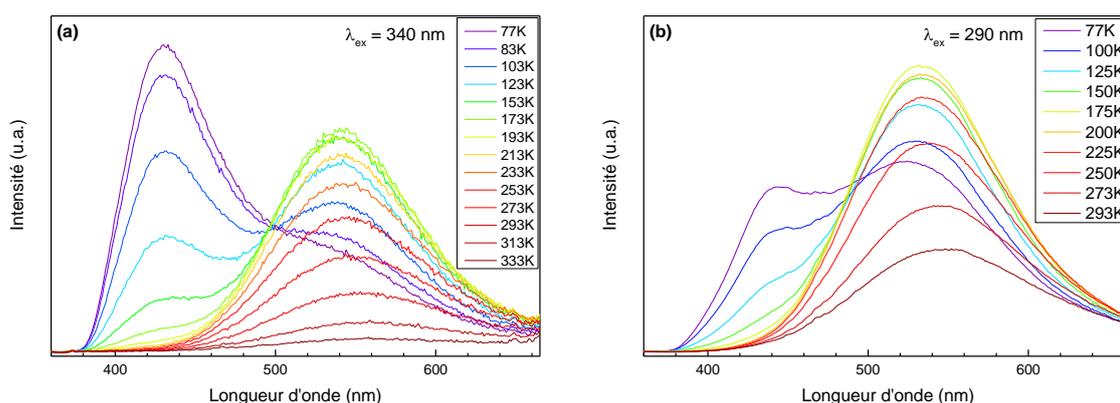


Figure 2-22 : (a) Spectres d'émission en température d'un PU (PPG1200/BD à 75/25) dopé par le cluster C-BnOH. (b) Spectres d'émission en température d'un double réseau EA ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$).

Les spectres d'émission en température du double réseau dopé montrent une évolution par rapport au réseau simple dopé. En effet, la luminescence du double réseau ressemble davantage à celle du cluster en poudre (Figure 2-8) que celle du réseau simple. La bande LE à 20°C ne se décale pas entre le double réseau et le réseau simple et reste centrée autour de 550 nm. La bande HE apparaît environ à la même température dans les deux échantillons mais son intensité est plus faible relativement à la bande LE pour le double réseau. Cette modification du comportement de la bande HE est surprenante. Elle doit être liée à un effet de matrice qui contraint la conformation du cluster de façon similaire au cluster cristallin. Les propriétés photo-physiques du double réseau montrent donc que le cluster n'a pas été dégradé par la formation du second réseau.

2.1.7.4. Tests de tractions

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine de traction standard Instron (modèle 5565) avec une cellule de force de 100 N. L'incertitude relative de cette cellule est de 0,1% sur la gamme 0 à 100 N. L'éprouvette de traction est maintenue par deux mors pneumatiques qui permettent de régler la pression en évitant de laisser glisser l'échantillon ou de l'endommager (Figure 2-23). Les propriétés mécaniques de nos polymères ont été testées sous traction uniaxiale. Les éprouvettes en forme d'haltères sont obtenues en découpant les rubans à l'emporte-pièce. Les dimensions de la barre centrale sont égales à 16 mm en longueur (L_0), 4,2 mm en largeur (l) et varient entre 0,7 et 1,8 mm en épaisseur (h) selon le ruban initial. La vitesse de traction est fixée à 30 mm/min. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

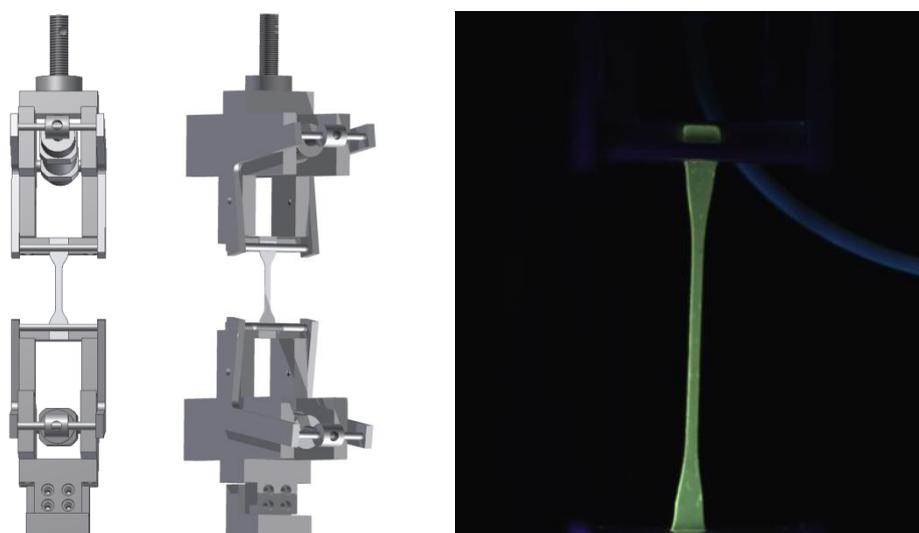


Figure 2-23 : Représentation des pinces pneumatiques pour les tests mécaniques^[14] (à gauche). Photo d'un échantillon sous UV en cours de traction (à droite). Une lampe UV (6W, 365 nm) est maintenue à une distance fixe de l'éprouvette.

Dans la mesure où le signal de luminescence doit être mesuré simultanément à l'extension de l'éprouvette, il n'est pas possible d'utiliser un extensomètre vidéo. L'allongement est donc mesuré par le déplacement des mors. La force (F) et l'allongement ($\lambda=L/L_0$) sont mesurés tout au long de l'expérience jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La contrainte nominale σ_N est définie comme la force de traction par unité d'aire initiale. Des échantillons dopés par le cluster C-BnOH sont testés ainsi que des non dopés pour comparaison. Le comportement de ces matériaux étant fortement non linéaire même aux petites déformations, les modules d'Young ne sont pas calculés.

Les courbes de tractions obtenues pour différents échantillons sont données en figure 2-24. Le premier constat est que l'utilisation de doubles réseaux renforce le réseau PU simple. En effet, tous les doubles réseaux présentent des allongements et des contraintes à la rupture largement supérieurs à ceux du réseau PU simple. Les réseaux PU simples dopés et non dopés sont très similaires. Les allongements maximaux sont égaux à 3,2 pour le dopé et de 3,5 pour le non dopé. De même, les contraintes nominales à la rupture sont de 0,95 MPa pour le dopé et de 0,92 MPa pour le non dopé. Les allongements maximaux pour les réseaux dopés sont plus importants que ceux des réseaux non dopés

mais leurs contraintes à la rupture sont plus faibles. Ceci montre que la réticulation par le cluster ne donne pas un comportement identique à celle par le pentaérythritol propoxylate. Les points de réticulation formés par le cluster sont peut-être plus fragiles que les autres liaisons du réseau à cause des liaisons Cu-I plus faibles que les liaisons covalentes du polymère et assurant la cohésion du cœur du cluster. La présence de ces « points faibles » donne donc un comportement mou du matériau par rapport au comportement dur des réseaux doubles non dopés. En effet, la contrainte nominale à fort allongement présente une diminution pour les réseaux dopés témoignant d'un affaiblissement du matériau (« *strain softening* ») et une forte augmentation pour les réseaux non dopés caractéristique d'un renforcement du matériau (« *strain hardening* »). Dans le cas du double réseau en polyacrylate de méthyle non dopé, la charge a atteint la valeur limite de sécurité ce qui a bloqué l'essai. Cet échantillon doit donc présenter un allongement et une contrainte à la rupture supérieurs à ce que donne cette mesure. Il est intéressant de remarquer que dans le cas de l'échantillon dopé possédant un double réseau en polyacrylate de butyle, un plateau de contrainte apparaît aux grands allongements, juste avant la rupture (* sur la figure 2-24a). Ceci est une signature d'un phénomène appelé « *necking* » qui correspond à la formation et la croissance de zones étroites dans l'échantillon lors de son allongement. [28,29] Ce phénomène est attribué à un mécanisme de rupture de liaisons internes, des chaînes du premier réseau se cassent car celles-ci sont précontraintes par le gonflement créé par le second réseau. [28]

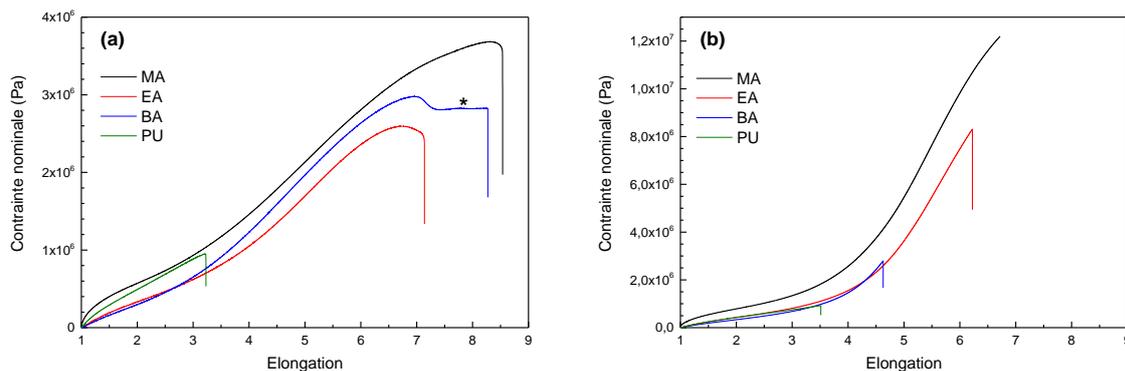


Figure 2-24 : Courbes contrainte/allongement pour des échantillons dopés par le cluster (a) et non dopés (b). Le double réseau en polyacrylate de méthyle est représenté en noir, celui en polyacrylate d'éthyle en rouge, celui en polyacrylate de butyle en bleu et le réseau simple en PU est en vert.

Simultanément à la mesure de la charge en fonction de l'allongement de l'éprouvette, l'émission des échantillons a été enregistrée par une caméra (Sentech, modèle STC-MCS241U3V) munie d'un objectif 30 mm. L'échantillon est sous l'éclairage d'une lampe UV (6W) émettant à 365 nm qui se situe à une distance fixe d'environ 15 à 20 cm. La luminosité de l'image est ajustée par le gain réglable de la caméra. Les vidéos obtenues sont traitées avec le logiciel ImageJ. [30] Une section transverse de la partie centrale de l'haltère est sélectionnée (Figure 2-25) puis la somme des intensités de chaque pixel divisée par le nombre de pixels de cette zone est calculée. Ceci donne l'intensité de l'émission de la section de l'échantillon. Cette intensité est normalisée par l'intensité initiale et tracée en rouge sur la figure 2-26 pour chaque échantillon. Afin de prendre en compte la déformation de l'éprouvette, la surface de l'échantillon dans la section transverse est mesurée pour chaque image de la vidéo. L'intensité mesurée pour l'image est alors divisée par cette surface puis normalisée. Le résultat obtenu est tracé en bleu sur la figure 2-26 pour chaque échantillon.

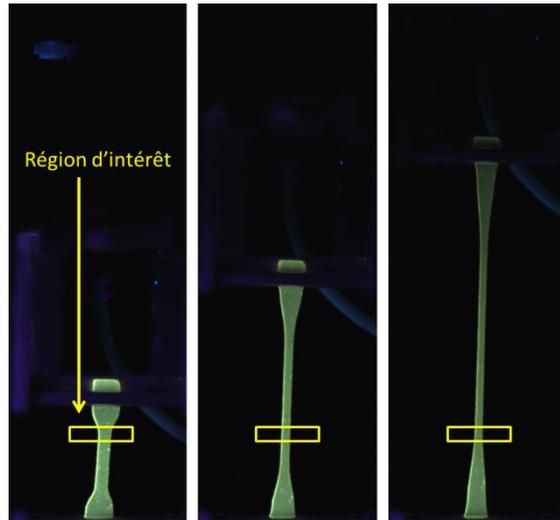


Figure 2-25 : Photos d'un échantillon en traction à différents allongements. La région d'intérêt (cadre jaune) est sélectionnée de telle façon qu'elle soit sur la partie centrale de l'haltère durant toute la traction.

Les mesures d'intensité lumineuse réalisées par la méthode décrite précédemment sont représentées en figure 2-26 en fonction de l'allongement et de la contrainte (courbes rouges). Ces résultats montrent que le signal diminue dans la zone considérée avec l'allongement de l'éprouvette. Cependant, si ce signal est normalisé par la surface observée (courbes bleues) alors aucune diminution d'intensité n'est observée ni en fonction de l'allongement, ni en fonction de la contrainte. L'étirement des doubles réseaux dopés par le cluster n'entraîne donc pas de modification significative de leurs intensités d'émission.

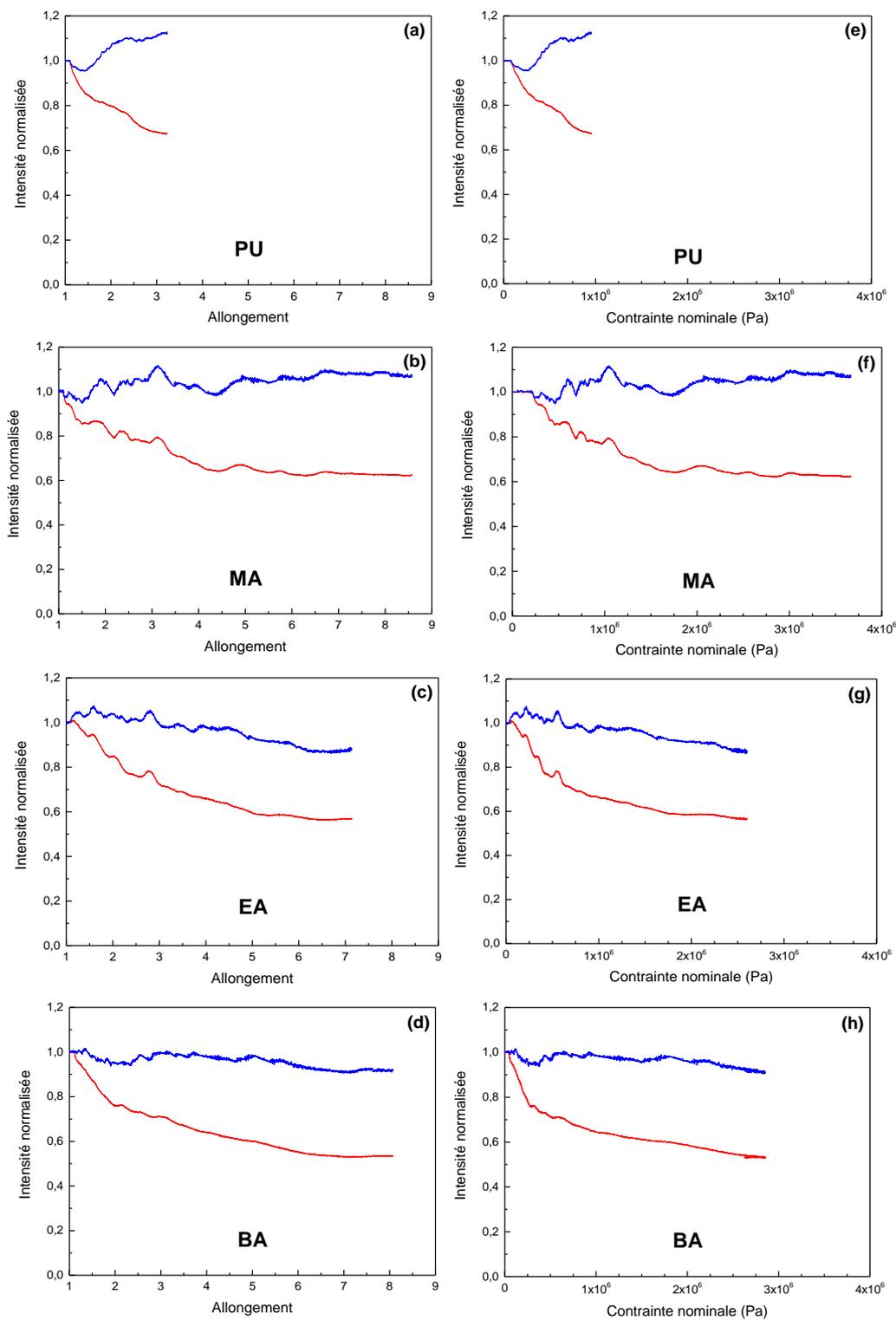


Figure 2-26 : Intensité brute normalisée (en rouge) et corrigée normalisée (en bleu) en fonction de l'allongement de l'échantillon (a,b,c,d) et de la contrainte nominale (e,f,g,h). Les réseaux simples sont des PU dont la formulation est PPG1200/BD à 75/25 (a,e). Les second réseaux sont en polyacrylate de méthyle (b,f), le polyacrylate d'éthyle (c,g) et polyacrylate de butyle (d,h).

2.1.7.5. Discussion

Le choix de la normalisation par la surface, qui ne tient pas compte de la déformation dans l'épaisseur de l'éprouvette, est justifié par le fait que les polymères dopés absorbent fortement jusqu'à 370 nm ($Abs > 0,85$) comme indiqué précédemment (Figure 2-7). Il existe donc une « épaisseur de peau » correspondant à l'épaisseur maximale dans laquelle on peut collecter la luminescence des clusters. En effet, les clusters proches de la surface de l'échantillon reçoivent davantage de photons et auront donc une intensité de luminescence plus grande que les clusters se trouvant plus profondément dans l'échantillon. La contribution de la surface à la luminescence est donc prédominante. Cette épaisseur n'a pas été mesurée quantitativement mais des observations qualitatives ont permis d'estimer comme étant inférieure à l'épaisseur de l'échantillon. La luminescence observée correspond donc à l'émission de la surface de l'échantillon. Ceci peut d'ailleurs être une première hypothèse à l'absence d'une diminution de l'intensité car le cœur du matériau n'a pas la même importance dans le signal que la surface alors que davantage de phénomènes peuvent s'y produire.

Les variations observées dans certains signaux (a, b, d, e notamment) sont dus à des inhomogénéités optiques du matériau liés notamment aux défauts de surface de l'échantillon (bulles, rugosité, ...) créés lors de sa synthèse ou de sa mise en forme. En effet, la section considérée étant fixe par rapport à l'image, ce n'est la même zone de l'éprouvette qui est observée tout au long de la vidéo. Il y a deux raisons principales au choix de ne pas déplacer la zone d'observation. La première est qu'il est techniquement difficile de suivre précisément une zone de l'éprouvette qui se déplace et la seconde est que l'éclairage UV n'est pas homogène sur l'ensemble de l'éprouvette, surtout à fort allongement où le haut de l'échantillon est moins éclairé que la base.

Des expériences utilisant un étalon interne afin de mesurer les variations d'intensité lumineuse du cluster comparativement à une référence lors de la traction de l'échantillon ont été menées. Cette technique « ratiométrique » permet de s'affranchir du nombre de clusters dans la zone mesurée et donc également de la géométrie de cette zone de mesure. Un chélate d'Europium luminescent dans le rouge a été utilisé comme étalon interne dans les doubles réseaux. Le signal de l'Europium permet donc de normaliser les effets liés à la modification de la géométrie de l'échantillon lors de son allongement et la profondeur de pénétration des UV dans le matériau. En effet, la luminescence de l'Europium n'est pas modifiée par l'application d'une force mécanique à l'échantillon car le chélate n'est pas greffé mais juste incorporé et pouvait donc servir de référence. Malheureusement, deux difficultés majeures se sont opposées à l'obtention de résultats exploitables. La première est de fabriquer un échantillon homogène en Europium. Deux méthodes ont été employées, la première consiste à mélanger le chélate d'Europium avec le bain de monomère acrylates mais ceci gêne la photo-polymérisation par la suite, la seconde est de gonfler un double réseau dans du toluène contenant le chélate d'Europium mais l'émission rouge du matériau n'est ensuite pas homogène. La deuxième difficulté est de discriminer correctement et quantitativement le signal vert du cluster du signal rouge de l'Europium. Les canaux vert et rouge des vidéos enregistrées ont été utilisés mais ne permettent pas de séparer complètement les deux signaux. Une meilleure configuration aurait été l'utilisation simultanée de deux caméras équipées chacune d'un filtre pour sélectionner le signal souhaité.

Les raisons de l'absence d'effet de la traction du polymère sur la luminescence du cluster sont multiples. Premièrement, bien que l'allongement maximal ait été multiplié par 3 et la contrainte à la rupture par 4, la force nécessaire à une modification structurale du cluster n'est peut-être pas atteinte. En effet, aucun calcul ou expérience n'ont à ce jour été menés qui permettraient d'estimer la force nécessaire à la déformation du cœur du cluster par une traction des ligands. Il est également possible

que cette force soit si grande que les liaisons autour du cluster casseraient avant que celui-ci ne subisse une modification de sa structure. Un second problème pourrait subvenir de l'orientation des clusters dans la matrice car pour subir pleinement l'effet de la traction, il est nécessaire que les liaisons sollicitées soient orientées dans le même axe que la force appliquée et que ces liaisons correspondent bien à l'endroit qui doit subir la force pour qu'une modification structurale du cluster se produise. En effet, Robb et *al.* ont montré que des polymères contenant des spiropyranes substitués en position 8 ou 9 ne changent pas de couleur lors de la traction de ce matériau alors que c'est le cas lorsque les molécules sont substituées en position 5. ^[31] Par ailleurs, la géométrie du cluster avec ses quatre ligands placés au sommet d'un tétraèdre n'est peut-être pas idéale pour subir des modifications par une force de traction uniaxiale. Enfin, il est également possible que trop peu de clusters subissent effectivement une force moléculaire pour qu'une modification du signal de luminescence soit observée. En effet, l'ajout de pentaérythritol propoxylate pour créer un réseau ajoute des points de réticulations qui peuvent être sollicités mécaniquement à la place du cluster et donc réduire l'efficacité de la transmission de la force moléculaire au cluster.

2.1.8. Conclusion sur les polymères mécano-chromiques

Ces travaux sont les premiers à rapporter la synthèse et la caractérisation d'un matériau élastomère incorporant des clusters cubane d'iodure de cuivre greffés de façon covalente. Les propriétés spectroscopiques du cluster initial sont peu modifiées dans la matrice dopée, avec un thermochromisme de luminescence conservé. Le greffage covalent de cluster dans un élastomère avait pour objectif un changement ou une extinction de la luminescence « en tirant » sur le matériau macroscopique. En effet, la contrainte générée macroscopiquement s'exprime sous forme de forces moléculaires à l'échelle du cluster qui pourraient lui permettre de subir une modification de sa structure et notamment de son cœur inorganique $[Cu_4I_4]$, ce qui pourrait engendrer un déplacement des niveaux électroniques Cu-Cu liants et anti-liants et donc un changement de ses propriétés photo-physiques. Les expériences ont montré qu'aucune modification de la luminescence de nos élastomères dopés n'est observée sous traction. L'utilisation de doubles réseaux afin de préétirer les élastomères et d'atteindre de plus grands allongements maximaux et de plus fortes contraintes à la rupture n'ont également pas permis d'observer de changement. Les raisons de cette absence sont multiples mais peuvent être regroupées en deux types, soit les forces moléculaires générées ne sont pas assez importantes pour déformer le cluster, soit la transmission de ces forces vers le cluster n'est pas suffisamment efficace.

2.2. Films de polymères PU photoactifs

2.2.1. Synthèse et dépôt

Comme mentionné précédemment, les premières synthèses de PU dopés ne contenant pas de réticulant autre que le cluster ne permettaient pas d'obtenir des élastomères. En effet, les polymères ainsi synthétisés n'étaient pas suffisamment réticulés et pouvaient être solubilisés dans le THF. Dans l'objectif d'obtenir un matériau fonctionnel à partir de ces polymères dans lesquels est greffé le cluster de façon covalente, ces solutions ont été déposées par spin-coating sur des substrats en verre pour obtenir des films photoactifs.

La formulation utilisée pour la fabrication de ces films est donnée dans le tableau 2-2. Le polymère obtenu est dissous dans du THF pour obtenir une solution fortement concentrée ($C \sim 200$ g/L). Le dépôt par spin-coating s'effectue à 4000 tours/min pendant 40 secondes. Le film obtenu est recuit à

80°C pendant 3 heures afin d'éliminer le THF résiduel et les contraintes créées par le cisaillement lors du dépôt. L'épaisseur de la couche obtenue mesurée au profilomètre est de 0,8 µm (Annexe D-3).

Diol court	Diol long	Diisocyanate	Cluster	Ratio molaire diol long/diol court	Ratio molaire isocyanate/alcool	Réaction
Butanediol	PPG1200	TDI	10% ^(a)	75/25	1/1	65°C pendant 15 heures

^(a) en masse par rapport à la masse totale des réactifs

Tableau 2-2 : Formulation du PU dopé utilisée pour la fabrication des films.

2.2.2. Effet de la température

Les spectres d'émission des films ont été enregistrés en fonction de la température de 20°C à 70°C. Ces spectres sont très semblables à ceux obtenus pour un PU dopé par le cluster (Figure 2-8) avec une bande centrée autour de 550 nm et dont l'intensité varie de la même façon avec la température.

L'intensité de luminescence des films obtenus diminue très rapidement lorsqu'ils sont chauffés (Figure 2-27). A 40°C, l'intensité maximale est d'environ un tiers de celle à 20°C et à 70°C la luminescence est complètement éteinte.

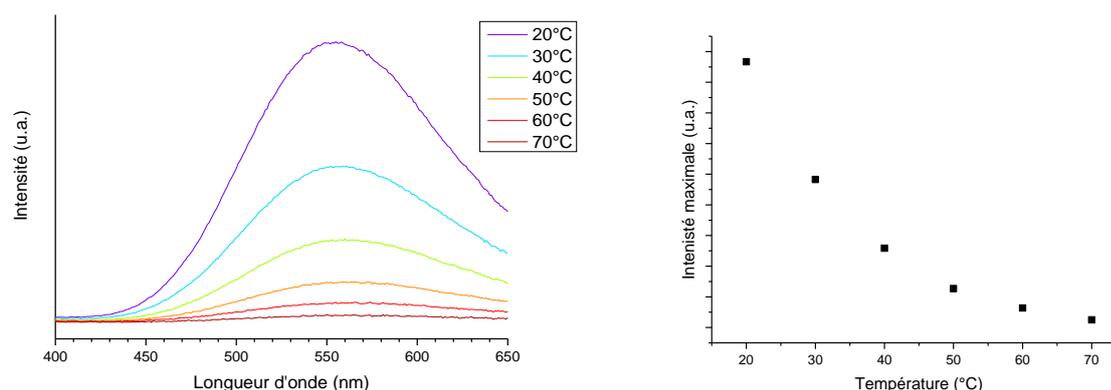


Figure 2-27 : Evolution de la bande d'émission (à gauche) et de l'intensité maximale (à droite) du film mince de PU dopé par des clusters en fonction de la température.

2.2.3. Effet des solvants

Un autre comportement marquant de ces films est leur solvatochromisme de luminescence. En effet, comme représenté sur la figure 2-28, lorsque le film est immergé dans de l'éthanol sa luminescence est immédiatement éteinte et il peut ensuite la retrouver en séchant. Une goutte d'éthanol posée sur le film éteint aussi localement la luminescence. Cet effet a été testé avec différents solvants et est observé avec tous les solvants communs sauf l'eau et les alcanes (Tableau 2-3). En effet, l'eau comme les alcanes ne sont pas des bons solvants pour les PU et ne peuvent donc pas les faire gonfler. En présence de ces solvants, le film de PU dopé reste quasiment inchangé et son émission n'a donc aucune raison d'être modifiée. Ce phénomène est également réversible, en effet un film peut subir plusieurs cycles, c'est-à-dire être plongé dans un solvant puis être séché, son émission est toujours retrouvée. Par contre, après 24 heures dans le THF ou l'acétonitrile, plus aucune luminescence n'est observée et le

film est complètement dégradé. En effet, le film n'étant pas greffé au substrat, il se dissout progressivement dans le solvant.

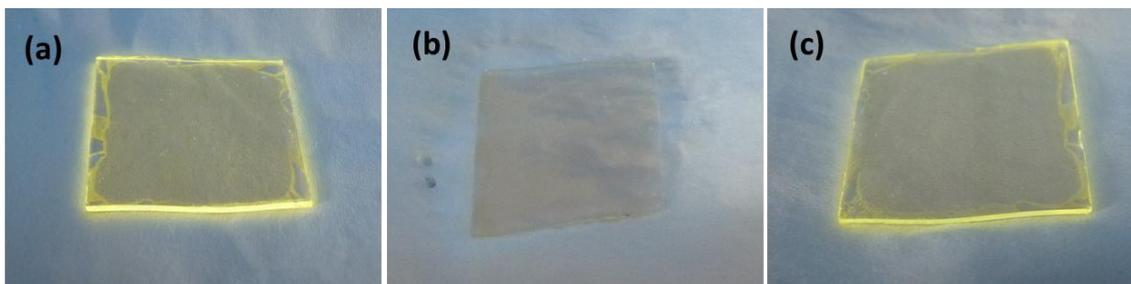


Figure 2-28 : Photos d'un film mince de PU dopé par le cluster C-BnOH après synthèse (a), après avoir été immergé dans de l'éthanol (b) puis après avoir été séché au pistolet à air (c).

Extinction de la luminescence	Pas d'extinction de la luminescence
éthanol, méthanol, THF, éther diéthylique, acétone, toluène, xylène, chloroforme, dichlorométhane, acétonitrile, acétate d'éthyle	eau, pentane, cyclohexane

Tableau 2-3 : Liste des solvants testés sur les films luminescents.

Ces films ont également été exposés à des atmosphères saturées en THF afin de vérifier s'il était également possible d'éteindre leur luminescence avec des vapeurs de solvant. Même après plusieurs heures, aucun effet visuellement notable n'a été perçu sur l'intensité de l'émission.

2.2.4. Discussion

Le comportement de ces films est très proche de celui du cluster seul et de celui des PU dopés. En effet, lorsque le cluster est chauffé, seul ou greffé dans un polymère (Figure 2-8), sa luminescence décroît avec la température à partir de -80°C pour s'éteindre vers 70°C . De même, le cluster n'est plus émissif quand il est dissout dans un solvant et un polymère dopé n'est également plus émissif lorsque celui est gonflé de solvant.

L'extinction de la luminescence des films de PU dopé est attribuée à l'augmentation des désexcitations non radiatives provoquées par une agitation thermique plus importante du cluster qui engendre davantage de collisions intermoléculaires. Il a également été observé que lorsqu'un polymère dopé, simple réseau ou double réseau, est gonflé dans un solvant sa luminescence s'éteint. Ceci est à rapprocher de l'extinction du cluster observée lorsque celui-ci est mis en solution. En effet, le cluster est extrêmement mobile en solution ce qui favorise également les collisions entre le cluster et les molécules voisines augmentant ainsi le nombre de désexcitations non radiatives. De la même façon, un cluster dans un polymère gonflé voit son environnement devenir moins rigide ce qui le rend donc plus mobile et moins émissif. L'eau et les alcanes n'étant pas des bons solvants pour les PU, ils ne gonflent pas les films et ne provoquent pas d'extinction de la luminescence.

L'avantage des films par rapport au cluster sous forme de poudre ou au polymère massif est sa meilleure tenue mécanique et sa cyclabilité. Par exemple, une fois le polymère gonflé celui-ci devient très fragile et risque de rompre sous son propre poids. De plus, il faut beaucoup de solvant pour gonfler suffisamment le polymère et voir l'extinction de la luminescence alors qu'une goutte suffit sur la couche mince. Le retour de la luminescence est également beaucoup plus rapide car il y a moins de

solvant à évaporer ce qui rend également les contraintes mécaniques moindre lors du séchage. En effet dans le cas d'un polymère massif, un séchage trop rapide engendre des fissures dans le matériau. Il faut cependant noter que la réversibilité de ces phénomènes de solvatochromisme et de thermochromisme de luminescence n'est pas parfaite. En effet, après environ une dizaine de cycles en température ou par un solvant, une couche mince présente une luminescence plus faible qu'initialement. Ce vieillissement est davantage visible dans le cas de cycles avec du solvant car la couche mince doit partiellement se dissoudre.

2.2.5. Conclusion

Le dépôt de PU dopé par du cluster sur un substrat de verre par spin-coating permet d'obtenir des films présentant du thermochromisme et du solvatochromisme de luminescence. Ces phénomènes sont d'autant plus visibles qu'il s'agit d'effets ON-OFF. Le mécanisme d'extinction est le même dans les deux cas, l'augmentation de la mobilité du cluster par la chaleur ou la présence de solvant augmente le nombre de désexcitations non radiatives ce qui éteint l'émission du matériau. Cette mise en forme en couche mince présente des avantages du point de vue de la tenue mécanique du matériau et de sa cyclabilité et donne ainsi d'intéressantes perspectives applicatives.

2.3. Conclusion du chapitre 2B

L'élaboration et la caractérisation de polyuréthanes élastomères dopés par des clusters cubanes d'iodure de cuivre liés de façon covalente à la matrice, ont été présentées dans ce chapitre. Les propriétés de luminescence du cluster sont peu modifiées une fois greffé, le thermochromisme de luminescence est notamment conservé. L'objectif de pouvoir moduler les propriétés de luminescence du polymère dopé en mettant celui-ci en traction n'a pas été atteint car la force transmise au cluster est trop faible. Une stratégie a alors été mise en place consistant à utiliser des doubles réseaux en polyacrylates afin de pré-contraindre et de renforcer les polymères dopés. De plus grands allongements et contrainte à la rupture ont ainsi pu être obtenus mais sans modification de l'émission du matériau lors de sa traction. Plusieurs facteurs rentrent en compte dans l'efficacité de la transmission des forces moléculaires comme par exemple la géométrie du cluster ou le taux de cluster greffé dans le polymère. Ces paramètres n'offrent malheureusement pas suffisamment de liberté pour pouvoir optimiser beaucoup plus le système. Cependant, des questions intéressantes subsistent encore. Par exemple, la force moléculaire nécessaire à appliquer au cluster pour le déformer reste difficile à évaluer et est-ce que la rupture des liaisons autour du cluster n'est pas favorisée empêchant tout effet sur la luminescence.

Malgré l'absence d'effet mécano-chromique des polymères dopés, le développement de polymères dopés par des clusters cubanes d'iodure de cuivre a permis la synthèse de films d'un polyuréthane thermoplastique photoactif. Ce matériau présente des propriétés de thermochromisme et de solvatochromisme de luminescence réversibles avec une dynamique importante.

2.4. Références

- (1) Crenshaw, B. R.; Weder, C. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (25), 4717–4724.
- (2) Potisek, S. L.; Davis, D. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (45), 13808–13809.
- (3) Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremar, L. D.; Van Gough, D.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martínez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. *Nature* **2009**, *459* (7243), 68–72.
- (4) Roppolo, I.; Celasco, E.; Sangermano, M.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (36), 5725–5732.
- (5) Petrović, Z. S.; Ferguson, J. *Progress in Polymer Science*. 1991, pp 695–836.
- (6) Delebecq, E.; Pascault, J. P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 80–118.
- (7) Król, P. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52* (6), 915–1015.
- (8) Lapprand, A. *Thèse* **2005**.
- (9) Sato, M. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 819–825.
- (10) Mark, J. E. *Polymer Data Handbook*; 1999.
- (11) Carothers, W. H. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39–49.
- (12) Young, R. J.; Chung, C. I. *Introduction to Polymers*, 2nd editio.; Chapman & Hall, 1991.
- (13) Ducrot, E.; Chen, Y.; Bulters, M.; Sijbesma, R. P.; Creton, C. *Science* (80-.). **2014**, *344* (6180), 186–189.
- (14) Ducrot, E. *Thèse* **2013**.
- (15) Sperling, L. H.; Mishra, V. *Polym. Adv. Technol.* **1996**, *7* (4), 197–208.
- (16) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376* (6540), 498–500.
- (17) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (10), 1617–1622.
- (18) Risbud, M. V.; Hardikar, A. A.; Bhat, S. V.; Bhonde, R. R. *J. Control. Release* **2000**, *68* (1), 23–30.
- (19) Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (14), 1155–1158.
- (20) Ronken, S.; Wirz, D.; Daniels, A. U.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Arnold, M. P. *Biomech. Model. Mechanobiol.* **2013**, *12* (2), 243–248.

- (21) Yin, H.; Akasaki, T.; Sun, T. L.; Nakajima, T.; Kurokawa, T.; Nonoyama, T.; Taira, T.; Saruwatari, Y.; Gong, J. P. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 3685–3693.
- (22) Ha, S. M.; Yuan, W.; Pei, Q.; Pelrine, R.; Stanford, S. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (7), 887–891.
- (23) Niu, X.; Stoyanov, H.; Hu, W.; Leo, R.; Brochu, P.; Pei, Q. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2013**, *51* (3), 197–206.
- (24) Gupta, N.; Srivastava, A. K. *Polym. Int.* **1994**, *35* (2), 109–118.
- (25) Dragan, E. S. *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 572–590.
- (26) Nakajima, T.; Kurokawa, T.; Ahmed, S.; Wu, W.; Gong, J. P. *Soft Matter* **2013**, *9* (6), 1955–1966.
- (27) Singh, N. K.; Lesser, A. J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48* (7), 778–789.
- (28) Na, Y. H.; Tanaka, Y.; Kawauchi, Y.; Furukawa, H.; Sumiyoshi, T.; Gong, J. P.; Osada, Y. *Macromolecules* **2006**, *39* (14), 4641–4645.
- (29) Yu, Q. M.; Tanaka, Y.; Furukawa, H.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 3852–3855.
- (30) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675.
- (31) Robb, M. J.; Kim, T. A.; Halmes, A. J.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12328–12331.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés de luminescence des clusters cubane de cuivre $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ ainsi que leur utilisation dans la réalisation de matériaux photo-actifs. Ces clusters possèdent des propriétés remarquables telles que le thermochromisme et le mécanochromisme de luminescence. Les travaux présentés dans ce manuscrit viennent compléter les études précédemment menées sur les mécanismes de ces phénomènes afin d'en améliorer la compréhension pour pouvoir éventuellement les prévoir et les contrôler, ce qui permettrait la conception rationnelle de matériaux luminescents sensibles à des stimuli externes. Une double approche a donc été menée, la première consiste en l'étude des paramètres influant sur les propriétés de luminescence des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ afin de mieux comprendre leurs mécanismes et la seconde vise l'obtention de matériaux luminescents sensibles à leur environnement.

La première partie de ce manuscrit s'intéresse donc à l'étude des paramètres pouvant modifier le comportement de la luminescence des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ afin d'envisager la synthèse rationnelle de composés aux propriétés de luminescence souhaitées. Le premier paramètre auquel nous nous sommes intéressés est la nature du ligand. L'utilisation de ligands aux structures similaires mais substitués par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs a donné la possibilité de jouer sur les niveaux d'énergie électronique de nos composés sans trop modifier leur encombrement ce qui a pu permettre l'ajustement de leurs propriétés de luminescence tout en gardant des composés avec des structures moléculaires comparables. Nos résultats montrent que l'électroattractivité des ligands ne permet pas d'ajuster de façon contrôlée la couleur de l'émission du composé à température ambiante. Cependant, ceci permet un contrôle du thermochromisme de luminescence en modulant la barrière d'énergie entre les deux bandes d'émission du composé et modifiant ainsi la température d'apparition de la bande HE. L'autre observation intéressante lors de cette étude est que des clusters possédant le même ligand peuvent avoir différentes couleurs d'émission à température ambiante en fonction de leur structure cristalline. En effet, certains clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ possèdent plusieurs polymorphes dont les propriétés de luminescence sont différentes. Notre seconde étude a donc porté sur l'influence des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques, les angles formés par les liaisons, les volumes des mailles, des clusters et des cœurs inorganiques $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ des clusters. Pour se faire, nous avons tiré parti du polymorphisme riche du composé C-SiO. En effet, cinq polymorphes stables ont été obtenus à partir de ce cluster ce qui a permis l'étude comparative de leur structure et de leurs propriétés de luminescence. Nos résultats montrent des corrélations entre certains paramètres structuraux et les positions des bandes d'émission des polymorphes. La bande HE est corrélée au volume disponible par cluster, ce qui peut être vu comme un impact de la conformation du ligand sur ses niveaux électroniques et donc sur la luminescence de la bande HE dont ils sont responsables. Les distances Cu-Cu minimales ainsi que les angles Cu-I-Cu minimaux corrélerent quant à eux avec la position de la bande LE. Ceci vient confirmer notre modèle dans lequel l'émission de la bande LE provient de l'état ^3CC qui est Cu-Cu liant et qui se stabilise donc d'autant plus que les atomes de cuivres sont proches décalant l'émission de la bande LE vers le rouge. Afin de rapprocher ces résultats du mécanisme proposé pour le mécanochromisme de luminescence dans lequel intervient le raccourcissement des liaisons Cu-Cu, des mesures EXAFS ont été effectuées à l'ESRF afin de sonder les variations des distances interatomiques au voisinage des atomes de cuivre. Ces mesures n'ont pas permis de remonter à des variations de distance Cu-Cu mais ont montré que seule une petite partie du composé est modifiée lors du broyage venant confirmer des études précédemment menées en diffraction des rayons X sur poudre. Afin de vérifier qu'aucune variation de distance Cu-Cu n'est réellement observée pour

les composés mécanochromiques avant et après broyage, des mesures EXAFS en température ont également été réalisées. En effet, des études de diffraction des rayons X sur monocristal ont déjà mesuré les variations des distances interatomiques avec la température et ont donc pu servir de référence par rapport aux données EXAFS. Ceci a permis de montrer que l'augmentation de l'agitation thermique ne permet pas de remonter à des variations précises des distances interatomiques. Dans notre cas, les variations des distances Cu-Cu sont donc toujours masquées par le bruit.

La seconde partie de ce manuscrit traite de la fonctionnalisation des clusters afin de leur apporter de nouvelles propriétés ainsi que de réaliser de nouveaux matériaux photo-actifs sensibles à leur environnement. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'apport de propriétés cristal liquide aux clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$. En effet, la création d'une nouvelle phase du cluster possédant une organisation différente d'une structure cristalline permet d'espérer l'obtention de comportements différents des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ classiques. La fonctionnalisation des ligands par des chaînes alkyles n'a pas suffi à créer une mésophase du composé, pour cela des groupements cyanobiphényles connus pour être des promoteurs mésogéniques ont été greffés aux ligands. Le métallomésogène CUB-CBP ainsi obtenu possède une émission duale avec une bande d'émission provenant des groupements cyanobiphényles et la bande d'émission du cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster. Un transfert d'énergie de type FRET a alors été mis en évidence entre le groupement cyanobiphényle du ligand et le cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ du cluster. Ce système s'est également avéré posséder des propriétés d'auto-organisation permettant l'apparition d'un mécanochromisme de luminescence spontanément réversible à température ambiante. Une autre stratégie a été utilisée pour l'obtention de cristaux liquides comportant des clusters. Celle-ci consiste à incorporer directement des clusters dans une matrice cristal liquide organique. L'avantage de cette technique est la modularité du matériau obtenu puisqu'il est aisé de jouer sur la nature de la matrice, du cluster ainsi que sur la concentration de ce dernier. Le premier cluster utilisé est le CUB-CBP qui montre une très bonne solubilité dans les matrices 5CB et 6OCB. Les mélanges obtenus montrent des propriétés de luminescence similaires au cluster pur mais des différences dans l'intensité relative de ces bandes d'émission en fonction de la phase de laquelle se trouve le mélange. En effet, le mélange devient fortement émissif dans la phase cristal liquide. Des mélanges ont également été effectués à partir du cluster CUB-C12 qui ne possède pas de mésophase mais qui est plus aisé à synthétiser afin d'obtenir facilement un composé combinant les propriétés du cluster et celle du cristal liquide. Le cluster CUB-C12 s'est révélé être insoluble dans les matrices testées, formant des agrégats en phase solide. Ces agrégats ayant une taille de quelques dizaines de microns et étant dispersés de façon homogène à travers les matrices, les mélanges ont tout de même été caractérisés. A cause de son faible rendement quantique, l'émission du cluster n'est pas visible à température ambiante se retrouvant dominée par celle de la matrice. Cependant un comportement surprenant a été observé à basse température. En effet, la bande d'émission du cluster apparaît et se structure de façon similaire à celle du cluster CUB-CBP à basse température alors que le composé CUB-C12 pur ne présente pas ce comportement. Cet effet n'est pas entièrement compris mais semble lié à un effet de matrice. Ainsi des clusters à bas point de fusion et des métallomésogènes à base de clusters cubanes d'iodure de cuivre ont pu être obtenus et caractérisés. Le mélange de ces composés dans des cristaux liquides organiques donne également de nouvelles propriétés de luminescence.

Des polymères contenant des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ greffés ont également été réalisés et caractérisés. Le but de ces matériaux est de pouvoir venir appliquer une force moléculaire aux clusters en mettant en traction le polymère et ainsi déformer le cœur inorganique $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ et modifier ses propriétés de luminescence. Le choix de la matrice polymère s'est porté sur les polyuréthanes car ils sont connus pour pouvoir former des élastomères et offrent la possibilité de greffer le cluster C-BnOH. La solubilité peu élevée du cluster dans le mélange réactionnel lors de la synthèse des composites a

conduit à l'ajout d'agent réticulant afin d'obtenir des réseaux. Ces réseaux ont montré que les propriétés de luminescence du cluster y étaient peu modifiées, le thermochromisme étant notamment conservé. Cependant, la traction de ce matériau n'a pas entraîné de modification de son émission. Les allongements et les contraintes à la rupture faibles ont été identifiés comme un facteur limitant dans la transmission de la contrainte vers le cluster. Ainsi, une stratégie employant des doubles réseaux en polyacrylates a été mise en place afin de pré-contraindre les réseaux en polyuréthanes mais également de renforcer le matériau final, lui permettant d'atteindre des allongements et des contraintes à la rupture élevés. Même si cette approche n'a pas permis d'obtenir une modification de l'émission des composites, ces matériaux révèlent tout de même un potentiel applicatif intéressant. En effet, des films luminescents à base de polyuréthanes dopés par des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ ont été réalisés. Ces films présentent du thermochromisme et du solvatochromisme de luminescence réversibles extrêmement visibles puisque ces matériaux peuvent passer d'un état émissif à un état non émissif lorsqu'ils sont en présence de solvant ou lorsqu'ils sont chauffés.

Ainsi, ce travail de thèse a permis de valider le mécanisme de la luminescence des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ en apportant de nouvelles informations, notamment sur le rôle de la nature des ligands, et également de concevoir de nouveaux matériaux photo-actifs en fonctionnalisant les clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ pour les intégrer à des cristaux liquides et des polymères. L'objectif d'obtenir des polymères présentant du mécano-chromisme de luminescence n'a pas été atteint mais a mis en lumière de nouvelles questions fondamentales sur les propriétés des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$. En effet, de nouvelles études théoriques et expérimentales, comme des mesures de forces au microscope à force atomique, pourraient être menées afin de mieux comprendre la dynamique moléculaire du cluster. Déterminer les forces nécessaires à la déformation des clusters, l'impact de la géométrie des clusters sur la transmission des forces moléculaires ainsi que l'effet de ces forces sur la structure moléculaire et électronique des clusters à l'état fondamental et à l'état excité est un enjeu pour le développement de matériaux photo-actifs basés sur les clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$. En effet, une meilleure compréhension de ces phénomènes permettrait de mieux comprendre le comportement des clusters $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ mais également de mettre en œuvre des stratégies adéquates pour réaliser de nouveaux matériaux mécano-chromiques.

ANNEXES

Annexe A : Partie A Chapitre 1

A.1. Influence de la nature des ligands

Cluster	C-CF ₃	C-Ph ₃	C-Ph ₃	C-CH ₃	C-OCH ₃
Formule chimique	C ₈₄ H ₄₈ Cu ₄ F ₃₆ I ₄ P ₄	C ₇₂ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄	C ₇₂ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄	C ₈₄ H ₈₄ Cu ₄ I ₄ P ₄	C ₈₄ H ₈₄ Cu ₄ I ₄ O ₁₂ P _{4,3} (C ₆ H ₁₂)
Masse molaire, g/mol	2626.86	1810.84	1810.84	1979.15	2423.61
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Cubique	Trigonal	Cubique
Groupe d'espace	P -1	P 2 ₁ /c	I -4 3 d	R -3	P a -3
a, Å	13.4128(2)	13.441(1)	29.8406(2)	16.7475(5)	27.3274(6)
b, Å	16.3300(3)	26.557(1)	29.8406(2)	16.7475(5)	27.3274(6)
c, Å	24.0606(4)	21.810(1)	29.8406(2)	52.5415(15)	27.3274(6)
α, deg	100.1480(10)	90.00	90	90	90
β, deg	95.4670(10)	118.357(2)	90	90	90
γ, deg	114.2010(10)	90.00	90	120	90
V, Å ³	4648.58(14)	6851.0(7)	26571.9(5)	12762.4(8)	20407.7(13)
Z	2	4	16	6	8
ρ _{calc} , g/cm ³	1.877	1.756	1.811	1.545	1.578
μ, cm ⁻¹	2.415	3.161	3.260	2.553	2.153
Réflexions collectées	53652	86622	386390	35564	225623
Réflexions indépendantes	21043	19963	5111	6501	7911
R _{int}	0.043	0.0625	0.0699	0.0509	0.0724
Réflexions I > 2σ(I)	16121	14058	4758	5368	6003
Paramètres	1207	757	254	293	383
GoF	1.063	1.042	1.018	1.056	1.043

Tableau A-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des structures des clusters C-CF₃, C-Ph₃ monoclinique, C-Ph₃ cubique, C-CH₃ et C-OCH₃ à 150K.

A.2. Etude du polymorphisme du cluster [Cu₄I₄(PPh₂(CH₂)₂(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂(CH₂)₂PPh₂)₂] (C-SiO)

Polymorphe	C-SiO(1)	C-SiO(2)	C-SiO(3)	C-SiO(4)	C-SiO(5)
Formule chimique	C ₃₂ H ₄₀ Cu ₂ I ₂ OP ₂ Si ₂	C ₆₄ H ₈₀ Cu ₄ I ₄ O ₂ P ₄ Si ₄	C ₆₄ H ₈₀ Cu ₄ I ₄ O ₂ P ₄ Si ₄	C ₆₄ H ₈₀ Cu ₄ I ₄ O ₂ P ₄ Si ₄ .2(C ₇ H ₈)	2(C ₆₄ H ₈₀ Cu ₄ I ₄ O ₂ P ₄ Si ₄).CHCl ₃
Masse molaire, g/mol	939,64	1879,28	1879,28	2063,54	1998,65
Système cristallin	Orthorhombique	Trigonal	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	C 2 2 2 ₁	R 3 c	C 2/c	P 2 ₁ /c	P-1
a, Å	12,0586(8)	41,8956(10)	23,9863(10)	29,2218(7)	13,842(1)
b, Å	24,0133(17)	41,8956(10)	12,1935(6)	11,8161(3)	21,994(1)
c, Å	25,9102(14)	26,3841(11)	25,5580(8)	24,6763(6)	27,547(1)
α, deg	90	90	90	90	68,732(1)
β, deg	90	90	102,937(2)	92,056(1)	88,849(1)
γ, deg	90	120	90	90	89,974(1)
V, Å ³	7502,7(8)	40106(3)	7285,4(5)	8514,9(4)	7813,5(7)
Z	8	18	4	4	4
ρ _{calc} , g/cm ³	1,664	1,401	1,713	1,610	1,699
μ, cm ⁻¹	2,952	2,485	3,040	2,609	2,939
Réflexions collectées	81622	119350	14498	54789	97626
Réflexions indépendantes	10950	26222	7304	17402	44667
R _{int}	0,0508	0,0415	0,0478	0,0387	0,0482
Réflexions I > 2σ(I)	9902	21037	5697	15288	35972
Paramètres	469	728	374	875	1529
GoF	1,092	1,056	0,963	1,036	1,038

Tableau A-2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des structures des clusters C-SiO.

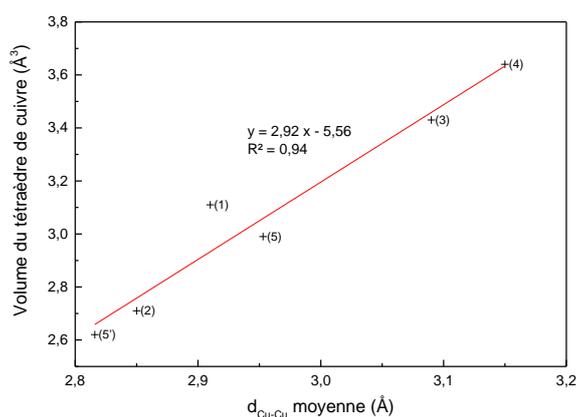


Figure A-1 : Volume du tétraèdre de cuivre (Cu₄) en fonction de la distance moyenne Cu-Cu dans le cœur inorganique [Cu₄I₄] du cluster pour les polymorphes C-SiO(1) à C-SiO(5). (5') correspond au second motif du polymorphe C-SiO(5).

A.3. Mesures EXAFS

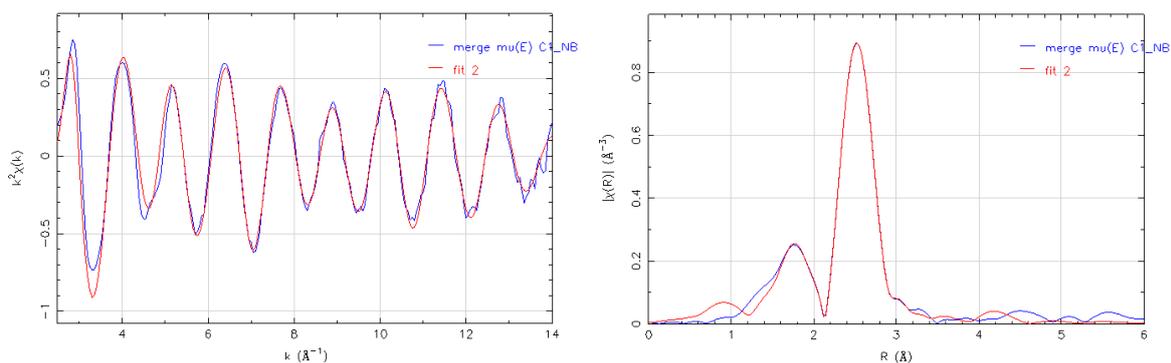


Figure A-2 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-allyle non broyé et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

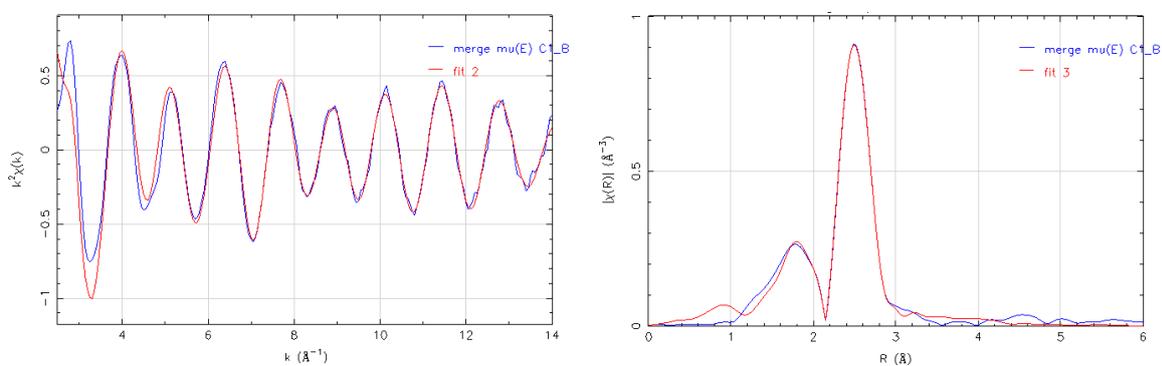


Figure A-3 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-allyle broyé et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

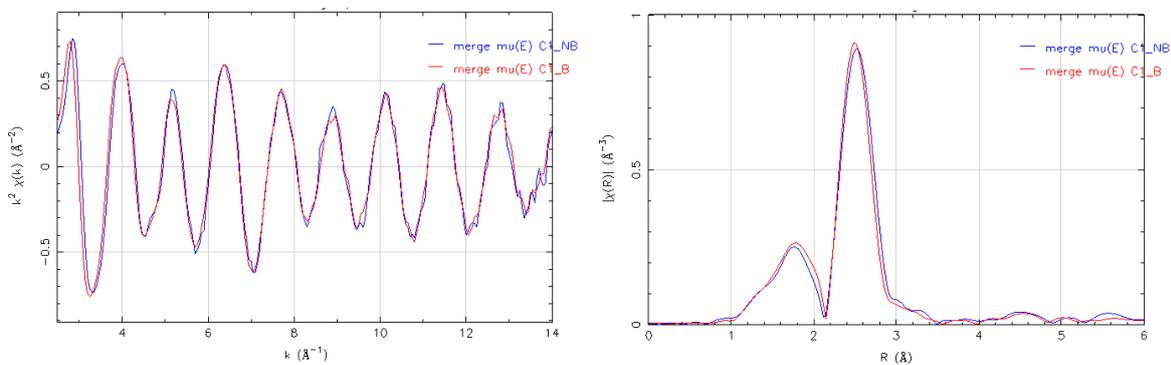


Figure A-4 : Comparaison entre les signaux EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-allyle broyé (en rouge) et non broyé (en bleu) (à gauche) et entre les FDR correspondantes (à droite).

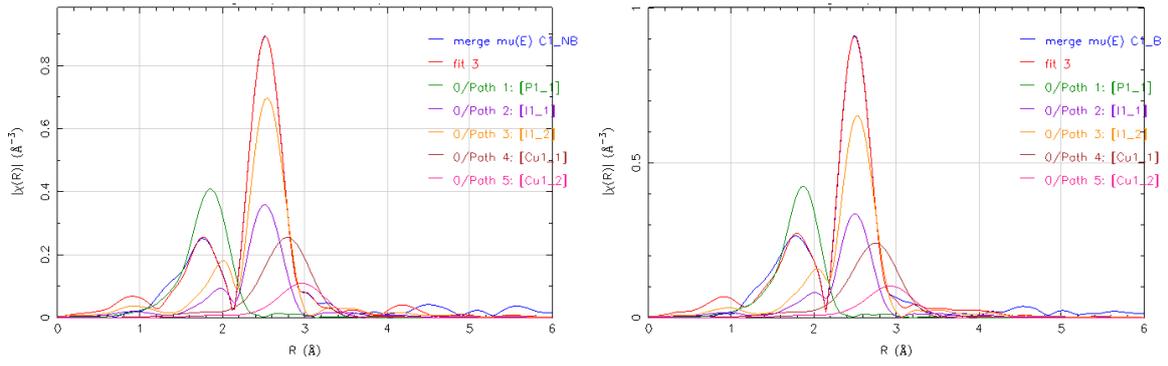


Figure A-5 : FDR, ajustement et contribution des chemins de diffusion Cu-Cu, Cu-I et Cu-P des échantillons non broyé (à gauche) et broyé (à droite) du cluster C-allyle.

	ΔR_P	ΔR_I	ΔR_{Cu}	σ_P	σ_I	σ_{Cu}	facteur R
Non Broyé	-0,005931 $\pm 0,004401$	0,003461 $\pm 0,004154$	0,034305 $\pm 0,022438$	0,002635 $\pm 0,001490$	0,007226 $\pm 0,000515$	0,010948 $\pm 0,005696$	0,001116526
Broyé	-0,002524 $\pm 0,004399$	-0,0017590 $\pm 0,003601$	-0,002582 $\pm 0,030337$	0,002094 $\pm 0,001217$	0,006443 $\pm 0,000710$	0,013176 $\pm 0,005327$	0,001921776

Tableau A-3 : Résultats de l'ajustement des paramètres EXAFS pour le cluster C-allyle.

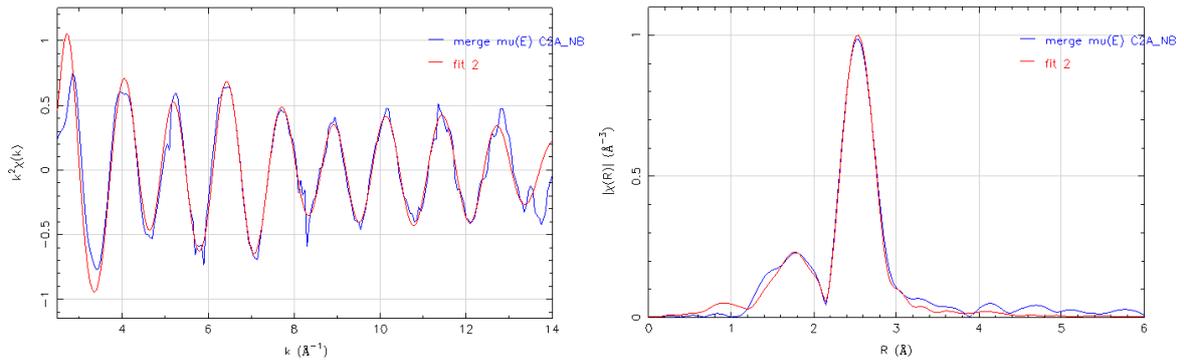


Figure A-6 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-OEt non broyé et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

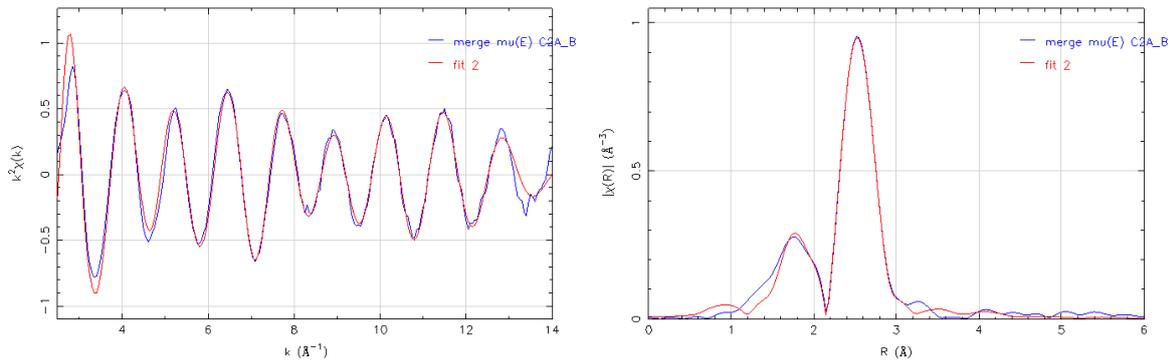


Figure A-7 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-OEt broyé et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

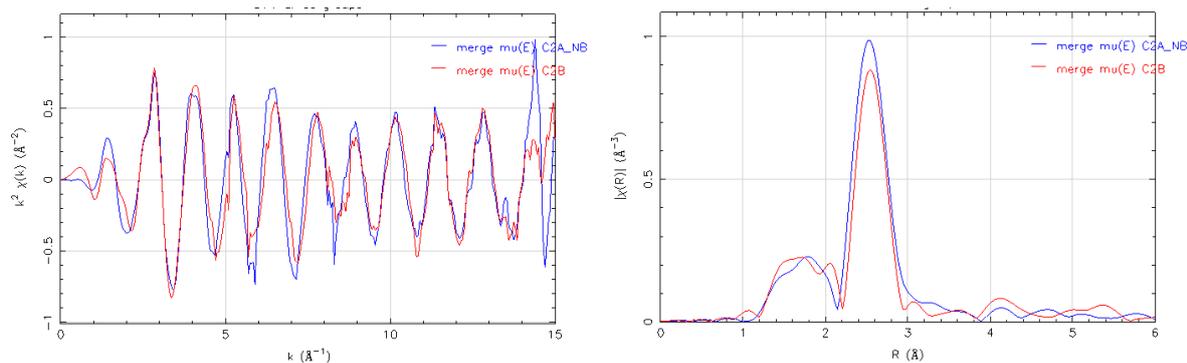


Figure A-8 : Comparaison entre les signaux EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-OEt non broyé (en bleu) et broyé (en rouge) (à gauche) et entre les FDR correspondantes (à droite).

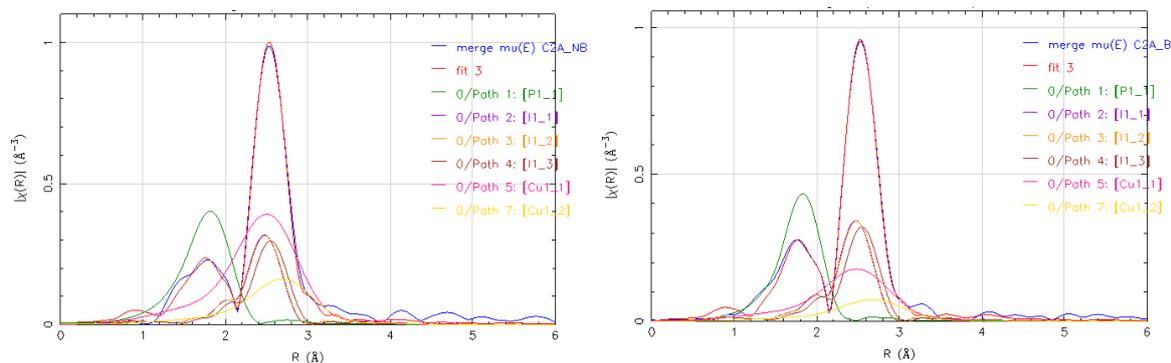


Figure A-9 : FDR, ajustement et contribution des chemins de diffusion Cu-Cu, Cu-I et Cu-P des échantillons non broyé (à gauche) et broyé (à droite) du cluster C-OEt.

	ΔR_P	ΔR_I	ΔR_{Cu}	σ_P	σ_I	σ_{Cu}	facteur R
Non Broyé	0,021864 $\pm 0,014112$	-0,005447 $\pm 0,005238$	-0,092453 $\pm 0,022628$	0,009593 $\pm 0,004920$	0,002976 $\pm 0,001808$	0,032262 $\pm 0,009287$	0,002107248
Broyé	-0,020854 $\pm 0,005966$	-0,016718 $\pm 0,009773$	-0,066692 $\pm 0,063334$	0,000006 $\pm 0,001530$	0,006075 $\pm 0,001541$	0,004184 $\pm 0,008210$	0,002280022

Tableau A-4 : Résultats de l'ajustement des paramètres EXAFS pour le cluster C-OEt.

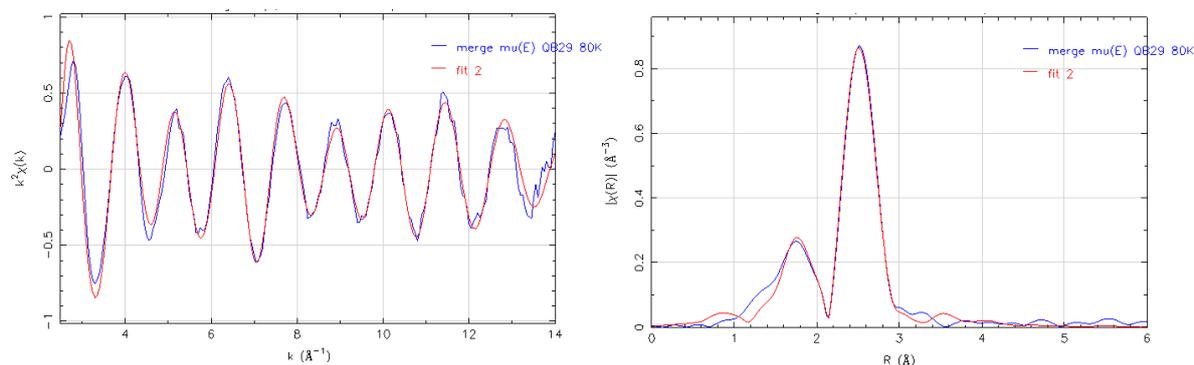


Figure A-10 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-propyle et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

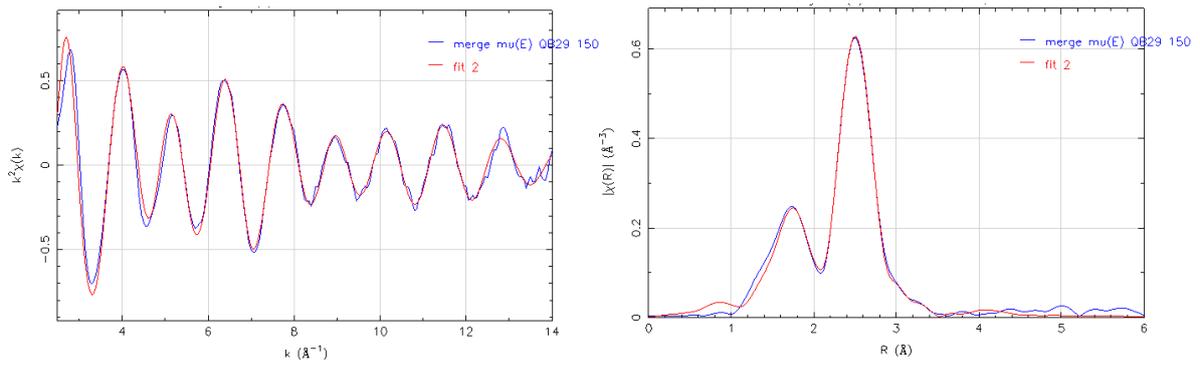


Figure A-11 : Signal EXAFS obtenu à 150K pour le cluster C-propyle et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

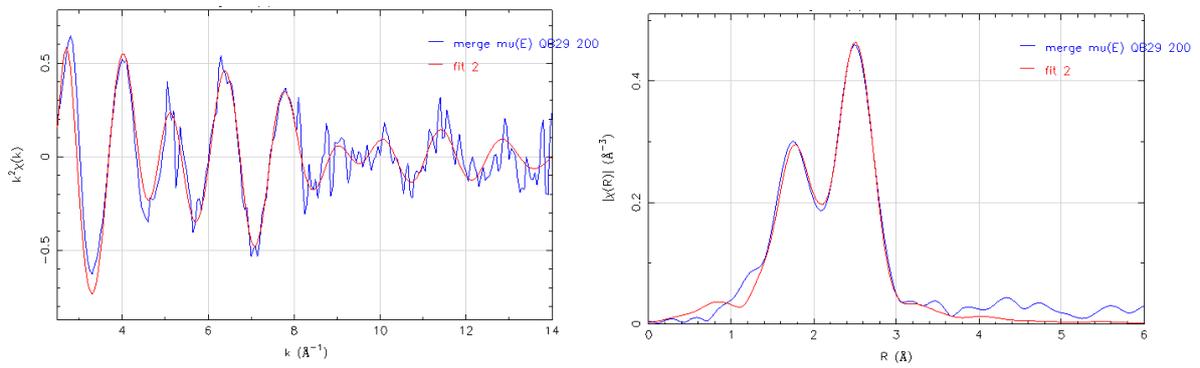


Figure A-12 : Signal EXAFS obtenu à 200K pour le cluster C-propyle et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

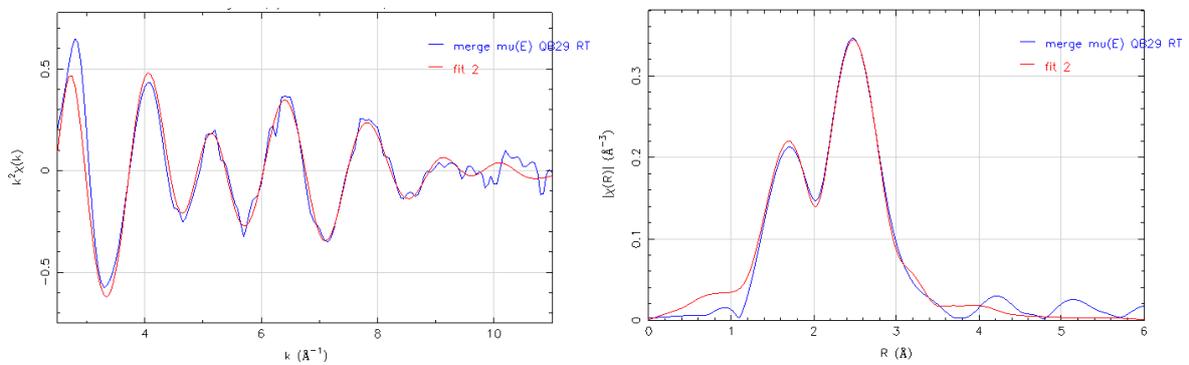


Figure A-13 : Signal EXAFS obtenu à température ambiante pour le cluster C-propyle et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

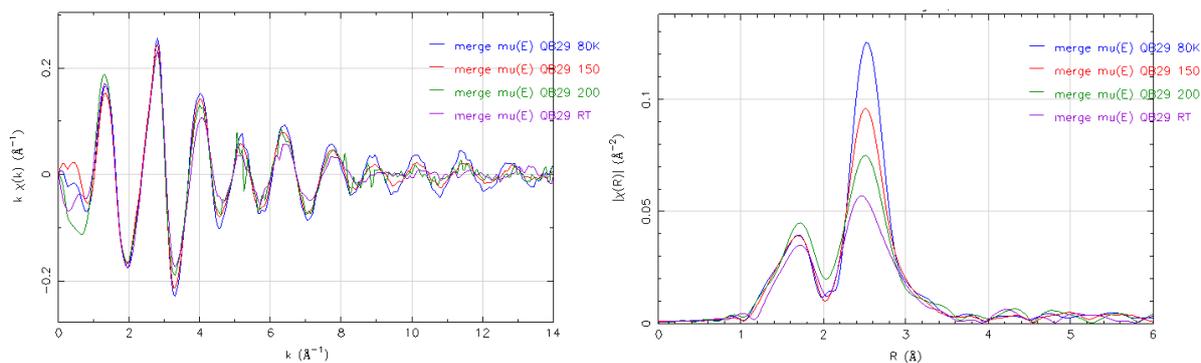


Figure A-14 : Comparaison entre les signaux EXAFS obtenu à 80K (en bleu), 150K (en rouge), 200K (en vert) et température ambiante (en violet) pour le cluster C-propyle (à gauche) et entre les FDR correspondantes (à droite).

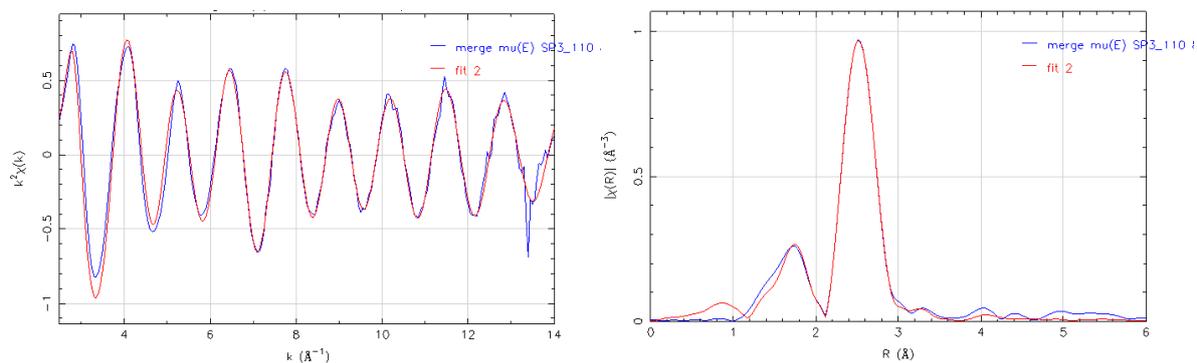


Figure A-15 : Signal EXAFS obtenu à 80K pour le cluster C-propyle et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

	ΔR_P	ΔR_I	ΔR_{Cu}	σ_P	σ_I	σ_{Cu}	facteur R
80K	0,000315 $\pm 0,015975$	-0,036062 $\pm 0,008485$	-0,362425 $\pm 0,021266$	0,003043 $\pm 0,006033$	0,006949 $\pm 0,002148$	0,016579 $\pm 0,007077$	0,002238252
150K	-0,013831 $\pm 0,006445$	-0,027909 $\pm 0,033619$	-0,211996 $\pm 0,004065$	0,004939 $\pm 0,002081$	0,019933 $\pm 0,010808$	0,002041 $\pm 0,005416$	0,002188031
200K	-0,010683 $\pm 0,004731$	-0,048112 $\pm 0,004317$	-0,080130 $\pm 0,023615$	0,005225 $\pm 0,001730$	0,008771 $\pm 0,001366$	0,054750 $\pm 0,016932$	0,003714064
TA*	-0,011226 $\pm 0,007229$	-0,049561 $\pm 0,011475$	0,339561 $\pm 0,039314$	0,006433 $\pm 0,003356$	0,012575 $\pm 0,003373$	0,049991 $\pm 0,038386$	0,001772402

* Température ambiante

Tableau A-5 : Résultats de l'ajustement des paramètres EXAFS pour le cluster C5.

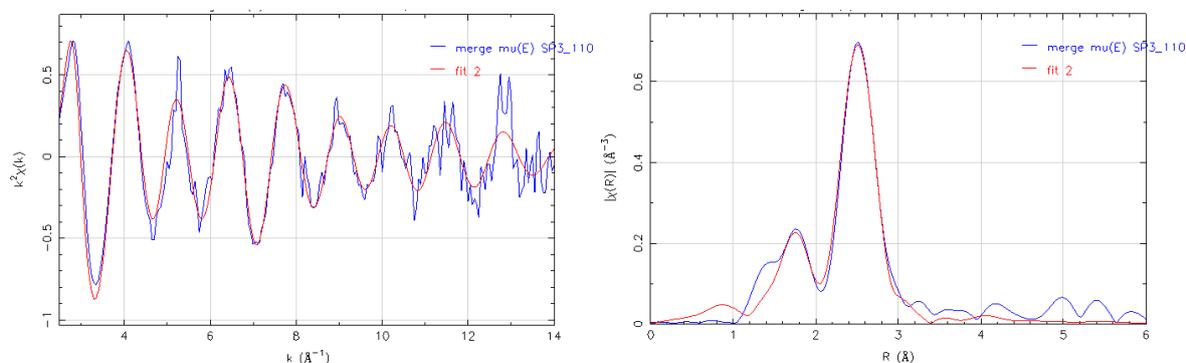


Figure A-16 : Signal EXAFS obtenu à 150K pour le cluster C-BnOH et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

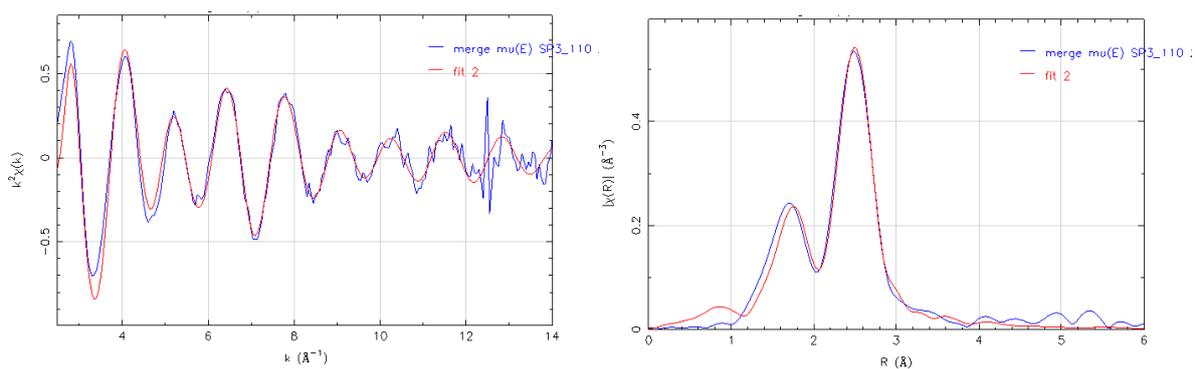


Figure A-17 : Signal EXAFS obtenu à 200K pour le cluster C-BnOH et son ajustement (à gauche) ainsi que la FDR correspondante et son ajustement (à droite).

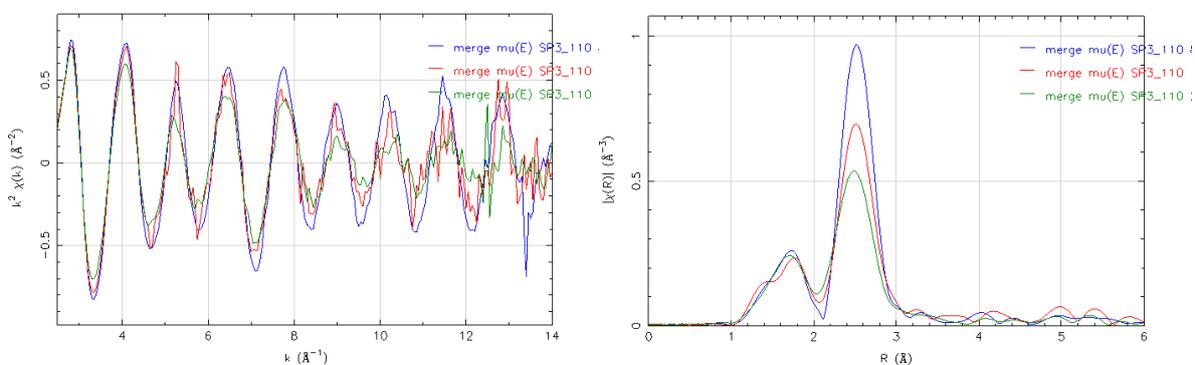


Figure A-18 : Comparaison entre les signaux EXAFS obtenu à 80K (en bleu), 150K (en rouge) et 200K (en vert) pour le cluster C-BnOH (à gauche) et entre les FDR correspondantes (à droite).

	ΔR_p	ΔR_I	ΔR_{Cu}	σ_p	σ_I	σ_{Cu}	facteur R
80K	0,0021540 $\pm 0,0048760$	-0,0321640 $\pm 0,0045190$	-0,4508650 $\pm 0,0247470$	0,0032280 $\pm 0,0021240$	0,0068690 $\pm 0,0008180$	-0,0032690 $\pm 0,0076020$	0,000936976
150K	0,0076250 $\pm 0,0058150$	-0,0275970 $\pm 0,0049880$	0,3495400 $\pm 0,0538200$	0,0035860 $\pm 0,0020280$	0,0086560 $\pm 0,0008510$	0,0184670 $\pm 0,0349110$	0,003330327
200K	0,0111170 $\pm 0,0080170$	-0,0360100 $\pm 0,0144370$	0,0070960 $\pm 0,0540140$	0,0058250 $\pm 0,0027760$	0,0103000 $\pm 0,0023800$	0,0019240 $\pm 0,0073750$	0,004327019

Table A-1 : Résultats de l'ajustement des paramètres EXAFS pour le cluster C-BnOH.

Annexe B : Partie A Chapitre 2

B.1. Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (C-PPh₃)

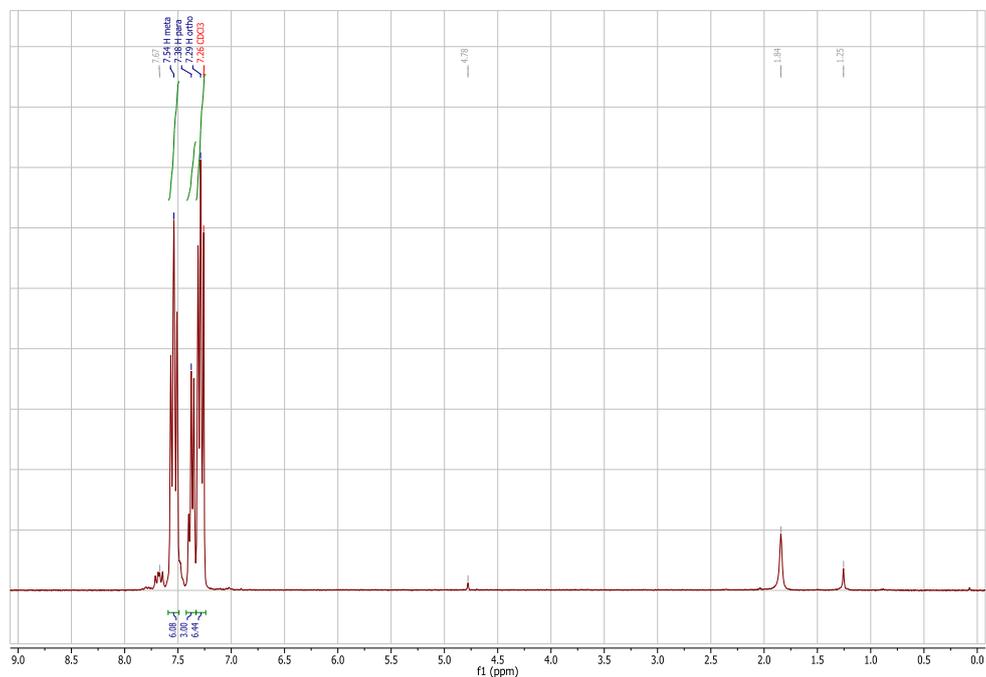


Figure B-1 : Spectre RMN ^1H du composé C-Ph₃(4) dans CDCl_3 .

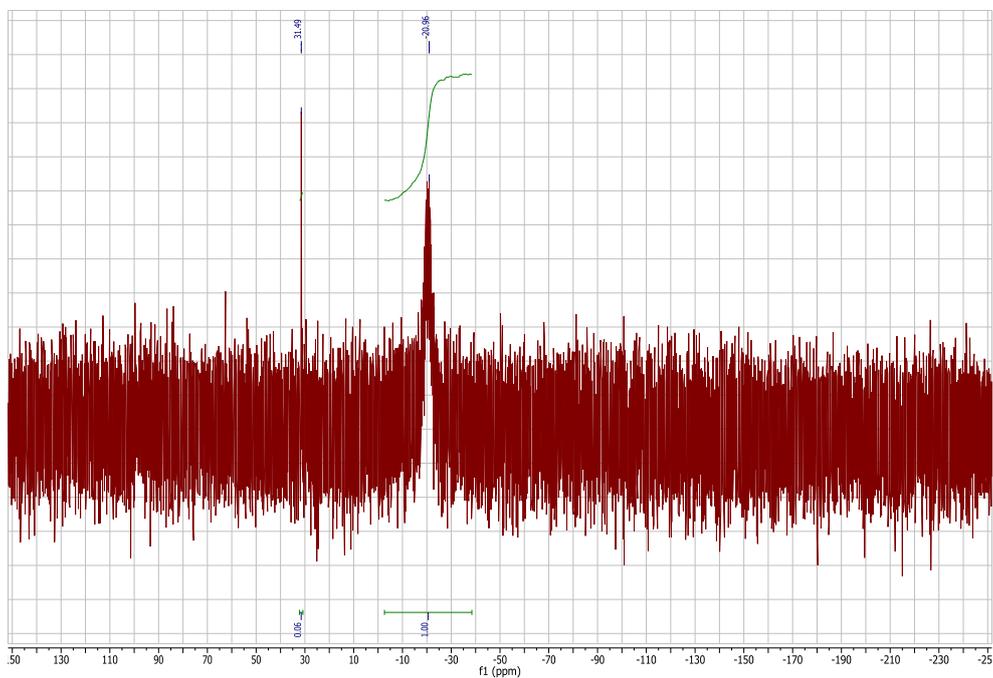


Figure B-2 : Spectre RMN ^{31}P du composé C-Ph₃(4) dans CDCl_3 .

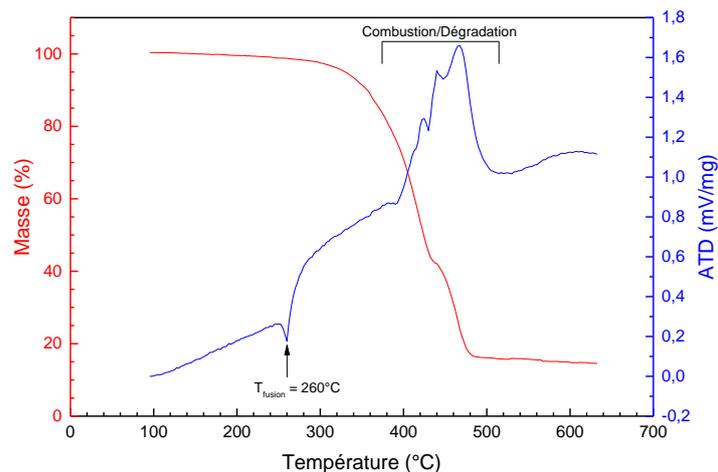


Figure B-3 : Analyses thermogravimétrique (ATG, en rouge) et thermodifférentielle (ATD, en bleu) du composé C-Ph₃(4).

C-PPh ₃	(1)	(2)	(3)
Formule chimique	C ₇₂ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄	C ₇₂ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄	C ₇₂ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄ ·2(CHCl ₃)
Masse molaire, g/mol	1810.84	1810.84	2049.57
Système cristallin	Monoclinique	Cubique	Monoclinic
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c	I -4 3 d	C 2/c
a, Å	13.441(1)	29.8406(2)	27.4164(9)
b, Å	26.557(1)	29.8406(2)	15.7727(4)
c, Å	21.810(1)	29.8406(2)	18.2936(6)
α, deg	90.00	90	90
β, deg	118.357(2)	90	110.142(1)
γ, deg	90.00	90	90
V, Å ³	6851.0(7)	26571.9(5)	7426.9(4)
Z	4	16	4
ρ _{calc} , g/cm ³	1.756	1.811	1.833
μ, cm ⁻¹	3.161	3.260	3.137
Réflexions collectées	86622	386390	16978
Réflexions indépendantes	19963	5111	7045
R _{int}	0.0625	0.0699	0.0307
Réflexions I > 2σ(I)	14058	4758	5793
Paramètres	757	254	443
GoF	1.042	1.018	1.030
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0,0307/0,0806	0,0422/0,1365	0,412/0,1052
R ₁ ^a /wR ₂ ^b (all)	0,0434/0,0933	0,0692/0,1467	0,0594/0,1235

$$^a R_1 = [\sum \text{abs}(\text{abs}(F_o) - \text{abs}(F_c))] / [\sum \text{abs}(F_o)].$$

$$^b wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{0.5}$$

Tableau B-1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des structures des clusters C-Ph₃ à 150K.

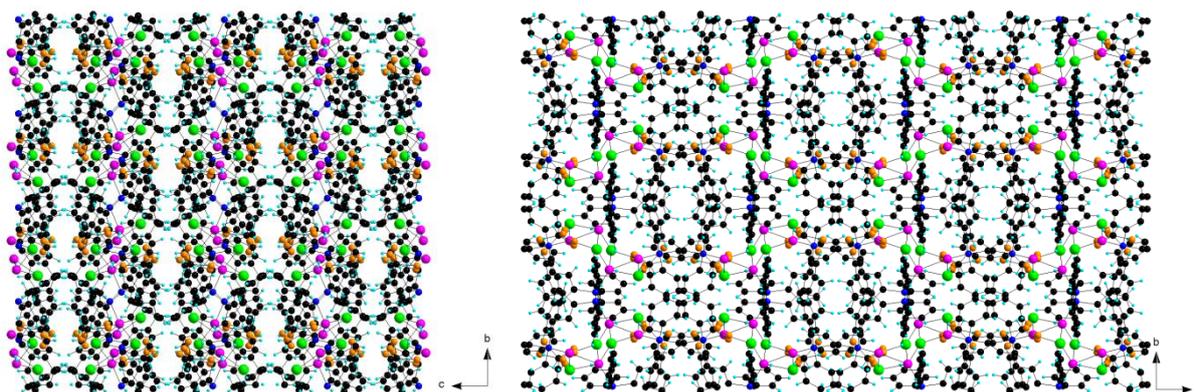


Figure B-4 : Empilement de 2x2x2 mailles du cluster C-Ph₃(3) vu selon l'axe a (à gauche) et selon l'axe c (à droite).

B.2. Etude du cluster [Cu₄I₄(PPh₂-C₆H₅-CH₂OH)₄] (C-BnOH)

Solvate	Acétonitrile	Dichlorométhane	THF
Formule chimique	C ₇₆ H ₆₈ Cu ₄ I ₄ O ₄ P ₄ .C ₂ H ₃ N	C ₇₆ H ₆₈ Cu ₄ I ₄ O ₄ P ₄ .CH ₂ Cl ₂	C ₇₆ H ₆₈ Cu ₄ I ₄ O ₄ P ₄ .3(C ₄ H ₈ O)
Masse molaire, g/mol	1971.99	2015.87	2147.25
Système cristallin	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Groupe d'espace	P -1	P -1	P -1
a, Å	12.9501(3)	12.7934(12)	12.8975(6)
b, Å	13.7713(4)	13.8080(15)	13.3019(7)
c, Å	22.5577(6)	22.923(2)	25.7770(12)
α, deg	95.603(1)	97.256(5)	76.054(3)
β, deg	90.745(1)	90.631(5)	89.493(3)
γ, deg	110.790(1)	110.926(4)	88.239(3)
V, Å ³	3738.11(17)	3745.1(6)	4289.9(4)
Z	2	2	2
ρ _{calc} , g/cm ³	1.752	1.788	1.662
μ, cm ⁻¹	2.909	2.974	2.544
Réflexions collectées	59921	18637	57385
Réflexions indépendantes	15257	12830	19395
R _{int}	0.0342	0.0421	0.0492
Réflexions I > 2σ(I)	13694	9082	15343
Paramètres	928	876	974
GoF	1.050	1.059	1.059

Tableau B-2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des structures des clusters C-BnOH à 150K.

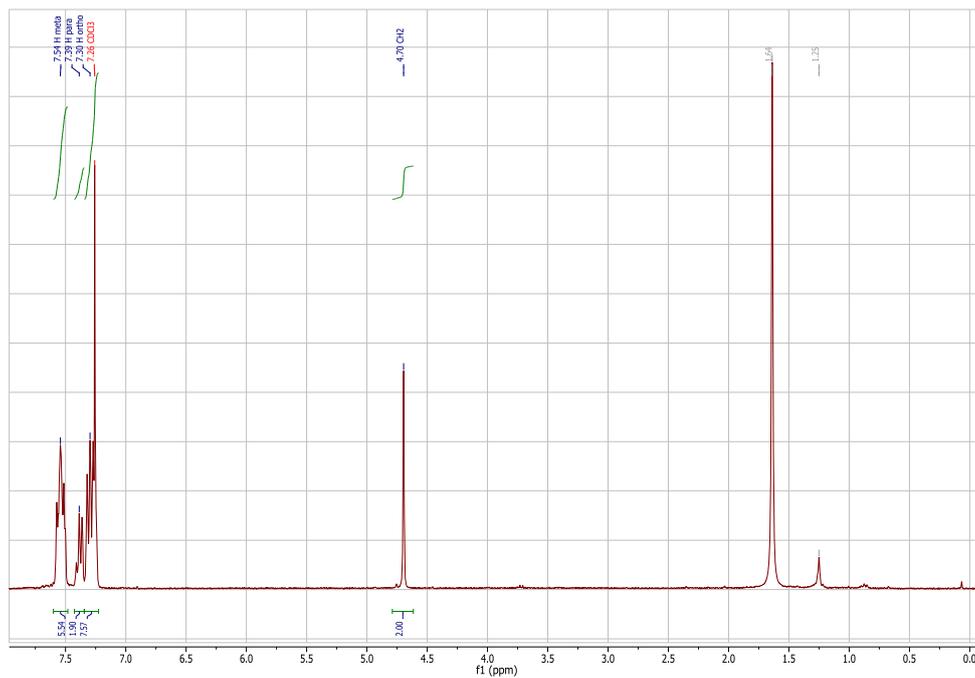


Figure B-5 : Spectre RMN ^1H du composé C-BnOH(4) dans CDCl_3 .

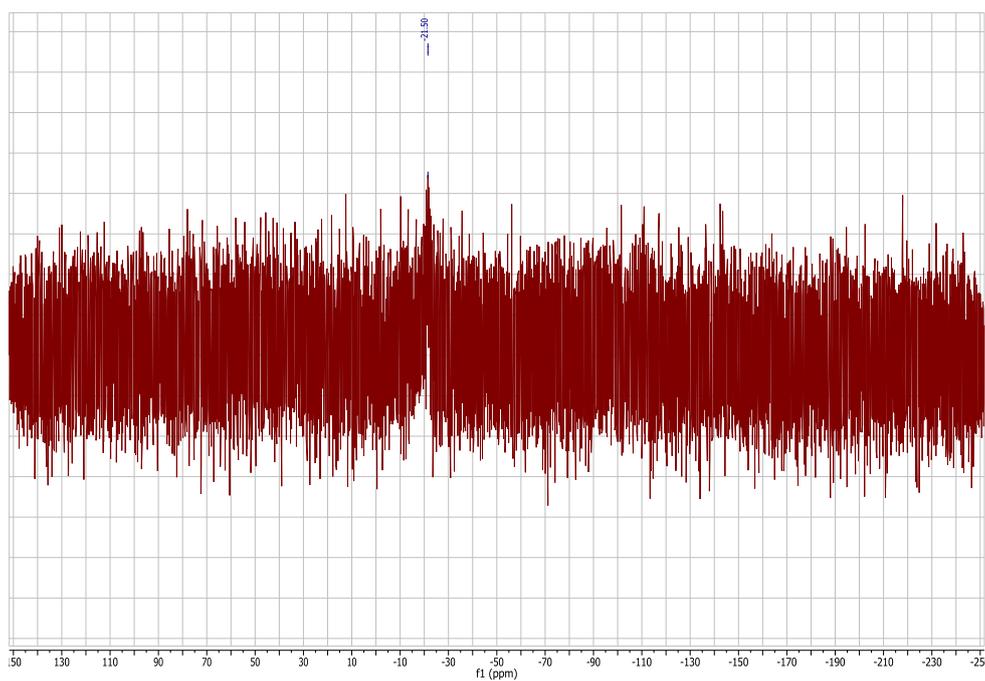


Figure B-6 : Spectre RMN ^{31}P du composé C-BnOH(4) dans CDCl_3 .

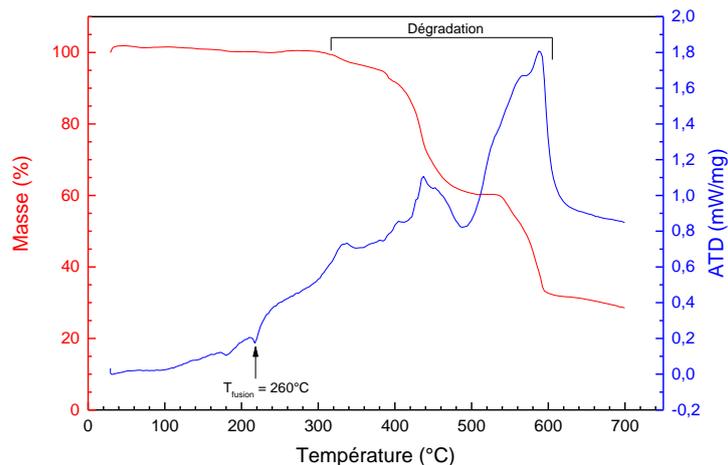


Figure B-7 : Analyses thermogravimétrique (ATG, en rouge) et thermodifférentielle (ATD, en bleu) du composé C-BnOH(4).

B.3. Etude du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ (C-iPr)

Formule chimique	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$	$V, \text{Å}^3$	3085.21(15)
Masse molaire, g/mol	1674.78	Z	2
Système cristallin	Tetragonal	$\rho_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	1.803
Groupe d'espace	I -4	μ, cm^{-1}	3.501
$a, \text{Å}$	13.9900(3)	Réflexions collectées	13841
$b, \text{Å}$	13.9900(3)	Réflexions indépendantes	4421
$c, \text{Å}$	15.7634(4)	R_{int}	0.0281
α, deg	90	Réflexions $I > 2\sigma(I)$	4356
β, deg	90	Paramètres	167
γ, deg	90	GoF	0.984

Tableau B-3 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des structures des clusters C-iPr à 150K.

Annexe C : Partie B Chapitre 1

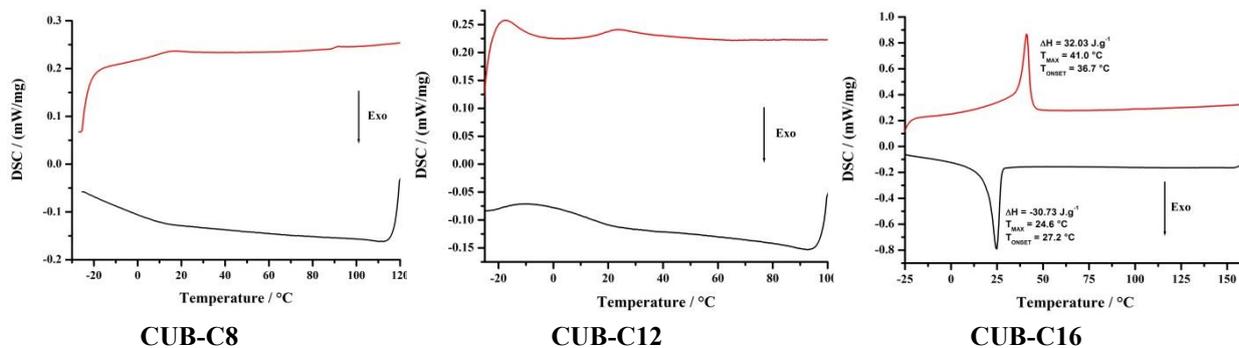


Figure C-1 : DSC des clusters CUB-Cn (n = 8, 12 et 16).

(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)

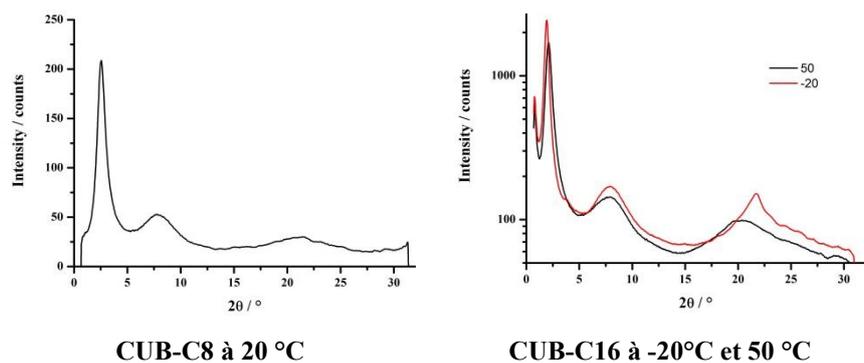


Figure C-2 : Diffractogramme SAXS des clusters CUB-Cn (n = 8 et 16).

Volume du cluster : $V_{\text{cluster}} = M/(\rho N_A) = 11421 \text{ \AA}^3$ avec $M = 6877.82 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

Surface du cluster: $S_{\text{cluster}} = V_{\text{cluster}}/d = 195 \text{ \AA}^2$ avec $d = 58.7 \text{ \AA}$.

Surface d'un groupement CBP : $S_{\text{CBP}} = S_{\text{cluster}}/6 = 32 \text{ \AA}^2$.

Équation C-1 : Calcul de la surface d'un groupement CBP.

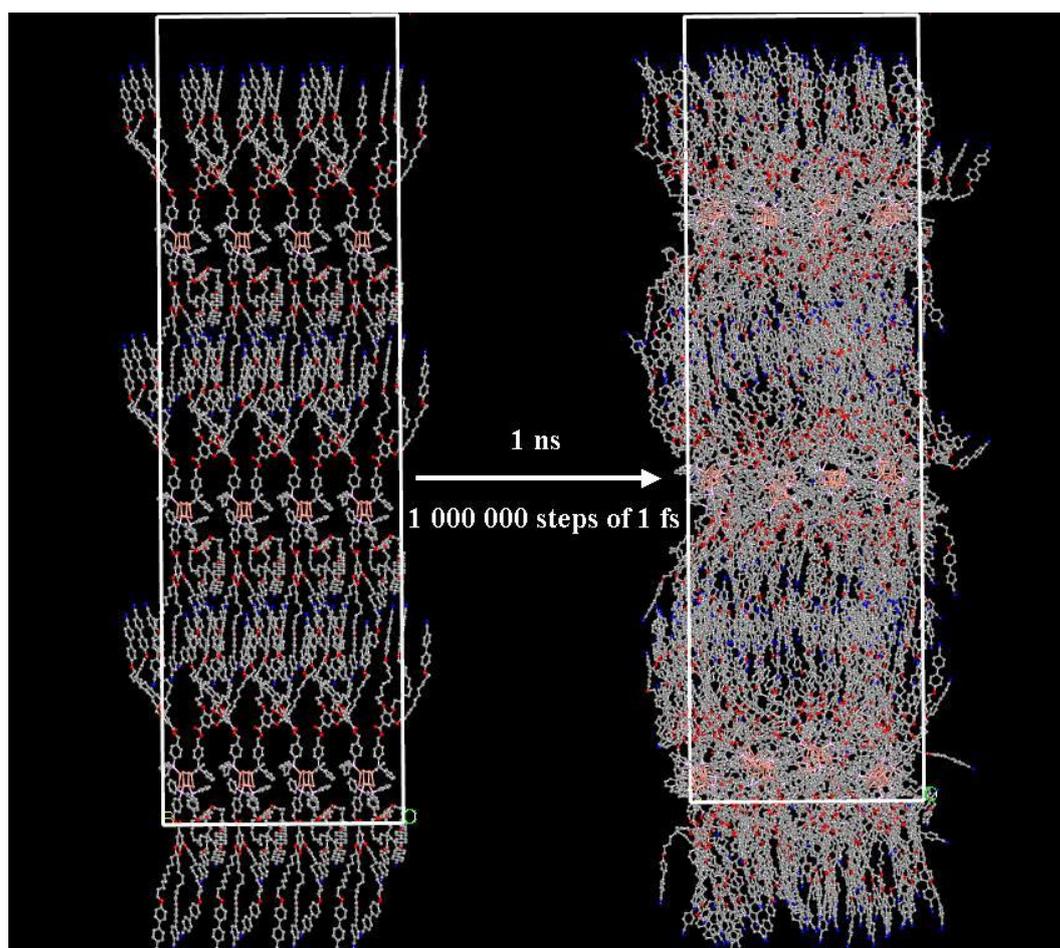


Figure C-3 : Arrangement de clusters CUB-CBP avant et après dynamique moléculaire dans la phase smectique A (azote en bleu, oxygène en rouge, carbone en gris, phosphore en violet et cuivre et iode en rose).

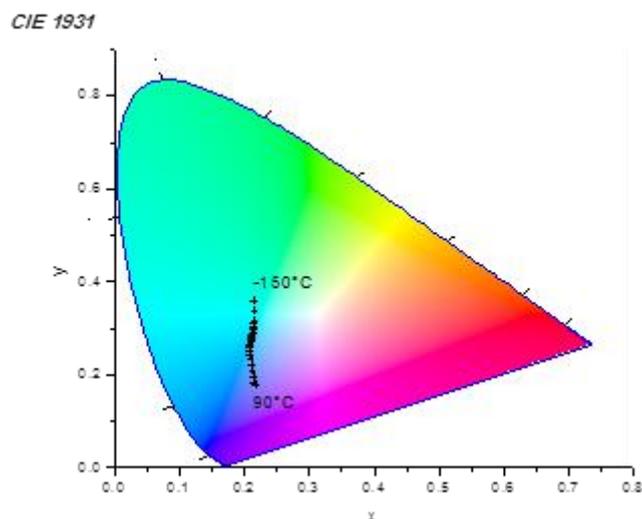


Figure C-4 : Diagramme de chromaticité CIE (Commission Internationale de l'Éclairage 1931) montrant la dépendance en température de la couleur d'émission du cluster CUB-CBP de 90°C à -150°C avec $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$.

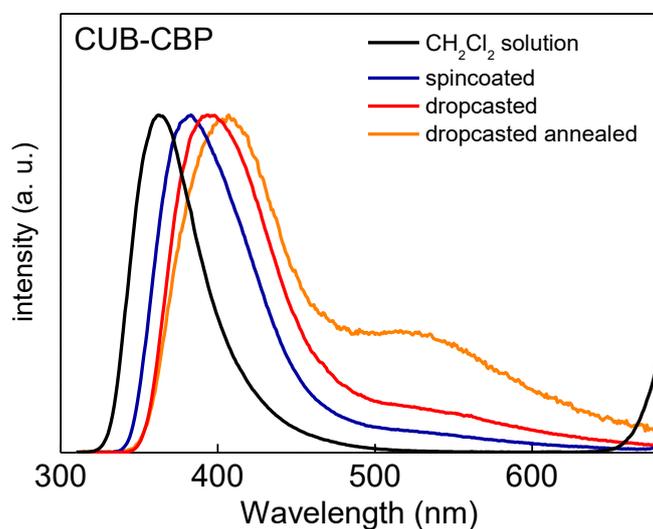


Figure C-5 : Spectres d'émission normalisés de CUB-CBP en solution dans CH_2Cl_2 et déposé par spin-coating et par drop-casting sur un substrat de quartz avant et après recuit avec $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$.

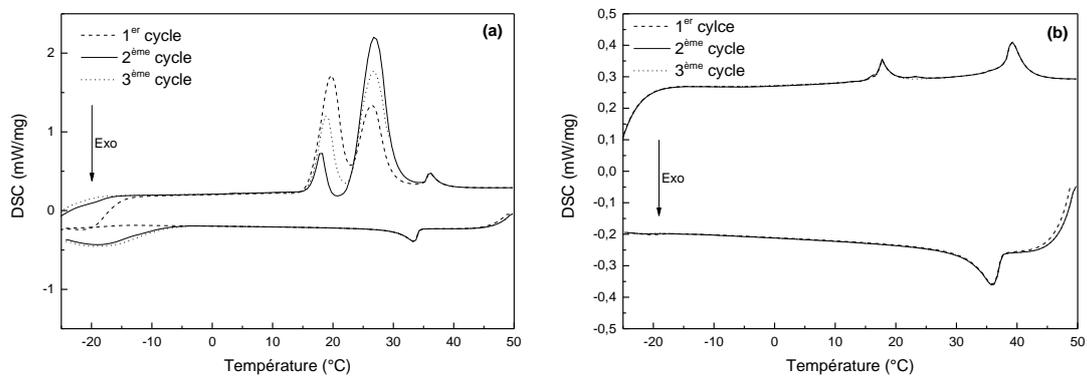
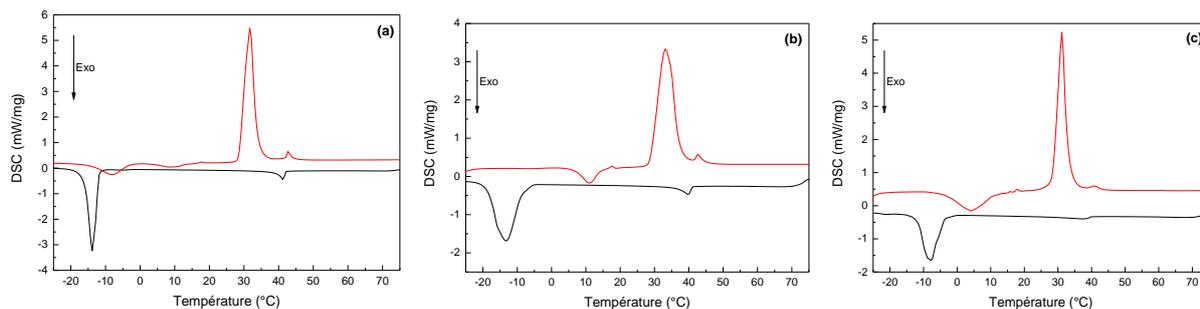
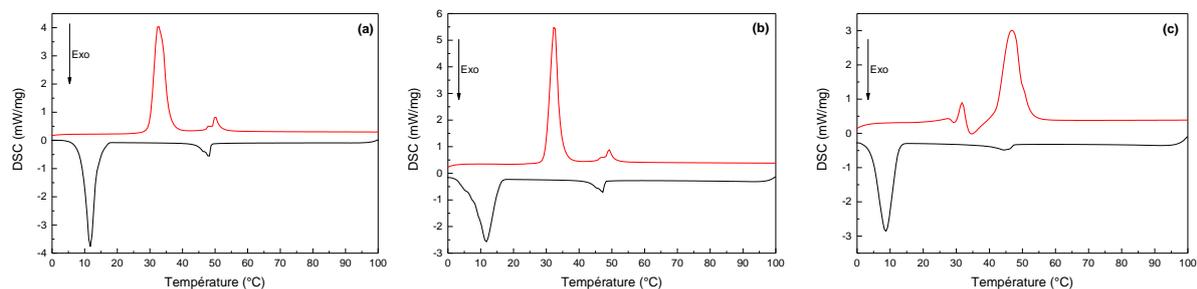


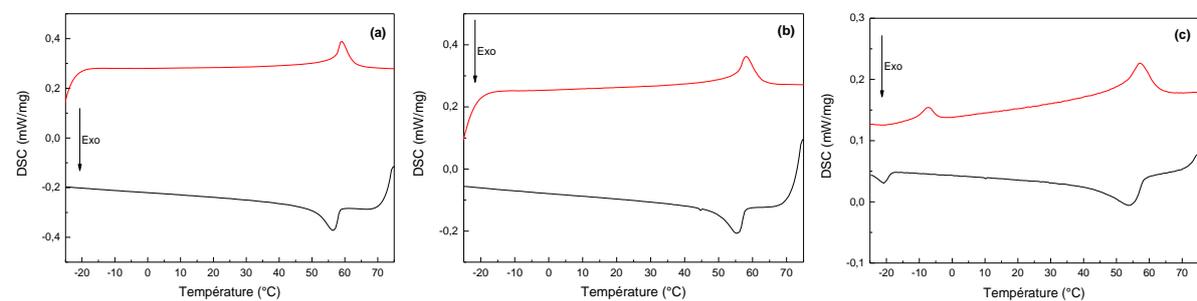
Figure C-6 : DSC des mélanges 5CB:CUB-CBP_{0,01} (a) et 5CB:CUB-CBP_{0,1} (b).



**Figure C-7 : DSC du 7CB (a) et des mélanges 7CB:CUB-C12_{0,01} (b) et 7CB:CUB-C12_{0,1} (c).
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)**



**Figure C-8 : DSC du 9CB (a) et des mélanges 9CB:CUB-C12_{0,01} (b) et 9CB:CUB-C12_{0,1} (c).
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)**



**Figure C-9 : DSC du mélange E7 (a) et des mélanges E7:CUB-C12_{0,01} (b) et E7:CUB-C12_{0,1} (c).
(rouge : deuxième montée en température, noir : première descente en température, 10 °C/min)**

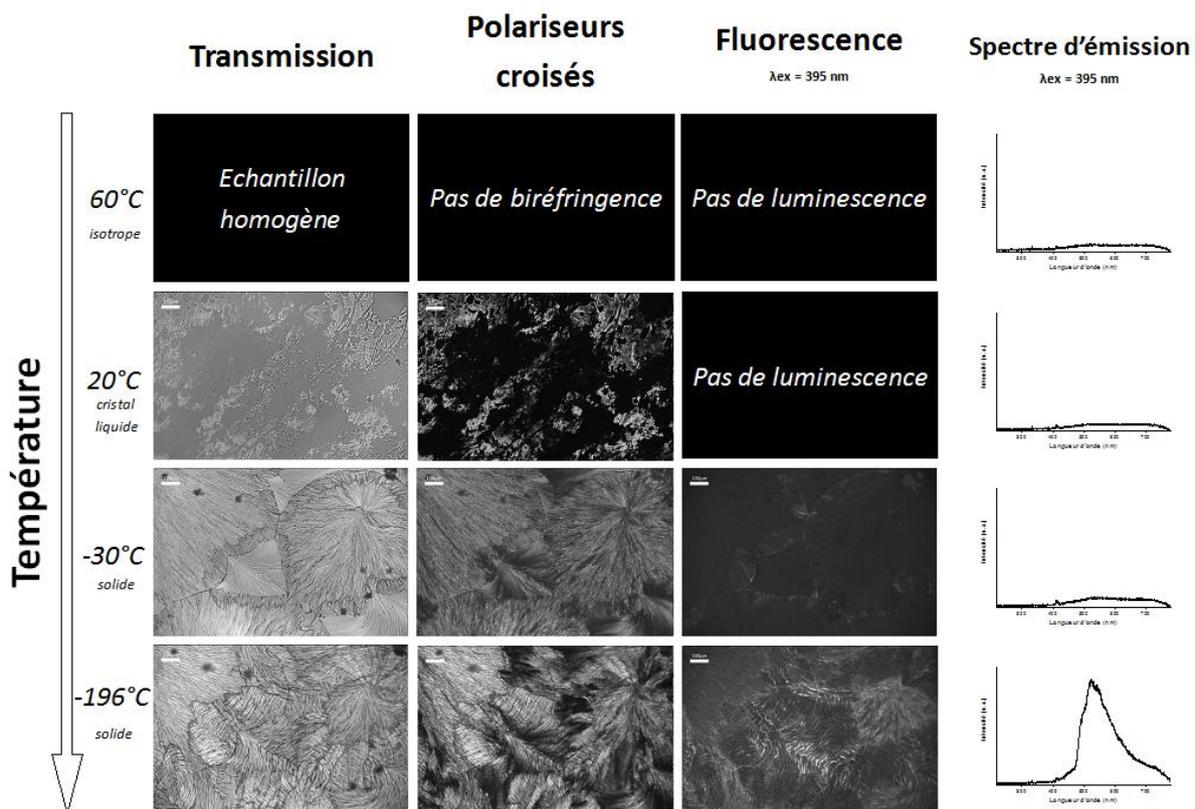


Figure C-10 : Observations au microscope optique d'un échantillon de 7CB:CUB-C12_{0,01} et spectres d'émissions correspondant aux images de microscopie en fluorescence.

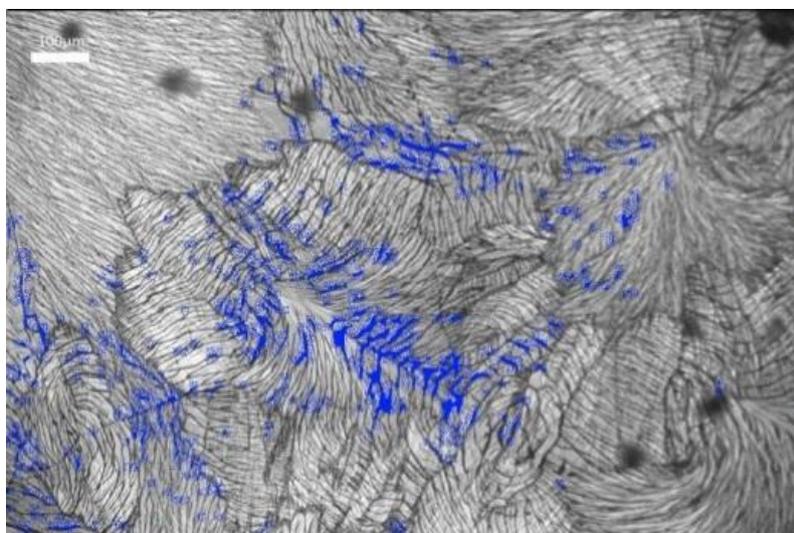


Figure C-11 : Superposition de l'image de transmission et des points luminescents de l'échantillon 7CB:CUB-C12_{0,01} à -196°C en phase solide.

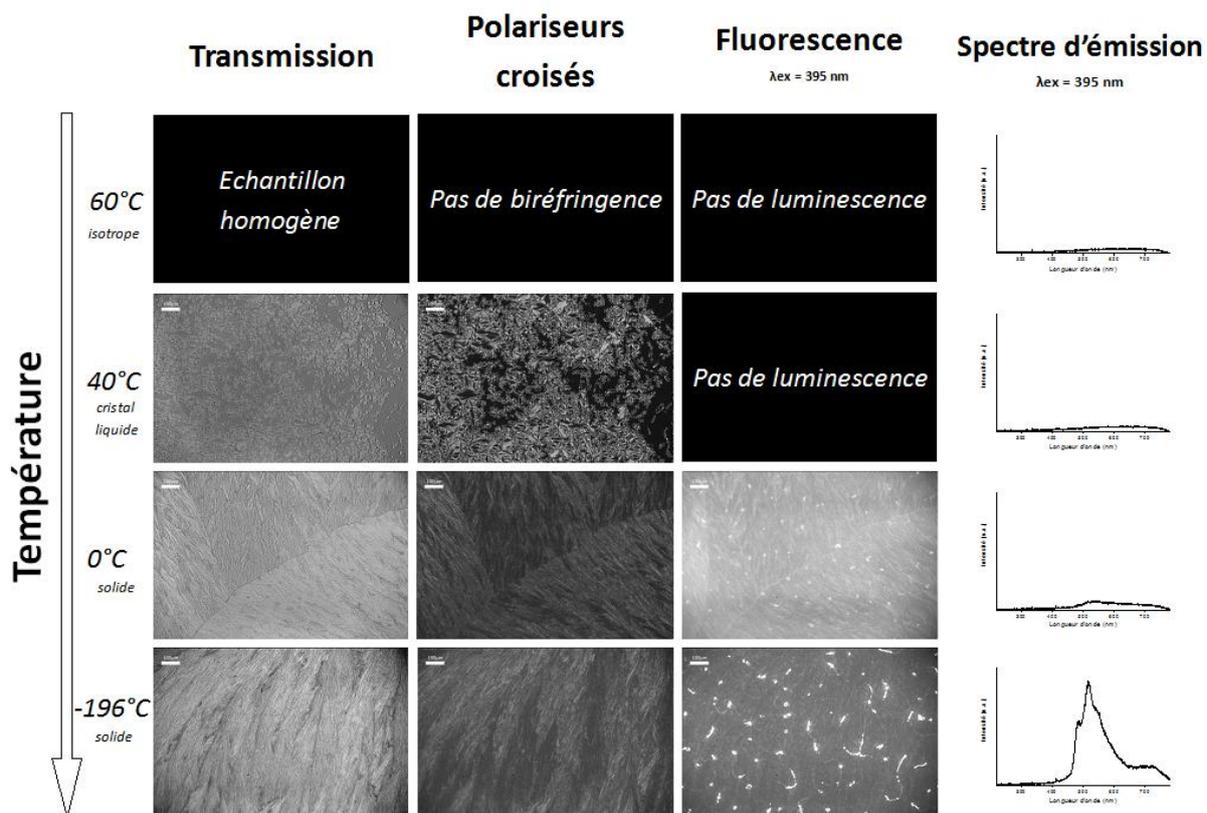


Figure C-12 : Observations au microscope optique d'un échantillon de 9CB:CUB-C12_{0,01} et spectres d'émissions correspondant aux images de microscopie en fluorescence.

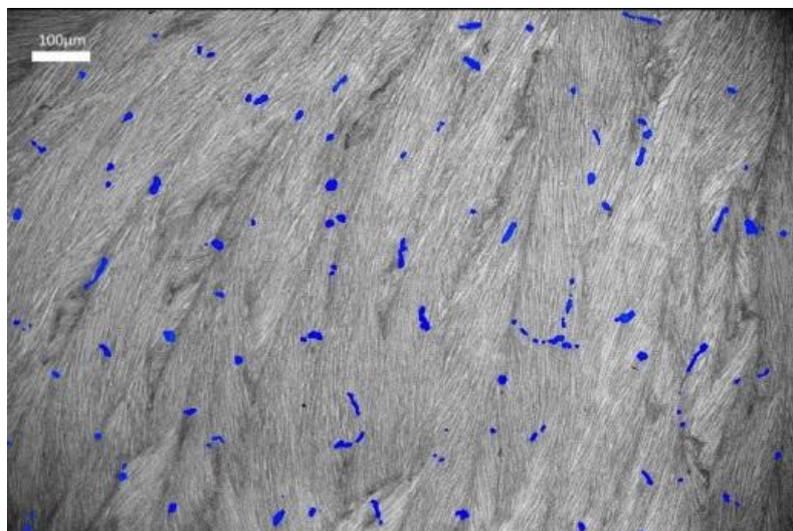


Figure C-13 : Superposition de l'image de transmission et des points luminescents de l'échantillon 9CB:CUB-C12_{0,01} à -196°C en phase solide.

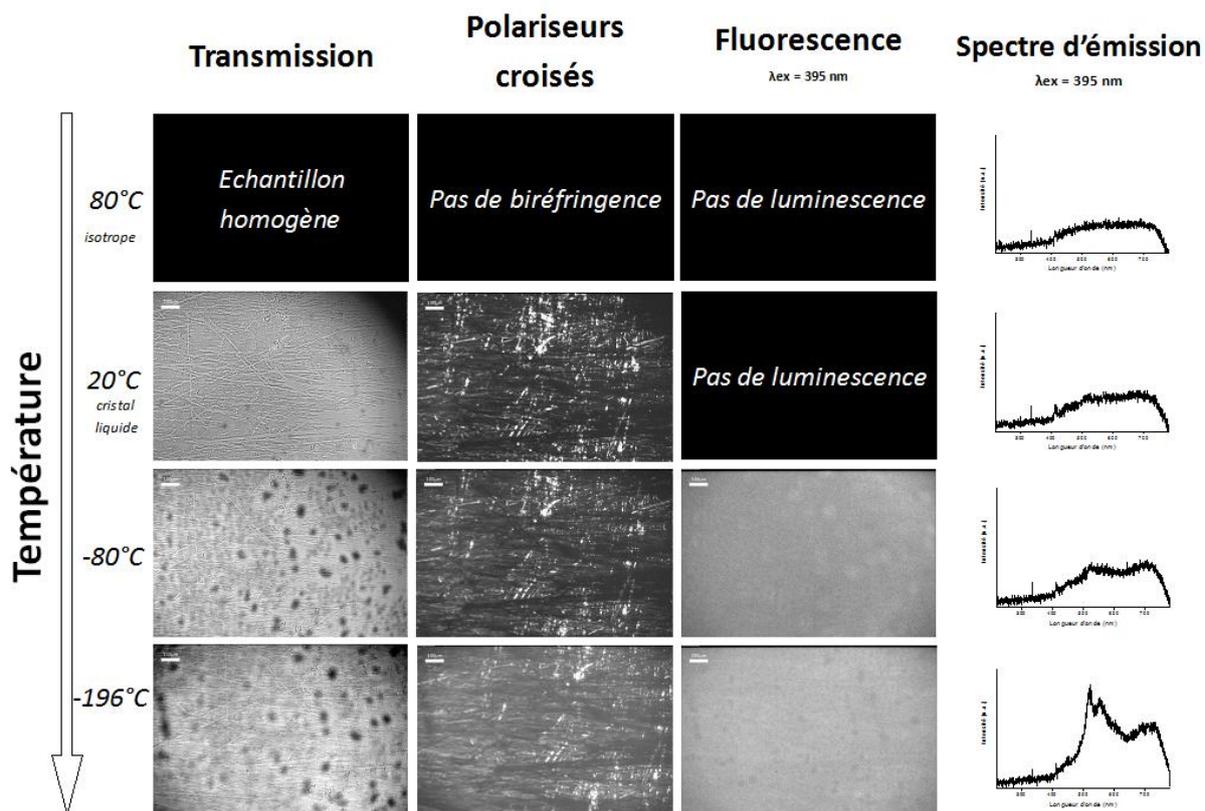


Figure C-14 : Observations au microscope optique d'un échantillon de E7:CUB-C12_{0,01} et spectres d'émissions correspondant aux images de microscopie en fluorescence.

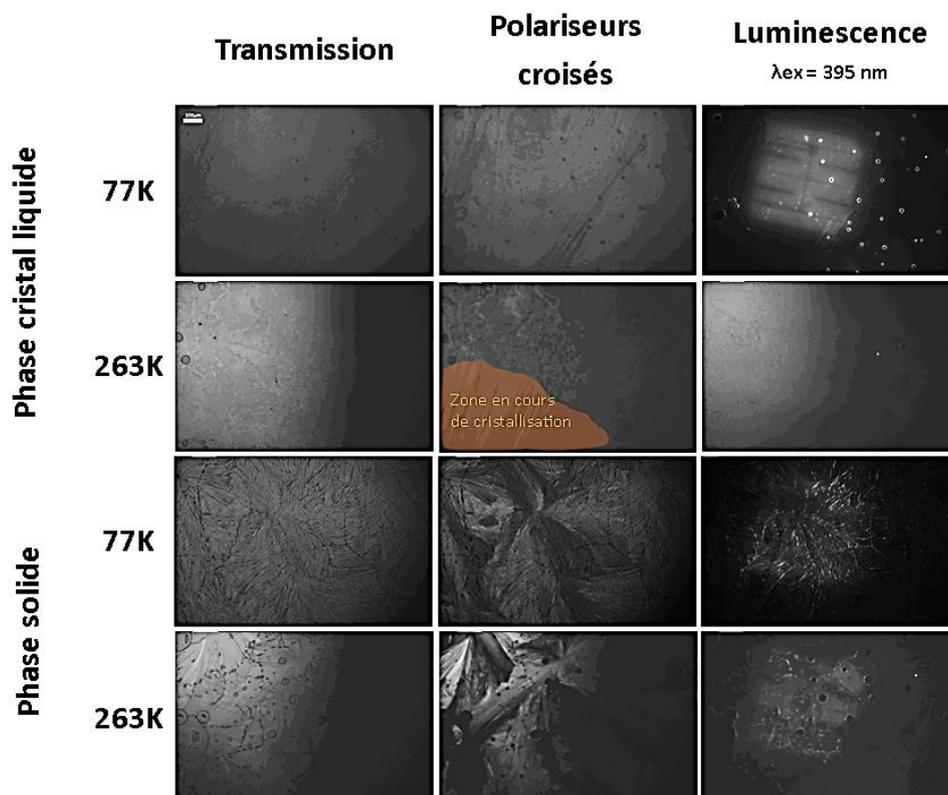


Figure C-15 : Observations au microscope optique d'un échantillon de 5CB:CUB-C12_{0,01}.

Annexe D : Partie B Chapitre 2

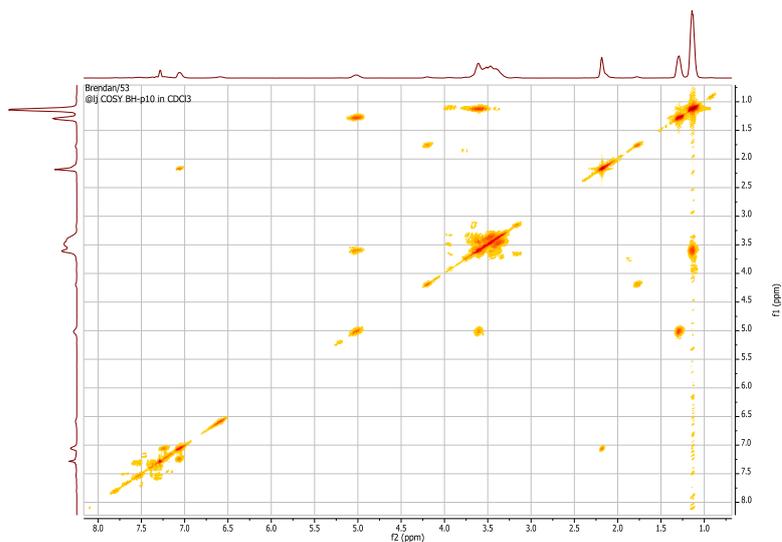


Figure D-1 : COSY ^1H d'un PU dopé dans CDCl_3 .

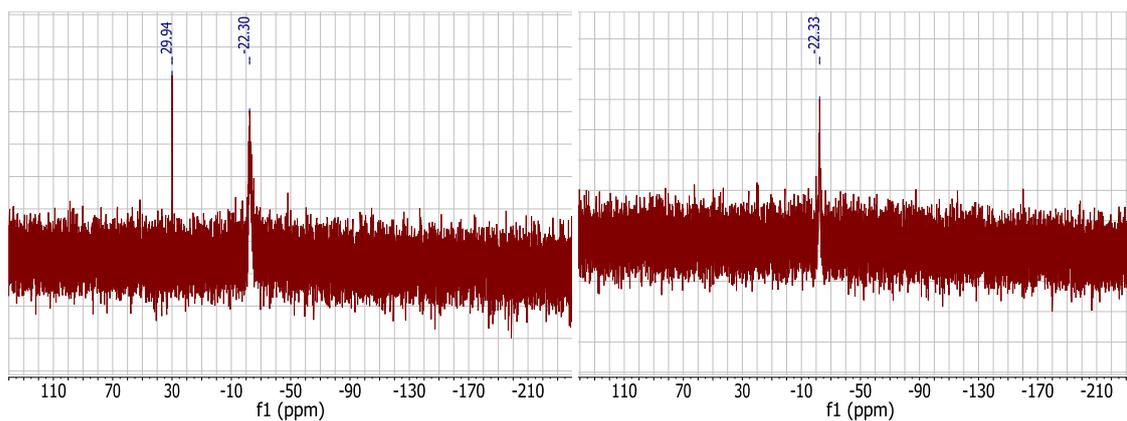


Figure D-2 : Spectres RMN ^{31}P du cluster C-BnOH (à gauche) et d'un PU dope (à droite) dans CDCl_3 .

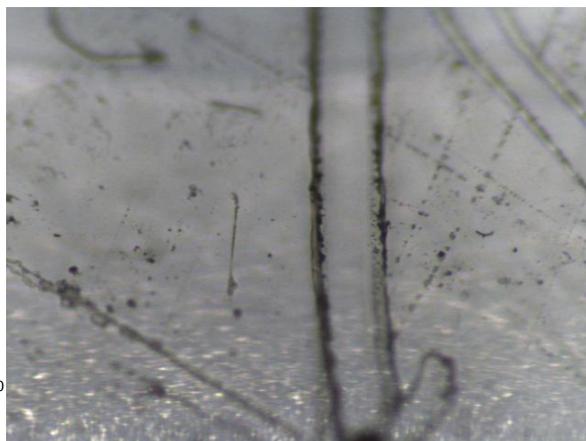
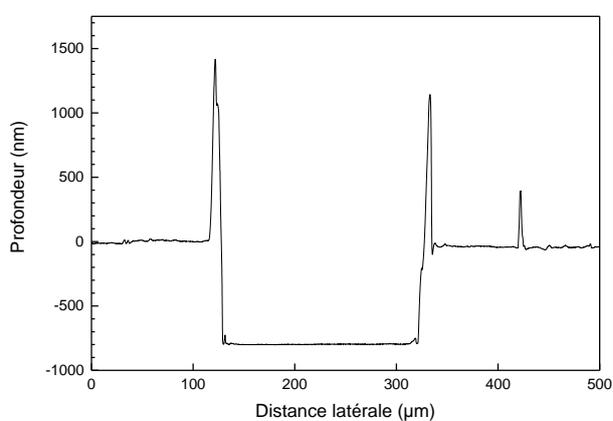


Figure D-3 : Profil d'une rayure sur un film de polyurethane dopé sur substrat de verre (à gauche) et image au microscope optique de la rayure correspondante (à droite).

Gels, théorie de Carothers et avancement critique de réaction

Un modèle simple de prédiction du point de gel dans le cas d'une polymérisation par étape, comme c'est le cas pour la synthèse de polyuréthanes par polycondensation d'alcools et d'isocyanates, est basé sur la théorie de Carothers. Cette approche est valable dans le cas d'un apport stœchiométrique de groupes fonctionnels réactifs. La fonctionnalité moyenne en nombre, f_{moy} , est définie par

$$f_{moy} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

Avec N_i le nombre initial de molécules de monomère i ayant la fonctionnalité f_i .

Si le nombre de molécules présentement initialement est noté N_0 , le nombre total de groupes fonctionnels est égal à $N_0 f_{moy}$. Si à un temps t , N molécules sont présentes, le nombre de groupements ayant réagi est $2(N_0 - N)$ car le nombre de molécules diminue d'un lorsque deux groupements réagissent. L'avancement de la réaction, p , peut ainsi s'écrire

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{moy}}$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre, \bar{x}_n , s'écrivant

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$$

L'avancement de la réaction peut alors s'écrire sous la forme

$$p = \frac{2}{f_{moy}} \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right)$$

Or, le point de gel est atteint lorsque \bar{x}_n tend vers l'infini ce qui permet de définir l'avancement critique de réaction, p_c , tel que

$$p_c = 2/f_{moy}$$

Par exemple, la fonctionnalité moyenne d'une formulation PPG400/BD avec un ratio molaire de 87,5/12,5 et 10% en masse de cluster ainsi qu'une quantité stœchiométrique de fonctions isocyanates apportées par le TDI vaut

$$f_{moy} = \frac{N_{PPG400} f_{PPG400} + N_{BD} f_{BD} + N_{cluster} f_{cluster} + N_{TDI} f_{TDI}}{N_{PPG400} + N_{BD} + N_{cluster} + N_{TDI}} = 2,03$$

Ce qui donne comme avancement critique : $p_c = 0,99$. Cette valeur d'avancement est trop proche de $p = 1$ pour être atteinte expérimentalement, un gel ne peut donc être obtenu avec cette formulation.

L'ajout de tétraols permet d'obtenir des fonctionnalités moyennes en nombre plus grande et donc des avancements critiques plus petits. Classiquement, nos formulations de gels de polyuréthane sont de telle façon que $f_{moy} = 2,22$ ce qui correspond à un avancement critique de $p_c = 0,90$.

Annexe E : Partie expérimentale

Sauf indications contraires, toutes les synthèses ont été réalisées en Schlenk sous atmosphère inerte d'azote. Les solvants de synthèse, fournis par CarloErba, ont été distillés, séchés sur l'agent desséchant approprié et dégazés avant utilisation. Les solvants de recristallisation ont été fournis par CarloErba et utilisés sans purification supplémentaire. Les réactifs de départ ont été fournis par Sigma Aldrich, Acros ou Gelest. Les ligands tris(4-trifluorométhylphényl)phosphine, tri(p-tolyl)phosphine, tris(4-méthoxyphényl)phosphine et isopropyldiphénylphosphine utilisés respectivement pour la synthèse des clusters, C-CF₃, C-CH₃, C-OCH₃ et C-iPr sont commerciaux et ont été fournis par Sigma Aldrich. La triphénylphosphine utilisée pour la synthèse du cluster C-Ph₃ a été fournie par Acros. Le diphénylphosphino-éthylidiméthyl-éthoxysilane utilisé pour la synthèse du cluster C-SiO est fourni par Gelest.

E.1. Synthèse des ligands

Synthèse du ligand L-BnOH

Du diméthylacétamide (70 mL) dégazé est ajouté au 4-iodobenzyl alcool (2 g, 8,55 mmol) et au K₂CO₃ (1,17 g, 12 mmol) préalablement dégazés. Le Pd(OAc)₂ (30 mg) est ensuite ajouté. Le mélange est ensuite dégazé et la diphénylphosphine (1,79 mL, 10,26 mmol) est ajoutée au mélange goutte à goutte. Le mélange est agité à 75°C pendant 1,5h. De l'eau (40 mL) et du CH₂Cl₂ (40 mL) sont ajoutés au mélange et la phase organique est extraite du CH₂Cl₂ (4 x 20 mL). Après évaporation, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : cyclohexane / acétate d'éthyle 4:1). Après évaporation du solvant, le ligand 4-((diphénylphosphino)phényl)méthanol L-BnOH est obtenu sous forme d'une huile très visqueuse (2,12 g ; 7,3 mmol ; R = 85%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 4,70 (s, 2H, CH₂), 7,33 (m, 14H, Ph)

RMN ³¹P (121 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -6,1

Synthèse du ligand L-C8

Synthèse du méthyl-3,4,5-trioctyloxybenzoate

A une solution de méthyl-3,4,5-trihydroxybenzoate (2 g, 10,8 mmol) dans 80 mL de DMF est ajouté successivement du K₂CO₃ anhydre (15 g, 0,1 mol) puis le bromooctane (8,4 g, 0,043 mol). Le mélange est chauffé à 110°C pendant 48 heures. Le DMF est évaporé, le résidu repris à l'eau et extrait au CH₂Cl₂, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée pour donner une huile incolore. Ce composé est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : éther de pétrole / CH₂Cl₂ 1:0 puis 1:1), puis recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH par évaporation lente de CH₂Cl₂ pour donner le méthyl-3,4,5-trioctylbenzoate sous forme d'une poudre blanche (2,7 g ; 5,3 mmol ; R = 49%)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,30 (m, 24H, CH₂), 1,45 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 6H, CH₂), 3,89 (s, 3H, CH₃), 4,02 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 7,27 (s, 2H, CH).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): 14,12 (CH₃, 3C), 22,68 (CH₂), 22,70 (CH₂), 26,04 (CH₂), 26,07 (CH₂), 29,28 (CH₂), 29,29 (CH₂), 29,35 (CH₂), 29,38 (CH₂), 29,51 (CH₂), 30,31 (CH₂), 31,83 (CH₂), 31,9 (CH₂), 52,13 (OCH₃), 69,09 (OCH₂), 73,47 (OCH₂), 107,84 (CH), 124,62 (Cq), 142,22 (Cq), 152,79 (Cq), 166,96 (CO).

Synthèse de l'acide 3,4,5-trioctyloxybenzoïque

A une solution de méthyl-3,4,5-trioctyloxybenzoate (2,7 g ; 5,3 mmol) dans 10 mL de THF est ajouté une solution de KOH (14,8 g ; 0,2 mol) dans 90 mL d'eau, le mélange est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la solution est acidifiée avec HCl concentré. Un précipité apparaît lors de l'évaporation du THF, le résidu est repris à l'eau et extrait au CH₂Cl₂, la phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée pour donner l'acide 3,4,5-trioctyloxybenzoïque sous forme d'un précipité blanc (2,6 g ; 4,4 mmol ; R = 97%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,88 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,28 (m, 24H, CH₂), 1,47 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 6H, CH₂), 4,03 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 7,31 (s, 2H, CH).

Synthèse du ligand L-C8

Une solution de 4-((diphénylphosphino)phényl)méthanol (L-BnOH) (200 mg, 0,68 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL) est ajoutée au goutte à goutte à une solution de DCC (169 mg, 0,82 mmol), de DMAP (83,5 mg, 0,68 mmol) et d'acide 3,4,5-trioctyloxybenzoïque (347 mg, 0,74 mmol) dans le CH₂Cl₂ (40 mL) préalablement dégazé. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Après filtration et évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / éther de pétrole 1:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, L-C8 est obtenu sous forme d'huile incolore (379 mg ; 0,49 mmol ; R = 71%).

Rendement total de la synthèse de L-C8 : R_{total} = 34%

RMN ³¹P (121 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -5,9

Synthèse du ligand L-C12

Synthèse du méthyl-3,4,5-tridodécyloxybenzoate

Ce composé a été synthétisé selon la même procédure que celle décrite pour la synthèse du méthyl-3,4,5-trioctyloxybenzoate en remplaçant le bromooctane par le bromododécane. Après purification, le méthyl-3,4,5-tridodécyloxybenzoate est obtenu sous forme d'une poudre blanche (5,2 g ; 7,6 mmol ; R = 70%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,81 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,19 (m, 48H, CH₂), 1,40 (m, 6H, CH₂), 1,74 (m, 6H, CH₂), 3,88 (s, 3H, CH₃), 4,00 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 7,24 (s, 2H, CH).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): 14,14 (CH₃, 3C), 22,70 (CH₂), 26,06 (CH₂), 26,08 (CH₂), 29,28 (CH₂), 29,38 (CH₂), 29,40 (CH₂), 29,58 (CH₂), 29,65 (CH₂), 29,67 (CH₂), 29,71 (CH₂), 29,74 (CH₂), 29,76 (CH₂), 30,32 (CH₂), 31,93 (CH₂), 52,13 (OCH₃), 69,11 (OCH₂), 73,48 (OCH₂), 107,84 (CH), 124,62 (Cq), 142,22 (Cq), 152,79 (Cq), 166,97 (CO).

Synthèse de l'acide 3,4,5-tridodécyloxybenzoïque

Ce composé a été synthétisé selon la même procédure que celle décrite pour la synthèse de l'acide 3,4,5-trioctyloxybenzoïque et en suivant la même procédure de purification. L'acide 3,4,5-tridodécyloxybenzoïque est obtenu sous forme d'une poudre blanche (3,7 g ; 5,4 mmol ; R = 97%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,88 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,26 (m, 48H, CH₂), 1,47 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 6H, CH₂), 4,03 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 7,31 (s, 2H, CH).

Synthèse du ligand L-C12

Une solution de 4-((diphénylphosphino)phényl)méthanol (L-BnOH) (200 mg, 0,68 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL) est ajoutée au goutte à goutte à une solution de DCC (169 mg, 0,82 mmol), de DMAP (83,5 mg, 0,68 mmol) et d'acide 3,4,5-tridodécyloxybenzoïque (462 mg, 0,68 mmol) dans le CH₂Cl₂ (40 mL) préalablement dégazé. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Après filtration et évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / éther de pétrole 1:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, L-C12 est obtenu sous forme d'huile incolore (484 mg ; 0,51 mmol ; R = 75%).

Rendement total de la synthèse de L-C12 : R_{total} = 51%

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,27 (m, 48H, CH₂), 1,47 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 6H, CH₂), 4,01 (q, 6H, O-CH₂), 4,00 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 5,35 (s, 2H, CH₂), 7,29-7,41 (m, 16H, Ph).

RMN ³¹P (121 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -5,9

Synthèse du ligand L-C16

Synthèse du méthyl-3,4,5-trihexadécyloxybenzoate

Ce composé a été synthétisé selon la même procédure que celle décrite pour la synthèse du méthyl-3,4,5-trioctyloxybenzoate en remplaçant le bromooctane par le bromohexadécane. Après purification, le méthyl-3,4,5-tridodécyloxybenzoate est obtenu sous forme d'une poudre blanche (4,0 g ; 4,7 mmol ; R = 89%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,30 (m, 24H, CH₂), 1,45 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 6H, CH₂), 3,89 (s, 3H, CH₃), 4,02 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 7,27 (s, 2H, CH).

Synthèse de l'acide 3,4,5-trihexadécyloxybenzoïque

Ce composé a été synthétisé selon la même procédure que celle décrite pour la synthèse de l'acide 3,4,5-trioctyloxybenzoïque et en suivant la même procédure de purification. L'acide 3,4,5-trihexadécyloxybenzoïque est obtenu sous forme d'une poudre blanche (4 g ; 4,7 mmol ; R = 89%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,87 (t, J = 6 Hz, 9H, CH₃), 1,25 (m, 48H, CH₂), 1,46 (m, 6H, CH₂), 1,79 (m, 6H, CH₂), 4,02 (t, J = 6 Hz, 6H, CH₂), 7,31 (s, 2H, CH).

Synthèse du ligand L-C16

Une solution de 4-((diphénylphosphino)phényl)méthanol (L-BnOH) (200 mg, 0,68 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL) est ajoutée au goutte à goutte à une solution de DCC (169 mg, 0,82 mmol), de DMAP (83,5 mg, 0,68 mmol) et d'acide 3,4,5-tridodécyloxybenzoïque (462 mg, 0,68 mmol) dans le CH₂Cl₂ (40 mL) préalablement dégazé. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Après filtration et évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / éther de pétrole 1:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, L-C16 est obtenu sous forme d'un solide blanc (532 mg ; 0,51 mmol ; R = 75%).

Rendement total de la synthèse de L-C16 : R_{total} = 59%

RMN ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -5,9

Synthèse du ligand L-CBP

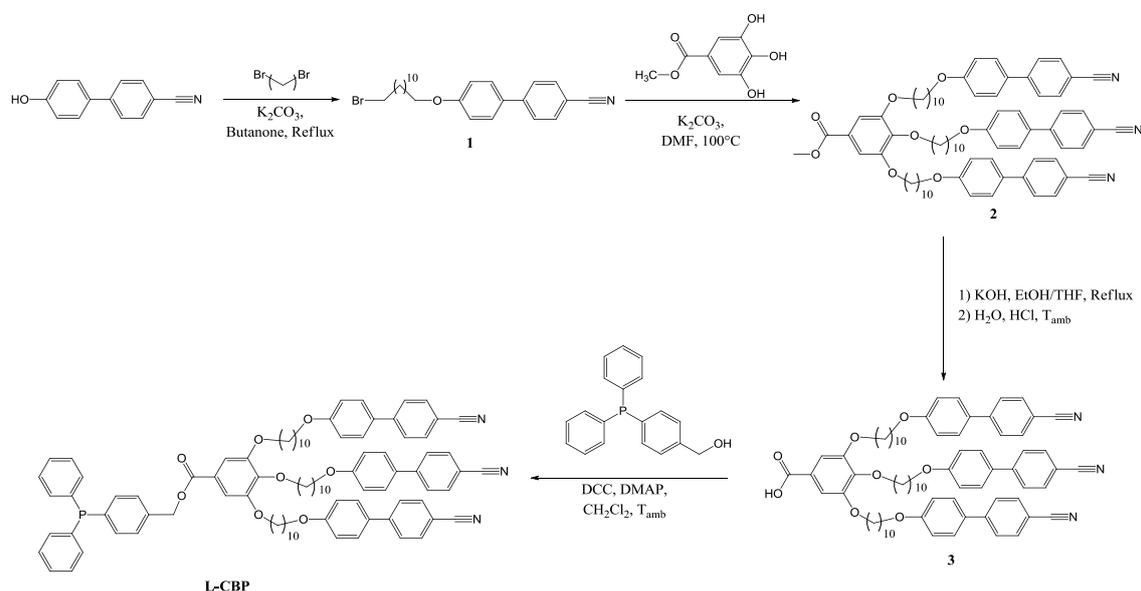


Figure E-1 : Schéma de la voie de synthèse du ligand L-CBP.

Synthèse du composé 1

A une solution de 4-hydroxybiphenyl-4-carbonitrile (2,3 g, 11,8 mmol) et de K_2CO_3 (3,26 g, 23,6 mmol) dans le butan-2-one (30 mL) est ajouté du 1,12-dibromododécane (19,3 g, 59 mmol). Le mélange est agité à reflux pendant 24 heures. Le précipité est filtré et lavé avec du CH_2Cl_2 . Le solvant du filtrat est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 / pentane 1:1). Le produit est ensuite séché sous vide et le composé **1** est obtenu sous forme de solide (4,22 g ; 9,5 mmol ; R = 81%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,17 – 1,52 (m, 16H, CH_2), 1,83 (s, 4H, CH_2), 3,41 (t, 2H, CH_2Br), 4,00 (t, 2H, OCH_2), 7,00 (d, 2H, O-Ph), 7,51 (d, 2H, O-Ph-Ph), 7,65 (q, 4H, Ph-CN).

Synthèse du composé 2

Le composé **1** (1,5 g, 3,4 mmol) est ajouté à une solution de 3,4,5-trihydroxybenzoate (189 mg, 1,03 mmol) et de K_2CO_3 (852 mg, 6,2 mmol) dans le DMF (80 mL). La solution est agitée pendant 3 jours à 100°C . Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : acétate d'éthyle / cyclohexane 2:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le composé **2** est obtenu sous forme d'un solide blanc (1,27 g, 1,0 mmol ; R = 95%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,20 – 1,53 (m, 48H, CH_2), 1,68 – 1,88 (m, 12H, CH_2), 3,88 (s, 3H, OCH_3), 3,94 – 4,08 (m, 12H, OCH_2), 6,89 – 7,73 (m, 26H, Ph).

Synthèse du composé 3

Une solution de KOH (122 mg, 2,2 mmol) dans l'eau (2,5 mL) est ajoutée à une solution du composé 2 (1,1 g, 0,87 mmol) dans un mélange THF/éthanol (1/1, 80 mL). Le mélange est agité pendant 4 heures à reflux. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Après ajout de 250 mL d'eau, la solution est acidifiée avec du HCl jusqu'à pH = 1 et agitée pendant 6 heures. Le précipité est filtré et lavé à l'eau. Le précipité est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / acétate d'éthyle 1:0 puis 19:1). Après recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/méthanol, le composé 3 est obtenu sous forme d'un solide blanc (655 mg ; 0,52 mmol ; R = 61%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1,16 – 1,58 (m, 48H, CH₂), 1,61 – 2,00 (m, 12H, CH₂), 3,90 – 4,17 (m, 12H, OCH₂), 6,87 – 7,73 (m, 26H, Ph).

Synthèse du ligand L-CBP

Une solution de 4-((diphénylphosphino)phényl)méthanol (L-BnOH) (65 mg, 0,22 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL) est ajoutée au goutte à goutte à une solution de DCC (53 mg, 0,26 mmol), de DMAP (22,4 mg, 0,18 mmol) et du composé 3 (320 mg, 0,18 mmol) dans le CH₂Cl₂ (30 mL) préalablement dégazé. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Après filtration et évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle / CH₂Cl₂ 1:20). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, L-C16 est obtenu sous forme d'un solide blanc (166 mg ; 0,11 mmol ; R = 60%).

Rendement total de la synthèse de L-C16 : R_{total} = 29%

RMN ¹H (300 MHz CDCl₃) δ (ppm) : 1,30 (m, 36H, CH₂), 1,47 (m, 12H, CH₂), 1,77 (m, 12H, CH₂), 3,99 (m, 12H, CH₂), 5,34 (s, 2H, CH₂), 6,97 (d, 6H, Ph), 7,28 (s, 2H, CH), 7,34-7,57 (m, 20H, Ph), 7,65 (m, 12H, Ph).

RMN ³¹P (121 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -3.3.

Anal. Calcd. (% wt.) pour C₁₀₁H₁₁₄PN₃O₈, CH₃CN : C 78,80 ; H 7,51 ; N 3,57; Mesuré : C 78,45 ; H 7,83 ; N 3,25.

E.2. Synthèse des clusters

Synthèse du cluster [Cu₄I₄(P(C₆H₅CH₃)₃)₄] noté C-CH₃

A une suspension de CuI (760 mg, 4 mmol) dans le toluène (200 mL) est ajouté la tri(p-tolyl)phosphine (L-CH₃) (1,22 g ; 4 mmol). La solution est agitée et portée à reflux pendant 48 heures puis filtrée à chaud sur fritté. Le composé est ensuite laissé recristalliser. Le cluster est obtenu sous forme d'une poudre cristalline jaunâtre (1,64 g ; 0,83 mmol ; R = 82%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 2,34 (s, 9H, CH₃), 7,01 – 7,20 (m, 6H, Ph), 7,30 – 7,53 (m, 6H, Ph).

Anal. Calcd (% wt) pour C₈₄H₈₄Cu₄I₄P₄+C₇H₈ : C 52,76 ; H 4,48. Mesuré : C 53,01 ; H 4,55.

Synthèse du cluster [Cu₄I₄(P(C₆H₅OCH₃)₃)₄] noté C-OCH₃

A une suspension de CuI (324 mg, 1,42 mmol) dans le CH₂Cl₂ (40 mL) est ajouté la tris(4-méthoxyphényl)phosphine (L-OCH₃) (0,5 g ; 1,70 mmol). La solution est agitée pendant 15 heures à température ambiante puis filtrée. L'ajout de cyclohexane sur la solution obtenue permet la recristallisation par diffusion lente du composé et l'obtention de cristaux millimétriques incolores.

RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 3,80 (s, 36H, CH_3), 6,85 (d, 24H, Ph, $^3J = 8.7$ Hz), 7,48 (d, 24H, Ph, $^3J = 8.7$ Hz).

RMN ^{31}P (121,5 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : -24,5 (br.)

Synthèse du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ noté C-Ph₃

Le composé $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ est obtenu par réaction de la triphénylphosphine (L-Ph_3) avec de l'iodure de cuivre (I) en proportions stœchiométriques dans le toluène à reflux pendant 24 heures. Le milieu est filtré à la fin de la réaction pour éliminer l'iodure de cuivre résiduel. Le produit est alors soit laissé refroidir dans le toluène (C-Ph₃(1) et (2)) soit repris dans le chloroforme (C-Ph₃(3)) pour cristalliser (R= 81% pour C-Ph₃(1) et R = 94% pour C-Ph₃(3)). Les cristaux de cluster cubane obtenus peuvent être fondus en les chauffant à 300°C puis trempés dans de l'eau à température ambiante afin d'obtenir un composé amorphe (C-PPh₃(4)).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7,11 – 7,59 (m, 15H, Ph).

RMN ^{31}P (121,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : -21,3 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$: C 47,73 ; H 3,31. Mesuré pour C-Ph₃(1) : C 47,84 ; H 3,32. Mesuré pour C-Ph₃(2) : C 48,09 ; H 3,53. Mesuré pour C-Ph₃(2) broyé : C 47,56 ; H 3,42.

Anal. Calcd (wt %) for $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Cu}_4\text{I}_4+1,5\text{CHCl}_3$: C 44,36 ; H 3,12. Mesuré pour C-Ph₃(3) : C 44,59 ; H 3,05.

Anal. Calcd (% wt) pour $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4+0,5\text{CHCl}_3$: C 46,53 ; H 3,23. Mesuré pour C-Ph₃(3) broyé : C 46,53 ; H 3,23. Mesuré pour C-Ph₃(3) broyé : C 46,37 ; H 3,14.

Synthèse du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_3)_4]$ noté C-CF₃

A une suspension de CuI (0,097 g, 0,51 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane est ajouté la tris(4-trifluorométhylphényl)phosphine (L-CF_3) (0,199 g, 0,42 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 12 heures. La poudre blanche obtenue est filtrée puis solubilisée dans l'hexane. La solution est concentrée et laissée évaporer lentement. Des cristaux incolores utilisables en diffraction des rayons X sont obtenus par filtration après quelques jours (0,24 g ; 0,091 mmol ; R = 87%).

RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ (ppm) = 7,60 (d, 24H, Ph, $^3J = 8.7$ Hz), 7,64 (d, 24H, Ph, $^3J = 8.7$ Hz).

RMN ^{31}P (121,5 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -24.0 (br.)

Anal. Calcd (% wt.) pour $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{F}_{36}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$: C 38,41 ; H 1,84. Mesuré : C 38,54 ; H 1,96.

Synthèse du cluster $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$ noté C-SiO

A une suspension de CuI (0,73 g, 3,8 mmol) dans le CH_2Cl_2 (40 mL) est ajouté le diphenylphosphinoethyl-diméthyl-éthoxysilane (1 mL ; 3,2 mmol). La solution est agitée pendant 15 heures à température ambiante puis filtrée. Cette solution est utilisée ou transférée dans un autre solvant. L'ajout de mauvais solvants permet la recristallisation par diffusion lente du composé et l'obtention de cristaux millimétriques incolores. Les solvants utilisés sont discutés dans le chapitre 1 de la partie A.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,04 (s, 24H, CH_3), 0,98 (m, 8H, Si- CH_2), 2,22 (m, 8H, P- CH_2), 7,17 – 7,72 (m, 40H, Ph).

RMN ^{31}P (121,5 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : -24,8 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$: C 40,90 ; H 4,29. Mesuré pour C-SiO(1) : C 40,88 ; H 4,04. Mesuré pour C-SiO(2) : C 41,18 ; H 4,17. Mesuré pour C-SiO(3) : C 41,00 ; H 4,08.

Anal. Calcd (% wt.) pour $C_{64}H_{80}Cu_4I_4O_2P_4Si_4+C_7H_8$: C 45,39 ; H 4,66. Mesuré pour C-SiO(4) : C 42,22 ; H 4,16.

Anal. Calcd (% wt.) pour $C_{64}H_{80}O_2Si_4P_4Cu_4I_4+0.5CHCl_3$: C 39,95 ; H 4,18. Mesuré pour C-SiO(5) : C 39,64 ; H 3,42.

Synthèse du cluster $[Cu_4I_4(P(C_6H_5CH_2OH)_3)_4]$ noté C-BnOH

A une suspension de CuI (1,37g, 7,18 mmol) dans le CH_2Cl_2 (60 mL) est ajouté le ligand L-BnOH (1,75 g ; 5,99 mmol). La solution est agitée pendant 15 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée sur fritté et rincée avec du THF (200 mL). Le filtrat est évaporé et le produit est recristallisé dans l'acétonitrile (C-BnOH(1), m = 2,25g, R = 78%), le THF (C-BnOH(3)) ou un mélange THF/ CH_2Cl_2 (C-BnOH(2)). Les cristaux de cluster obtenus peuvent être fondus en les chauffant à 350°C puis trempés dans de l'eau à température ambiante afin d'obtenir un composé amorphe (C-BnOH(4)).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 4,70 (s, 2H, CH_2), 7,16 – 7,73 (m, 2H, Ph).

RMN ^{31}P (121,5 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : -22,3 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour $C_{76}H_{68}Cu_4I_4O_4P_4$: C 47,27 ; H 3,55. Mesuré pour C-BnOH(3) : C 47,17 ; H 3,30.

Synthèse du cluster $[Cu_4I_4(PPh_2(CH(CH_3)_2))_4]$ noté C-iPr

A une suspension de CuI (101 mg, 0,53 mmol) dans l'acétonitrile (10 mL) est ajouté l'isopropyldiphénylphosphine (100 mg ; 0,44 mmol). La solution est placée dans un bol en téflon puis placé dans une bombe solvothermale qui est ensuite portée à 100°C pendant 15 heures. La solution est filtrée et le composé est obtenu sous la forme d'une poudre blanche cristalline (123 mg ; 0,073 mmol ; R = 67%).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 1,14 – 1,36 (m, 6H, CH_3), 2,65 – 2,91 (m, 1H, CH), 7,29 – 7,85 (m, 10H, Ph).

Anal. Calcd (%wt) pour $C_{60}H_{68}Cu_4I_4P_4$: C, 43,03 ; H, 4,09. Mesuré pour le composé non broyé : C, 42,84 ; H, 4,05. Mesuré pour le composé broyé : C 42,77 ; H 4,04.

Synthèse du cluster CUB-C8

A une suspension de CuI (54 mg, 0,28 mmol) dans le CH_2Cl_2 (20 mL) est ajouté le ligand L-C8 (200 mg ; 0,26 mmol). La solution est agitée pendant 12 heures à température ambiante puis filtrée. Après évaporation du solvant, le composé est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : CH_2Cl_2 / pentane 4:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le composé CUB-C8 est obtenu sous forme d'un solide blanc (118 mg ; 0,030 mmol ; R = 47%).

RMN 1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0,87 (m, 9H, CH_3), 1,29 (m, 24H, CH_2), 1,45 (m, 6H, CH_2), 1,76 (m, 6H, CH_2), 3,97 (q, 6H, O- CH_2), 5,35 (s, 2H, CH_2), 7,30-7,38 (m, 10H, Ph), 7,51-7,57 (m, 6H, Ph).

RMN ^{31}P (121,5 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : -22,5 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour $C_{50}H_{69}PO_5CuI$: C 61,82 ; H 7,16. Mesuré : C 62,22 ; H 7,25.

Synthèse du cluster CUB-C12

A une suspension de CuI (60 mg, 0,32 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 mL) est ajouté le ligand L-C12 (300 mg ; 0,32 mmol). La solution est agitée pendant 12 heures à température ambiante puis filtrée. Après évaporation du solvant, le composé est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / cyclohexane 2:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le composé CUB-C12 est obtenu sous forme d'un solide blanc (244 mg ; 0,054 mmol ; R = 68%).

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,86 (m, 9H, CH₃), 1,25 (m, 48H, CH₂), 1,45 (m, 6H, CH₂), 1,74 (m, 6H, CH₂), 3,95 (q, 6H, O-CH₂), 5,33 (s, 2H, CH₂), 7,30-7,37 (m, 10H, Ph), 7,50-7,55 (m, 6H, Ph).

RMN ³¹P (121,5 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : -20,3 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour C₆₂H₉₃PO₅CuI : C 65,33 ; H 8,22. Mesuré : C 65,76 ; H 8,44.

Synthèse du cluster CUB-C16

A une suspension de CuI (50 mg, 0,26 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 mL) est ajouté le ligand L-C16 (250 mg ; 0,24mmol). La solution est agitée pendant 12 heures à température ambiante puis filtrée. Après évaporation du solvant, le composé est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / cyclohexane 2:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le composé CUB-C12 est obtenu sous forme d'un solide blanc (136 mg ; 0,028 mmol ; R = 46%).

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0,86 (m, 9H, CH₃), 1,24 (m, 72H, CH₂), 1,41 (m, 6H, CH₂), 1,71 (m, 6H, CH₂), 3,95 (q, 6H, O-CH₂), 5,33 (s, 2H, CH₂), 7,29-7,37 (m, 10H, Ph), 7,50-7,56 (m, 6H, Ph).

RMN ³¹P (121 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : -19,0 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour C₇₄H₁₁₇PO₅CuI + 4 CH₂Cl₂ : C 64,66 ; H 8,61. Mesuré : C 64,64 ; H 9,11.

Synthèse du cluster CUB-CBP

A une suspension de CuI (24 mg, 0,126 mmol) dans le CH₂Cl₂ (20 mL) est ajouté le ligand L-CBP (160 mg ; 0,105 mmol). La solution est agitée pendant 2 jours à température ambiante puis filtrée. Après évaporation du solvant, le composé est purifié par chromatographie sur couche de silice (éluant : CH₂Cl₂ / acétate d'éthyle 20:1). Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le composé CUB-C12 est obtenu sous forme d'un solide blanc (137 mg ; 0,021 mmol ; R = 79%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,29 (m, 36H, CH₂), 1,45 (m, 12H, CH₂), 1,80 (m, 12H, CH₂), 3,99 (m, 12H, CH₂), 5,30 (s, 2H, CH₂), 6,89 – 7,03 (m, 6H, Ph), 7,22 – 7,29 (m, 10H, Ph), 7,45 – 7,55 (m, 12H, Ph), 7,57 – 7,79 (m, 12H, Ph).

RMN ³¹P (121,5 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -22,5 (br.)

Anal. Calcd (% wt) pour C₁₀₁H₁₁₄PN₃O₈CuI : C 70,55 ; H 6,68 ; N 2,44. Mesuré : C 71,88 ; H 7,15 ; N 2,55.

E.3. Synthèse des matériaux

Mélanges dans les cristaux liquides organiques

Les cristaux liquides utilisés ont été fournis par Sigma Aldrich (6OCB) ou Synthon Chemicals (5CB, 7CB, 9CB, E7). Tous les mélanges à 10% massique de cluster dans les cristaux liquides ont été réalisés en ajoutant simplement la masse de cluster nécessaire à une quantité de cristal liquide donné. Ces mélanges sont ensuite chauffés afin qu'ils passent entièrement dans leur phase isotrope afin de les homogénéiser. Les mélanges à 1% massique sont obtenus en diluant les mélanges à 10% dans le cristal liquide correspondant. Ces mélanges sont également chauffés jusqu'à atteindre leur phase isotrope afin de les homogénéiser.

Synthèse des polymères

Synthèse des polyuréthanes

Tous les réactifs ont été fournis par Sigma Aldrich sauf le PTHF2000 fourni par BASF et le cluster C-BnOH synthétisé par nos soins. Le THF a été fourni par Carlo Erba. Les alcools liquides (butanediol, PPG400, PPG1200, pentaérythritol propoxylate) ont préalablement été séchés sur P_2O_5 et conservés en boîte à gants.

Le diol court (butanediol) et le diol long (PPG400, PPG1200, PTHF2000) sont introduits dans un flacon en polyéthylène haute densité (PEHD) de 250 mL dans des proportions diol long/diol court allant de 1:1 à 1:7. En fonction de la formulation souhaitée, un polyol (pentaérythritol, pentaérythritol éthoxylate 3/4 EO/OH, pentaérythritol propoxylate 5/4 PO/OH) est également ajouté. Le cluster C-BnOH est dissous dans du THF puis ajouté aux diols. Dans le cas de l'utilisation du PTHF2000 qui se présente sous la forme d'un solide cireux, le mélange de diol est chauffé préalablement à l'ajout de la solution de cluster afin d'obtenir un mélange entièrement liquide facilitant le mélange des réactifs. Enfin, le TDI préalablement fondu est ajouté à la seringue dans le flacon. Celui-ci est ensuite ouvert et placé à plat dans une étuve à 65°C pendant environ 15 heures.

Synthèse des doubles réseaux polyacrylates

Tous les réactifs de ces synthèses ont été fournis par Sigma Aldrich.

Le monomère acrylate (acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle) est d'abord purifié sur colonne d'alumine neutre activée. Il est ensuite placé dans un tube Schlenk puis du 1,4-butanediol diacrylate (BDA) et du 2-hydroxyethyl-2-méthylpropiophénone (HMP) y sont ajoutés. Le tube Schlenk est recouvert de papier aluminium afin de protéger le mélange de la lumière et de l'azote y est mis à buller pendant 45 minutes avant d'être ensuite transféré en boîte à gants. Des rubans d'élastomères polyuréthanes d'approximativement 80 mm x 10 mm x 1 mm de dimension sont plongés dans le bain de monomères. Une fois gonflé à l'équilibre après deux heures, les rubans sont délicatement retirés du bain de monomère, posés sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès de monomère en surface puis placés entre des lames de verre de 2 mm d'épaisseur afin de les maintenir et d'éviter qu'ils ne se déforment et se fracturent lors de la photo-polymérisation. Ils sont ensuite exposés aux UV (lampe 6W, $\lambda = 365$ nm, située à une distance fixe d'environ 15 à 20 cm de l'échantillon) pendant deux heures pour polymériser le second réseau. Les rubans sont ensuite décollés des lames de verres avant d'être placés sous vide pendant une nuit à température ambiante afin d'éliminer les monomères n'ayant pas réagi.

Le tableau E-1 donne la composition des bains de monomères.

Second monomère	^(a) [BDA] (% mol)	^(b) [HMP] (% mol)	^(c) M _c th (g/mol)	Monomère (g)	BDA (μL)	HMP (μL)
MA	0,01%	0,01%	4,3.10 ⁵	40	8,76	7,08
EA	0,01%	0,01%	5,0.10 ⁵	40	7,54	6,09
BA	0,01%	0,01%	6,4.10 ⁵	40	5,89	4,76

Tableau E-1 : Formulation du bain du second monomère, ^(a) [BDA]= n_{BDA}/n_{monomère}, avec n_{monomère} et n_{BDA} le nombre de moles de monomère et de BDA respectivement, ^(b) [HMP]= n_{HMP}/n_{monomère}, avec n_{HMP} le nombre de moles de HMP, ^(c) M_cth la masse théorique entre deux points de réticulation défini par M_cth = M_{monomère} x n_{monomère} / (2x n_{BDA}), avec M_{monomère} la masse molaire du monomère

Annexe F : Caractérisations

Les spectres de luminescence des composés à l'état solide ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre Fluoromax-4 (Horiba Jobin Yvon). Le contrôle de la température de l'échantillon se fait par un contrôleur de température Linkam THMS-600 jusqu'à 77K. Les spectres de luminescence à basse température (jusqu'à 8K) ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog FL 212 (Horiba Jobin Yvon) avec comme source d'excitation une lampe xénon 450W et un cryostat SMC TBT Air Liquid model C102084 équipé d'une circulation d'hélium liquide. Les spectres d'excitation ont été corrigés de la variation du flux de la lampe et les spectres d'émission ont été corrigés de la variation du flux de la lampe et de la réponse du détecteur.

Les rendements quantiques internes ont été mesurés avec une sphère d'intégration Fluoromax-4 (Horiba Jobin Yvon).

Les temps de vie d'émission ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre Edinburgh Instruments FLS900 équipé d'une lampe H₂ nanoflash (0,39 bar) en utilisant la méthode de comptage de photon unique TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting). Les données sont analysées par l'ajustement d'une courbe exponentielle.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian Cary 50 avec des solutions de ligands et de clusters dans le dichlorométhane.

Les images de microscopie optique en couleur ont été prises sur un microscope polarisé Nikon H600L équipé d'un contrôleur de température Linkam « liquid crystal pro system », d'une source d'irradiation UV (lampe Hg, $\lambda = 340-380$ nm) et d'un spectrophotomètre Ocean Optics USB 2000+ UV-Vis-NIR possédant un détecteur CCD. Les images de microscopie optique en noir et blanc ont été prises sur un microscope Olympus BX51W1 équipée d'une caméra CCD (DTA 1600A) et d'une diode laser à 395 nm pour l'excitation. Le signal d'épifluorescence de l'échantillon est détecté par un spectromètre QE65000 (Ocean Optics, 150 traits, blasé à 500 nm) via une fibre optique.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre X'Pert (Philips) en configuration Bragg-Brentano avec une source de radiation Cu-K α ($\lambda = 1,54056$ Å). Les diagrammes calculés ont été obtenus avec le logiciel Mercury à partir des données de diffraction sur monocristal.

La diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée par Marie CORDIER du LCM (CNRS – Ecole Polytechnique). Un monocristal est monté sur une boucle en Kapton à l'aide d'une huile de Paratone N. Un détecteur APEX II CCD de la marque Bruker et un monochromateur graphite de rayonnement Mo-K α ont été utilisés pour l'acquisition des données. Les mesures ont été faites à 150 K et une méthode d'affinement a été utilisée pour résoudre les structures. La résolution structurale s'est faite à l'aide du programme SHELXT-2014¹ et l'affinement à l'aide du programme SHELXL-2014.² De plus, le programme PLATON³ a été utilisé en complément du programme SHELXL-2014 pour la

¹ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, 71 (1), 3–8.

² Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3–8.

³ Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36 (1), 7–13.

résolution structurale et l'affinement. Enfin, le programme MERCURY⁴⁴ a permis d'obtenir une vue de la structure du composé. Lors de l'étape d'affinement, tous les atomes, excepté les hydrogènes, ont été affinés de façon anisotropique. La position des hydrogènes a été déterminée à l'aide des densités électroniques résiduelles, calculées par le biais d'une différence de Fourier. Enfin, l'étape d'affinement s'est terminée par une pondération suivie de plusieurs cycles d'affinement. Le facteur d'accord final R1 et la complétion sont des indicateurs d'un affinement complet mais aussi de bonnes données expérimentales.

Les expériences de diffusion des rayons X (SAXS) ont été réalisées par Marianne IMPEROR du LPS (CNRS – UPSud) avec un générateur de rayons X FR591 Bruker AXS à anode tournante opérant à 40 kV et 40 mA avec une radiation Cu-K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) monochromatique. Les diagrammes sont collectés avec un détecteur de type plaque image Mar345 (Marresearch, Norderstedt, Germany). Des mesures SAXS complémentaires à plus petits angles ont été réalisées au LPS (CNRS - UPSud) avec un générateur de rayons X Rigaku à anode tournante opérant à 40 kV et 40 mA avec une radiation Cu et équipé d'un détecteur Pilatus. Les échantillons sont placés dans un capillaire Lindemann en verre (1 mm de diamètre).

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P liquide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II à température ambiante fonctionnant à 300 MHz. Les spectres ^1H sont référencés de manière interne par rapport au pic résiduel des protons du solvant deutéré ou du tétraméthylsilane (TMS). Une solution de H_3PO_4 85% massique a été utilisée comme référence externe pour les spectres ^{31}P .

Les spectres RMN solides ont été réalisés par Charlotte MARTINEAU de l'ILV (CNRS - UVSQ).

Les spectres RMN ^{63}Cu solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III 900 MHz ($B_0 = 21,1 \text{ T}$) avec la séquence WURST-Q-CPMG⁵ dans les conditions statiques. Le délai entre chaque impulsion de 202 μs . La largeur de l'impulsion WURST est de 25 μs et le balayage de 1MHz. Un découplage ^1H (impulsion de 8 μs avec une puissance r-f de 60 kHz) est appliqué pendant la séquence. Le temps de répétition est de 1 s. Le déplacement chimique est référencé par rapport au CuI à 0 ppm. Des rotors de diamètre externe 2,5 mm sont utilisés.

Les spectres MAS (Magic Angle-Spinning) ^1H sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III 900 MHz ($B_0 = 21,1 \text{ T}$) à la vitesse de rotation de 60 kHz (rotor de 1,3 mm). Le signal de la sonde est supprimé en introduisant une séquence d'impulsion DEPTH.⁶ La largeur des impulsions $\pi/2$ sont de 1,2 μs . Le temps de répétition est de 5 s. Le nombre d'acquisition pour chaque échantillon est de 64. Le déplacement chimique est référencé par rapport au TMS. Les spectres de polarisation croisée (CPMAS) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ et $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ ont été enregistrés sur un spectromètre Avance Bruker 500 ($B_0 = 11,7 \text{ T}$). Des rotors de diamètre externe 4,2 ou 3 mm ont été utilisés. La vitesse de rotation est de 10 kHz. Les déplacements chimiques des spectres ^{13}C sont référencés par rapport au TMS et ceux du ^{31}P par rapport au H_3PO_4 (tous deux à 0 ppm). Pendant l'acquisition un découplage proton est

⁴ Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Van De Streek, J.; Wood, P. A. *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography April 1, 2008, pp 466–470.

⁵ O'Dell L. A.; Schurko, R. W. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 464, 97.

⁶ Cory, D. G.; Ritchey, W. M. *J. Magn. Reson.* **1988**, 80, 128-132.

appliqué. Le temps de répétition est compris entre 5 et 20 s en fonction de l'échantillon, le nombre d'acquisition entre 64 et 128.

Les analyses élémentaires (C, H, N) ont été réalisés par le Service de Microanalyses de l'ICSN – CNRS Gif-sur-Yvette.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée sur un NETZSCH DSC 200 F3 équipé d'un refroidisseur.

Les études de mécanique moléculaires ont été réalisées par Franck CAMEREL de l'ISCR (CNRS – Univ. Rennes 1) sur le superordinateur français Occigen en utilisant la suite logicielle Materials Studio (Forcite). Une cellule contenant 48 clusters CUB-CBP a été construite selon les dimensions données par les résultats obtenus avec les rayons X et le volume moléculaire du cluster ($58.7 \times 3 / 13 \times 4 / 13 \times 4$ Å) (densité = 1.07). Après une relaxation énergétique, la simulation consiste en une isotherme de 1 ns à 333K avec un champ de force universel (NVT et pas de 1 fs) dans des conditions périodiques aux bords.

Les calculs DFT (Density Functional Theory) ont été réalisées par Samia KAHLAL et Jean-Yves SAILLARD de l'ISCR (CNRS – Univ. Rennes 1) avec le programme Gaussian09⁷ en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE (PBE0) et un set de base standard polarisé double- ξ , nommé set LANL2DZ, augmenté par une polarisation sur tous les atomes, c'est-à-dire une orbitale p avec un exposant 0,8 pour H, une orbitale d avec les exposants 0,8, 0,55 et 0,309 pour C, P et I respectivement et une orbitale f avec l'exposant 0,8 pour Cu. Les calculs de spins non-restreints ont été réalisés pour des états triplets. Les calculs de fréquences de vibration ont été réalisés sur toutes les structures optimisées pour vérifier qu'elles soient des minima de surface d'énergie potentielle. La composition des orbitales moléculaires ont été calculées en utilisant le programme AOMix. Les transitions UV-visible ont été calculées par des calculs DFT « time-dependent » au même niveau de théorie.

⁷ Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Titre : Matériaux photoluminescents multifonctionnels à base de clusters d'iodure de cuivre.

Mots clés : Clusters moléculaires, Mécanochromisme de luminescence, Thermochromisme de luminescence, Matériaux photoactifs, Métalomesogènes, Polymères luminescents

Résumé : Depuis quelques années, les matériaux luminescents mécano-chromiques présentant un changement réversible de leur longueur d'onde d'émission en réponse à un stimulus mécanique externe, suscitent un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles pour les mémoires optiques ou les capteurs de pression par exemple. En effet, au cours des cinq dernières années, le nombre de composés luminescents sensibles à la pression rapportés dans la littérature a fortement augmenté avec des exemples basés principalement sur des molécules organiques. Comparativement, l'étude de complexes de métaux de transition reste relativement limitée et sont majoritairement des complexes d'or et de platine. Les travaux menés au cours de cette thèse concernent l'étude des propriétés de mécano-chromisme de luminescence de clusters moléculaires d'iodure de cuivre(I). Après broyage manuel ou mécanique, leurs propriétés de photoémission sont grandement modifiées. De plus, ces composés ont la particularité de présenter à la fois des propriétés de mécano-chromisme et de thermochromisme de luminescence. Ces matériaux ont été étudiés selon deux approches. La première a été réalisée à travers l'étude de relations structure-propriétés afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux et éventuellement de pouvoir prévoir leurs propriétés. Des études comparatives entre clusters possédant des ligands de différentes natures et entre polymorphes cristallins d'un même cluster ont ainsi été réalisées. Des mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ont également été menées afin d'évaluer la modification de la structure moléculaire de ces clusters impliquée dans le mécanisme de mécano-chromisme. La seconde approche a porté sur la synthèse de matériaux composites à base de ces clusters d'iodure de cuivre afin d'obtenir des matériaux présentant des propriétés optiques originales. Des cristaux liquides ont ainsi été développés en fonctionnalisant directement les ligands ou en incorporant les clusters dans des matrices cristal-liquides donnant naissance à des mésophases aux propriétés photo-physiques propres. Des élastomères incorporant des clusters d'iodure de cuivre greffés de façon covalente à la matrice organique ont également été synthétisés et caractérisés. Ces matériaux présentent des propriétés de thermochromisme et de solvatochromisme de luminescence.

Title : Multifunctional photoluminescent materials based on copper iodide clusters.

Keywords : Luminescent clusters, Mechanochromism, Thermochromism, Photoactive materials, Metallomesogens, Luminescent polymers

Abstract : In the last years, luminescent mechano-chromic materials which exhibit reversible modification of their emission wavelength in response to external mechanical stimuli have attracted great attention because of their potential applications in optical memory devices, pressure sensing systems, for instance. Indeed, due to their promising development, the number of reported pressure sensitive luminescent compounds has exploded in the five last years with examples based mainly on organic dyes. Examples of transition-metal complexes are comparatively limited and essentially based on gold and platinum metals. This work concerns the study of the mechano-chromic luminescent properties of molecular copper(I) iodide clusters. Upon mechanical grinding, their photoemission properties are greatly modified. These compounds have the particularity of exhibiting both mechano-chromic and thermochromic luminescence properties. These materials were studied through a dual approach. The first one is the study of structure-properties relationship in order to better understand the behavior of these materials and eventually to be able to predict their properties. Comparative studies of clusters bearing different ligands and between crystalline polymorphs of the same cluster were realized. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) measurements were performed in order to study the modification of the molecular structure involved in the mechanism of the mechano-chromism. The second approach aimed at synthesizing composite materials based on copper iodide clusters in order to obtain materials exhibiting original optical properties. Liquid crystals were then developed by direct functionalization of the ligands or by incorporating the clusters into a liquid crystal matrix giving rise to mesophases with their own physical properties. Polymers elastomers incorporating covalently grafted copper iodide clusters were also synthesized and characterized. These materials exhibit luminescence thermochromism and solvatochromism properties.