

THÈSE

Présentée à

L'UFR des SCIENCES & TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté
Spécialité Chimie

CONCEPTION ET PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES DE POLYMERES DE COORDINATION ET DE POLYMERES ORGANOMETALLIQUES

Par

Antony LAPPRAND

Soutenue le 10 avril 2015 devant la commission d'examen :

Rapporteurs	P. BRAUNSTEIN, Directeur de Recherche CNRS, Professeur à l'Université de Strasbourg N. MERCIER, Professeur à l'Université d'Angers
Examineur	C. FILIATRE, Professeur à l'Université de Franche-Comté
Directeur de thèse	M. KNORR, Professeur à l'Université de Franche-Comté
Co-directeur de thèse	P. D. HARVEY, Professeur à l'Université de Sherbrooke (Canada)

A mes parents

A mes grands parents

A mon frère

A tous mes proches

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la co-direction de Monsieur Michael KNORR, Professeur au sein de l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés (M.S.S.) à l'Institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté (France) et de Monsieur Pierre D. HARVEY, Professeur au Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke (QC, Canada).

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à mes deux directeurs de thèses pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes respectives, et pour m'avoir encadré durant ces années de thèse. Je les remercie aussi pour les discussions scientifiques et extra-professionnelles, toujours enrichissantes, que nous avons eues.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance envers Monsieur Shawkat Aly et Monsieur Abderrahim Khatyr pour m'avoir guidé dans l'utilisation des spectrophotomètres de Sherbrooke et de Besançon, respectivement, ainsi qu'au Professeur Pierre Lavigne de l'Université de Sherbrooke pour l'aide dans l'expérience de dichroïsme circulaire.

Je tiens à remercier tous mes collègues et amis de Besançon : Laetitia, Anne, Jérémy, Pam, Ahmed et tous les autres. Je tiens aussi à remercier tous mes collègues et amis de Sherbrooke : Christian, Réal, Antoine, Adam, Moez, Bertrand, Mohammed, Peng, Xiaorong, Céline et Clarisse, Julie, Damien, Benoit, Olivier, Maxime, Bin Du, Paul-Ludovic et Shawcat. Plus qu'un amoncellement d'expériences scientifiques, vous avez fait de mon séjour Sherbrookoïse une très belle aventure humaine et pour cela je vous en suis reconnaissant.

Un grand merci aux secrétaires Nathalie pour Besançon, Solange et Sylvie pour Sherbrooke.

Mes remerciements s'adressent également aux personnels de soutien : Réal Dubuc (Verrier), Normand Potier et Dr. Isabelle Jourdain (RMN), Daniel Fortin, Pr. Carsten Strohmman et Pr. Marek M. Kubicki (Structure cristallographique), Régina Zamojska (ATG), Maurice Luc et François Rivard (Magasin).

J'exprime tous mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long des cinq années que j'ai investies dans cette recherche et dans la rédaction de cette thèse. Un grand merci à tous les membres de l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés ainsi qu'à tous les membres du Département de Chimie de l'Université de Sherbrooke.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à mes parents et ma famille pour tout le soutien dont ils ont fait preuve ainsi qu'à la bande de Villars qui se reconnaîtront.

Liste des publications

- “Reactivity of CuI and CuBr toward Dialkyl Sulfides RSR: From Discrete Molecular $Cu_4I_4S_4$ and $Cu_8I_8S_6$ Clusters to Luminescent Copper(I) Coordination Polymers” : Knorr, M.; Bonnot, A.; Lapprand, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Harvey P. D. *Inorganic Chemistry*, **2015**, 54, 4076-4093.
- “Coordination $RC_6H_4S(CH_2)_8SC_6H_4R/(CuI)_n$ Polymers ($R(n) = H(4); Me(8)$): An Innocent Methyl Group that Makes the Difference” : Harvey P. D.; Bonnot, A.; Lapprand, A.; Strohmman, C.; Knorr, M. *Macromolecular Rapid Communications*, **2015**, 36, 654-659.
- “Copper(I) Halides ($X = Br, I$) Coordinated to Bis(aryltio) methane Ligands: Aryl Substitution and Halide Effects on the Dimensionality, Cluster Size, and Luminescence Properties of the Coordination Polymers” : Knorr, M.; Khatyr, A.; Dini Aleo, A.; El Yaagoubi, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Lapprand, A.; Harvey P. D. *Crystal Growth & Design*, **2014**, 14, 5373-5387.
- “Formation of an unprecedented $(CuBr)_5$ cluster and a zeolite-type 2D-coordination polymer: a surprising halide effect”: Lapprand A.; Bonnot A.; Knorr M.; Rousselin Y.; Kubicki M.; Fortin D.; Harvey P. D. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8848-8850.
- “Luminescent P-Chirogenic Copper Clusters”: Lapprand A.; Dutartre M.; Khiri N.; Levert E.; Fortin D.; Rousselin Y.; Soldera A.; Sylvain Jugé S.; Harvey P. D. *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 7958-7967.
- “Organometallic Oligomers Based on Bis(arylacetylide)bis(P-chirogenicphosphine) platinum(II) Complexes; Synthesis and Photonic Properties”: Lapprand A.; Khiri N.; Fortin D.; Jugé S.; Harvey P. D. *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 2361-2371.
- “Construction of $(CuX)_{2n}$ Cluster-Containing ($X = Br, I; n = 1, 2$) Coordination Polymers Assembled by Dithioethers $ArS(CH_2)_mSAr$ ($Ar = Ph, p-Tol; m = 3, 5$): Effect of the Spacer Length, Aryl Group, and Metal-to-Ligand Ratio on the Dimensionality, Cluster Nuclearity, and the Luminescence Properties of the Metal–Organic Frameworks”: Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51, 9917-9934.
- “Unexpected Formation of a Doubly Bridged Cyclo-1,2-dithian 1D Coordination Cu_2I_2 -Containing Luminescent Polymer”: Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Allain M.; Aly S. M.; Lapprand A.; Fortin D.; Harvey P. D. *Journal of Inorganic Organometallic Polymer*, **2010**, 49, 5834-5844.

Appareillage

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

- *Spectre RMN (^1H , ^{13}C et ^{31}P)* : Ils ont été mesurés sur un spectromètre BRUKER 500 AVANCE DRX, 300 AVANCE ou 600 AVANCE II MHz ou sur un Bruker AVANCE 400 MHz FT-NMR à température ambiante en utilisant le tétraméthylsilane comme standard interne pour les noyaux ^1H et ^{13}C ou en utilisant le H_3PO_4 85% comme standard externe pour le noyau ^{31}P . Le solvant dans lequel ont été dissous les produits sera indiqué entre parenthèses dans le mode opératoire de chaque composé. Les signaux seront notés comme suit s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, br.s = singulet large. L'intégration sera donnée et les constantes de couplage notées en Hz.
- *Analyse thermogravimétrique (ATG)*: Ces mesures sont réalisées sur un modèle Perkin-Elmer TGA-6 sous flux d'azote. La vitesse de chauffage sera indiquée et notée en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- *Chromatographie par perméation de gel (GPC)*: Ces mesures ont été réalisées sur un système HPLC Agilent 1050 avec VWD, utilisant le THF comme éluant et le polystyrène standard comme calibrant.
- *Spectre de Masse* : Ils ont été performés sur un appareil BRUKER Daltonics microTOF-Q ou sur un BRUKER AutoflexSpeed MALDI-TOF.
- *Spectre IR* : Réalisé sur un spectromètre à infra-rouge NICOLET Avatar 320 (FT-IR), les produits sont dispersés en phase solide dans KBr à 5 % ou examinés entre deux fenêtres de CaF_2 dans le cas des liquides.
- *Spectre UV-visible* : Les spectres ont été obtenus sur un spectrophotomètre HP-8453 ou sur un spectrophotomètre Varian Cary 300.
- *Spectre d'émission et d'excitation* : Les spectres ont été mesurés sur un spectrophotomètre Fluorolog 2 de la société SPEX.
- *Dichroïsme circulaire (CD)* : Les spectres ont été mesurés dans le dichlorométhane sur un spectropolarimètre JACSO J-810.
- *Temps de vie*: Les durées de vie d'émission ont été mesurées soit sur un système LS-100 mesurant la phosphorescence soit sur un système à laser N_2 mesurant la fluorescence et la phosphorescence de la société PTI. La source de N_2 présente une FWHM ~ 1400 ps et la durée de vie de fluorescence a été obtenu à partir de la déconvolution ou l'analyse des durées de

distribution. Les incertitudes de mesure sont de ~50-100 ps. Les durées de vie de phosphorescence ont été mesurées en utilisant une lampe flash au tungstène de 1 μ s (FWHM ~1 μ s) et ont également été obtenus à partir de déconvolution. Les durées de vie d'émission ont été mesurées sur un appareil de TM-3/2003 modèle TimeMaster de PTI.

- *Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small-Angle X-ray Scattering)*: Les données ont été recueillies par Daniel Fortin à l'Université de Sherbrooke sur un système NANOSTAR Bruker AXS équipé d'une anode en cuivre Microfocus à 45 kV / 0,65 mA, OPTICS Montal et un détecteur 2D VANTEC 2000 à 67,75 mm de distance à partir des échantillons calibrés avec un standard de bécénate d'argent. Les solutions ont été préparées saturée dans le THF distillé, et placées dans des cellules de quartz pour les mesures. Les blancs ont été mesurés en premier et soustraits aux données mesurées. Les intensités diffractées ont ensuite été intégrés de 0,15 à 5,00 deg*2-theta et traitées avec le programme Primus GNOM 3.0 à partir du logiciel Atsas 2.3, afin de déterminer la taille des particules par distance paire distribution. Les temps d'exposition de collecte est 2000 secondes/échantillon.

- *Calculs théoriques DFT et TD-DFT* : Tous les calculs théoriques de type DFT (théorie de la densité fonctionnelle) et TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps) ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09¹ à l'Université de Sherbrooke avec le superordinateur Mammouth soutenu par *Le Réseau québécois de Calculs Hautes Performances*. Les optimisations de géométrie DFT ainsi que les calculs TD-DFT² ont été réalisées en utilisant la méthode B3LYP. Un ensemble de base 3-21g* a été utilisé pour les atomes C, H et S. Des valences double- ζ avec des sets de base de valence de potentiel électriquement polarisée (SBKJC) ont été utilisés pour tous les atomes Cu et I³. Les spectres d'absorption calculés ont été obtenus à partir du logiciel GaussSum 2.1⁴.

¹ Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

² (a) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864-871. (b) Hohenberg, P.; Kohn, W. *J. Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133-1138. (c) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press: Oxford, **1989**. (d) Salahub, D. R.; Zerner, M. C. *The Challenge of d and f Electrons*, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. **1989**. (e) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 454-464. (f) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4439-4449. (g) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 8218-8224. (h) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785-789. (i) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 200-206. (j) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652.

³ (a) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 939-947. (b) Gordon, M.S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2797-2803. (c) Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; Defrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5039-5048. (d) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.*, **1986**, *7*, 359-378. (e) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.*, **1987**, *8*, 861-879. (f) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.*, **1987**, *8*, 880-893.

⁴ O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. *J. Comp. Chem.*, **2008**, *29*, 839-845.

Sommaire

Remerciements	i
Liste des publications	ii
Appareillage	iii
Introduction générale	1
Qu'est ce qu'un matériau fonctionnel ?	1
Comment obtenir un matériau fonctionnel ?	2
De matériau à matériau fonctionnel... ..	2
Différentes natures pour des matériaux fonctionnels... ..	4
1. Principes de photophysique	6
1.a. Absorption de la lumière UV-visible	7
1.b. Emission : voie radiative du retour à l'état fondamental	9
1.c. Rendement quantique	10
1.d. Système Donneur-Accepteur : Mécanisme de Dexter et Mécanisme de Förster	11
2. Assemblage métallique de métaux de transition	13
2.1. Le cuivre	13
2.1.1. Rappel de quelques généralités sur le Cuivre	13
2.1.2. Cuivre et principe HSAB	14
2.1.3. Halogénures de Cuivre(I)	14
2.1.3.a. Généralité	14
2.1.3.b. Structure et nucléarité des complexes de Cu(I)	15
2.1.3.c. Photophysique de complexes de Cuivre(I)	16
2.1.4. Les cubanes d'halogénure de Cuivre(I)	19
2.2. Le platine	22
2.2.1. Rappel de quelques généralités sur le Platine	22
2.2.2. Les complexes de platine	23
3. Les polymères de coordination : Généralités	26
3.1. Synthèse de polymères de coordination	27
3.2. Conclusion	30
Travaux antérieurs des groupes Knorr et Harvey autour des adduits de CuX	31
Présentation des objectifs de notre étude	35
Chapitre I: Réactivité de CuI et CuBr envers des ligands monothioéthers symétriques RSR et asymétriques RSR'. Du cluster moléculaire au polymère de coordination d'halogénure de cuivre(I).	37
I.1. Coordination de SMe_2 sur CuI.	40
I.1.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	40
I.1.b. Propriétés photophysiques.	43
I.2. Coordination de MeSEt sur CuI.	46
I.2.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	46

I.2.b. Propriétés photophysiques.	49
I.3. Coordination de MeSPr sur CuI.	51
I.3.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	51
I.3.b. Propriétés photophysiques.	54
I.4. Coordination de EtSPr sur CuI.	55
I.4.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	55
I.4.b. Propriétés photophysiques.	58
I.5. Coordination de SPr ₂ sur CuI.	61
I.5.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	61
I.5.b. Propriétés photophysiques.	63
I.6. Coordination de MeSEt sur CuBr.	66
I.6.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	66
I.6.b. Propriétés photophysiques.	68
I.7. Coordination de MeSPr sur CuBr.	69
I.7.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.	69
I.7.b. Propriétés photophysiques.	72
I.8. Conclusion.	74
I.9. Experimental section.	76
Annexe I.	78
Chapitre II : Coordination de ligands dithioéthers RS(CH₂)_nSR sur des halogénures de Cuivre (I) CuX (X = Br, I): Effets des substituants du groupement R, de la nature de l'halogène et de la longueur du ligand (n = 1 à 8) sur la dimensionnalité, la taille des clusters Cu_mX_m, et sur les propriétés de luminescence du réseau de coordination.	81
II.1. Les ligands dithioéthers.	82
II.1.a. Synthèse de ligand dithioéthers.	82
II.1.b. Spectres UV-Vis des ligands dithioéthers.	84
II.1.c. Partie expérimentale.	86
II.2. Coordination de ligands de type RS(CH ₂) _n SR sur CuX (X = I, Br, Cl et n= 1, 2, 3, 4, 5, 8)	88
II.2.1 Coordination de ligands de type RSCH ₂ SR sur CuX.	88
II.2.1.a. Coordination de PhSCH ₂ SPh sur CuI.	90
II.2.1.b. Coordination de p-TolSCH ₂ STol-p sur CuI.	95
II.2.1.c. Coordination de m-TolSCH ₂ STol-m sur CuI.	99
II.2.1.d. Coordination de p-MeOC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ OMe-p sur CuI.	100
II.2.1.e. Coordination de p-BrC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ Br-p sur CuI.	101
II.2.1.f. Coordination de (2-Me)(5-tBu)C ₆ H ₃ SCH ₂ SC ₆ H ₃ (2-Me)(5-tBu) sur CuI.	103
II.2.1.g. Coordination de C ₆ H ₁₁ SCH ₂ SC ₆ H ₁₁ sur CuI.	104
II.2.1.h. Coordination de PhSCH ₂ SPh sur CuBr.	106
II.2.1.i. Coordination de p-TolSCH ₂ STol-p sur CuBr.	108
II.2.1.j. Coordination de p-MeOC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ OMe-p sur CuBr.	109

II.2.2. Coordination de ligands de type $\text{RS}(\text{CH}_2)_2\text{SR}$ sur CuX	111
II.2.2.a. Coordination de $\text{tBuS}(\text{CH}_2)_2\text{StBu}$ sur CuI	111
II.2.2.b. Coordination de $\text{i-PrS}(\text{CH}_2)_2\text{SPr-i}$ sur CuI	112
II.2.2.c. Coordination de $\text{i-PrS}(\text{CH}_2)_2\text{SPr-i}$ sur CuBr	113
II.2.3. Coordination de ligands de type $\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{SPh}$ sur CuBr	114
II.2.4. Coordination de ligands de type $\text{RS}(\text{CH}_2)_4\text{SR}$ sur CuX	116
II.2.4.a. Coordination de $\text{EtS}(\text{CH}_2)_4\text{SEt}$ sur CuI	116
II.2.4.b. Coordination de $\text{i-PrS}(\text{CH}_2)_4\text{SPr-i}$ sur CuI	117
II.2.4.c. Coordination de $\text{EtS}(\text{CH}_2)_4\text{SEt}$ sur CuBr	118
II.2.4.d. Coordination de $\text{i-PrS}(\text{CH}_2)_4\text{SPr-i}$ sur CuBr	120
II.2.5. Coordination de ligands de type $\text{R-S}-(\text{CH}_2)_5\text{-S-R}$ sur CuX	121
II.2.5.a. Coordination de $\text{p-TolS}(\text{CH}_2)_5\text{STol-p}$ sur CuI	121
II.2.5.b. Coordination de $\text{p-TolS}(\text{CH}_2)_5\text{STol-p}$ sur CuBr	122
II.2.5.c. Coordination de $\text{PhS}(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ sur CuBr	124
II.2.6. Coordination de ligands de type $\text{R-S}-(\text{CH}_2)_8\text{-S-R}$ sur CuX	125
II.2.6.a. Coordination de $\text{PhS}(\text{CH}_2)_8\text{SPh}$ sur CuI	126
II.2.6.b. Coordination de $\text{p-TolS}(\text{CH}_2)_8\text{STol-p}$ sur CuI	128
II.2.6.c. Coordination de $\text{m-TolS}(\text{CH}_2)_8\text{STol-m}$ sur CuI	132
II.2.6.d. Coordination de $\text{p-tBuC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_4\text{tBu-p}$ sur CuI	134
II.2.6.e. Coordination de ligands de type $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_{11}$ sur CuX ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).....	136
II.2.6.f. Coordination de ligands de type $\text{PhCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SCH}_2\text{Ph}$ sur CuX ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$).....	139
II.3. Conclusion.....	142
Annexe II.....	146
Chapitre III : Propriétés photophysiques de clusters d'iodure de cuivre(I) Cu_4I_4 <i>P</i>-chirogéniques.	153
III.1. Structure.....	156
III.1.1. Structure cristallographique.....	156
III.1.1.a. Etude structurale des composés 7.....	156
III.1.1.b. Etude structurale des composés 8.....	159
III.2. Etude et propriété photophysique.....	160
III.2.1. Etude des propriétés de luminescence.....	160
III.2.1.a. Etude spectroscopique des composés 7.....	161
III.2.1.b. Etude spectroscopique des composés 8.....	163
III.2.1.c. Temps de vie et rendement quantique.....	165
III.2.2. Dichroïsme circulaire.....	166
III.2.3. Rapport de polarisation.....	168
III.3. Conclusion.....	169
Chapitre IV : Synthèses et propriétés de luminescence des adduits CuX ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) à base de co-ligands <i>S</i>- et <i>P</i>-donneurs.	171

IV.1. Présentation de la mesure DRX sur poudres	173
IV.2. Synthèse, caractérisation par DRX de poudre et propriétés de luminescence des complexes mixtes d'halogénure de cuivre(I) à base de <i>S</i> -donneur de type monothioéther et d'un ligand <i>P</i> -donneur, la triphénylphosphine.	175
IV.3 Synthèse , caractérisation par DRX de poudre et propriétés de luminescence des complexes mixtes d'halogénure de cuivre(I) à base de ligand <i>S</i> -donneur de type dithioéther et d'un ligand <i>P</i> -donneur, le 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm).	180
IV.4. Conclusion.....	184
Annexe IV	185
Chapitre V : Synthèses, caractérisations et études photophysiques de polymères organométalliques conjugués 1D chiraux à base de platine et de ligands arylbiséthynyles.	187
V.1. Synthèse et caractérisation	191
V.2. Structure.....	195
V.3. Stabilité thermique	197
V.4. Propriétés photophysiques	198
V.4.1.Spectres et données photophysiques.....	199
V.4.2.Dichroïsme circulaire	203
V.4.3.Anisotropie	204
V.5. Conclusion	207
V.6. Experimental section.....	208
V.6.1. Synthesis of the trans-bis(ethynylphenyl)bis(phosphine)platinum(II) complexes.....	209
V.6.2. Synthesis of the oligomers.....	210
Annexe V	212
Conclusion générale et perspectives	227
Résumé	235

Introduction générale

De tout temps l'Humanité a eu besoin de matériaux pour construire et se développer. Ces matériaux de prime abord naturels (pierre, bois, métaux brut...) ont été façonnés par la main de l'Homme au cours des siècles pour donner des matériaux plus évolués répondant à ses besoins (ciment, papier, alliage...). Depuis 30-40 ans, cette évolution des matériaux s'est accélérée donnant lieu à une nouvelle génération que l'on qualifie de matériaux intelligents car adaptatifs, sensibles et évolutifs. On peut classer ces matériaux en deux grandes catégories :

- Les matériaux de structure : ils sont utilisés principalement pour leurs propriétés mécaniques. Par exemple, les alliages à mémoire de forme sont connus pour se déformer à froid et retrouver leur forme de départ au-delà d'une certaine température par suite d'un changement de phase. C'est une transformation réversible (modification de la structure cristalline) en fonction de la température.
- Les matériaux fonctionnels : ils sont souvent au cœur de nombreuses applications. Pour les affichages de lecture par exemple, l'utilisation de polymères conducteurs dans les systèmes LED (light-emitting diode) offrent une méthode alternative aux classiques écrans LCD rétro-éclairés.

Nous nous intéresserons plus en avant aux matériaux dit fonctionnels en définissant ce terme et en s'interrogeant sur les manières d'en obtenir.

Qu'est ce qu'un matériau fonctionnel ?

Un matériau fonctionnel est un matériau possédant des propriétés et des fonctions intrinsèques qui lui sont propres. Il possède de remarquables propriétés (luminescence, magnétisme, ferroélectricité, piézoélectricité, fonctions de stockages de l'énergie, structure...) qui ouvrent la voie à de nouvelles thématiques telles que l'optique non linéaire (ONL), le photo-, le méca- et le thermochromisme, la vectorisation de médicaments ou encore l'imagerie médicale. Cette liste de propriétés et d'applications n'est pas exhaustive et laisse entrevoir la perspective de matériaux multifonctionnels dont l'obtention est assurée par de nombreuses voies qui suivent l'évolution des nouvelles technologies sans omettre les méthodes basiques.

Comment obtenir un matériau fonctionnel ?

Un matériau fonctionnel répond à un ou plusieurs besoins précis. Il existe de nombreux moyens pour les obtenir et de ce fait nous ne pouvons pas tous les énoncer. Cependant nous pouvons apporter une vision généraliste des voies et techniques permettant leurs obtentions. Ainsi, parmi les techniques disponibles, on trouve l'irradiation photochimique pour une réticulation de polymère en vue de figer une structure précise, l'électrodéposition ou la déposition chimique en phase gazeuse (CVD : Chemical Vapor Deposition) pour former des films minces, le dépôt par trempage permettant de fonctionnaliser une surface électriquement isolante, semi-conductrice ou conductrice, avec des molécules d'intérêts et encore bien d'autres. Par exemple, les matériaux de types hybrides organiques-inorganiques¹ se répartissent en trois principales classes que sont les composés d'intercalations, les dérivés organiques de solides inorganiques et les matériaux hybrides sol-gel. Il existe de nombreuses méthodes et voies de synthèse (inorganique, organométallique, organique) pour l'assemblage et/ou la fabrication de nano-objets, pour la fabrication de polymères conducteurs et plus généralement pour l'obtention de matériaux fonctionnels. Via ces voies et méthodes, des matériaux déjà existant peuvent donc devenir l'inspiration de base pour des matériaux fonctionnels.

De matériau à matériau fonctionnel...

Afin d'illustrer ce passage, nous utiliserons deux exemples issus de l'histoire de la chimie de coordination.

Le premier exemple est le "Bleu de Prusse"², pigment découvert par Heinrich Diesbach au début du 18^{ième}. Ce matériau polymère a été largement utilisé en tant que pigment en peinture sur toile ainsi que sur céramique. Ce composé de coordination est constitué d'un réseau cristallin tridimensionnel de type cubique renfermant des métaux de transition octaédriques reliés par des motifs cyanures linéaires et a pour formule $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Si la première structure hypothétique fut posée par *Keggin et Miles*² dans les années 40 à l'aide de modèles de diffraction à rayon-X de poudre, ce n'est que dans les années 1970 que *Ludi et al.*² en publie une structure détaillée (Figure 1a). Il tire sa couleur bleue d'un transfert de charge Fe(II)/Fe(III). Une étude de conductivité menée par *Shriver et coll.*³ sur des composés à valences mixtes dérivés du "Bleu de Prusse" (utilisation d'autres métaux de

¹ Gomez-Romero, P.; Sanchez, C. *Functional Hybrid Materials*, Ed. Wiley **2004**.

² Kraft A. *Bull. Hist. Chem.* **2008**, 33, 61-67.

³ Shriver, D. F.; Shriver, S. A.; Anderson, S. E. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 725-730.

transition) compare la délocalisation électronique dans ces matériaux à la délocalisation observée dans un plan Cu(0). Ainsi ils ont montré que la délocalisation y est limitée et ne s'étend que sur environ 10 motifs $[M(X)(CN)_6]^{-6+x}$, où X représente l'état d'oxydation du métal de transition (en général égal à +2 ou à +3). Ces composés sont de même structure que le "Bleu de Prusse" mais contiennent des contre-ions comme des métaux alcalins dans le réseau.

Cette famille de Bleu de Prusse a, par exemple, inspiré les travaux de *Pierre Rabu*⁴ pour la création d'un matériau fonctionnel qui vise au développement de films multicouches polyélectrolytes (PEM) photomagnétique par une approche de chimie douce pour l'élaboration de nouveaux systèmes électroniques, peut-être plus petits et plus efficaces que les dispositifs actuels. Ces multicouches consistent en un empilement contrôlé de couche individuelle magnétique et/ou photomagnétique séparé par des modèles minéraux ou organiques bidimensionnels. La composante magnétique ou photomagnétique est issue des analogues du Bleu de Prusse qui sont des archétypes de l'aimant moléculaire et qui présentent de fortes interactions avec la lumière pour certains d'entre eux.

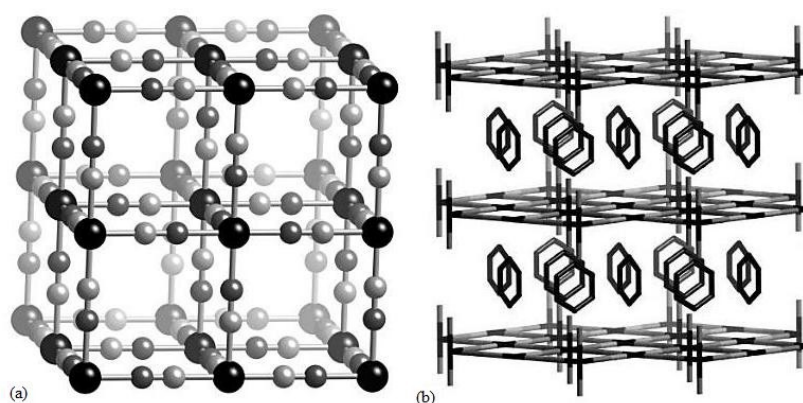


Figure 1. Représentation des structures du "Bleu de Prusse"(a) et du "complexe d'Hofmann"(b).

Autre exemple de matériau, les "clathrates d'Hofmann", nommés ainsi en l'honneur de leur découvreur. Ils reproduisent tous une géométrie plane. Le premier d'entre eux est un réseau de coordination de formule $Ni(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$ mis en évidence par *Hofmann et Küspert*⁵ en 1897. Bien que *Pfeiffer et Feigl*⁵ proposèrent, respectivement, en 1927 et 1944, une structure à ce réseau, ce n'est qu'en 1954 que *Powell et al.*⁵ en établit la structure (Figure 1b) par une analyse aux rayons-X.⁵ On nomma ce type de composé clathrate (du grec

⁴ (a) Laugel, N.; Boulmedais, F.; El Haitami, A. E.; Rabu, P.; Guillaume Rogez, G.; Voegel, J.-C.; Schaaf, P.; Ball, V. *Langmuir*, **2009**, 25, 14030-14036. (b) Balti, I.; Smiri, L. S.; Rabu, P.; Gautron, E.; Viana, B.; Jouini, N. *J. Alloy. Compd.*, **2013**, online[accès réservé] : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.118>. (c) François, M.; Saleh, M. I.; Rabu, P.; Souhassou, M.; Malaman, B.; Steinmetz, J. *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 1236-1246.

⁵ MacGillivray, L. R. *Metal-Organic Frameworks : Design and Application.*, Ed. Wiley **2010**.

klathron qui signifiait *fermeture*) en raison du parallèle fait avec la structure des clathrates de méthane où la molécule de méthane est emprisonnée dans une cage formée par des molécules d'eau. En effet, la structure cristalline peut être représentée comme une maille de deux couches parallèles d'un réseau carré de Ni pontés de manière covalente par des ligands CN qui encapsulent le benzène dans un canal formé par les groupements NH_3 perpendiculaires aux couches. Le matériau ainsi formé est poreux et capable de piéger des molécules de benzène. C'est pourquoi il fut utilisé dans des procédés de purification impliquant du benzène. Les propriétés électroniques du matériau en lui-même ne sont pas très intéressantes. On le considère comme un très bon isolant et ne présente peu ou pas de signe de délocalisation π sur la structure cristalline. Ce qui suggère un système π -délocalisé limité qui s'étend seulement sur les motifs $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Dans les années 60, *Iwamoto et al.*⁶ poussa le concept des "clathrates d'Hofmann" en faisant varier la dimension de la cavité par l'utilisation d'autres métaux (Ni(I/II), Zn(I), Cd(I), Cu(I), Mn(I), Fe(I), Co(I), Pd(II), Pt(II)) et d'autres groupements amine. Par ce biais, il obtint des matériaux capables d'encapsuler de manières sélectives des composés aromatiques produisant ainsi des matériaux fonctionnels sélectifs. Par exemple, $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{en}$ (en= éthylènediamine) est capable d'encapsuler l'aniline, le benzène, le thiophène et le pyrrole.

Par ces exemples issus de la chimie de coordination, on montre aisément qu'une simple modification d'un matériau conventionnel peut engendrer un matériau fonctionnel. Ici, c'est surtout la nature des éléments (métal et ligand) constituant qui influe sur la fonctionnalité.

Différentes natures pour des matériaux fonctionnels....

On peut distinguer trois natures distinctes que l'on illustrera par des exemples : une purement inorganique, une purement organique et une hybride organique-inorganique.

En ce qui concerne les matériaux fonctionnels purement inorganiques, on peut citer le niobate (ou niobiate) de lithium⁷ (LiNbO_3) qui est un solide diélectrique incolore de structure cristalline trigonale. Dopable par l'oxyde de magnésium ou des métaux de transition (Fe, Zn, Cu, Mn...), il se comporte alors comme un tube à ondes progressives qui est utilisé en électronique pour amplifier la fréquence radio (RF) à haute puissance. Sa biréfringence dépend fortement de la température et du champ électrique auquel il est soumis (effet

⁶ Iwamoto, T. *J. Mol. Struc.*, **1981**, 75, 51-65.

⁷ Pawela, Y. "Tutorial : Optique guidée". Photline Technologie. [En ligne]. **2012**
http://www.photline.com/filer/get/80/Tutorial_LiNbO3_Photline.pdf (Page consultée le 10 Mars 2014).

Pockels). Le niobate de lithium est largement utilisé dans le marché des télécommunications comme dans les téléphones portables ainsi qu'en optique non linéaire (ONL)⁸.

Il faut noter que tous les matériaux fonctionnels inorganiques ne sont pas d'origine synthétique. Parfois ce caractère provient de l'impossibilité d'extraction du matériau de la Nature. Ainsi un laser à rubis utilise un barreau de rubis synthétique comme milieu amplificateur solide pour produire une lumière pulsée de l'ordre de la milliseconde à une longueur d'onde de 694,3 nm suite à une excitation de haute énergie. Le tout premier laser opérationnel était d'ailleurs un laser à rubis fabriqué en mai 1960 par Theodore Maiman⁹.

Pour ce qui est des matériaux fonctionnels purement organiques, on citera les polymères conducteurs ayant fait l'objet d'un prix Nobel de chimie en 2000 décerné à Alan J. Heeger¹⁰ et Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa.¹¹ Ces polymères combinent les avantages des plastiques (poids, coût, aptitude au moulage et propriétés physiques générales similaires) à la conductivité issue d'un système π -délocalisable étendu. Par exemple, le polyacétylène (Figure 2a) est un polymère organique dans lequel l'unité de répétition est l'éthyne ((C₂H₂)_n). Ce polymère fut le premier du genre. Depuis, beaucoup d'autres ont suivi. C'est le cas des polycarbazoles¹² (Figure 2b) utilisés dans des systèmes de conversion d'énergie solaire ou comme couche émissive dans des dispositifs OLED.

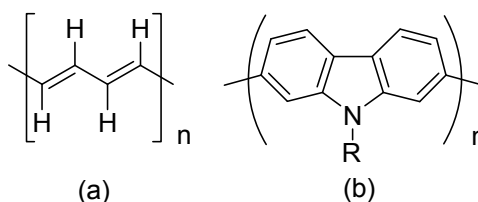


Figure 2. (a) Unité de polyacétylène; (b) Unité de polycarbazole.

Enfin pour les matériaux fonctionnels hybrides, cela consiste en l'utilisation d'éléments organiques et inorganiques. Dans le domaine biomédical par exemple, les nanoparticules d'or¹³ fonctionnalisés par des fonctions thiols et amines¹⁴ issues d'antigène ou

⁸ Baldi, P. ; De Micheli, M. ; Quillier, E. ; Guilbert, L ; Salvestrini, J-P. ; Tascu, S. *Optique 2011, Marseille : France*, **2011**.

⁹ Rawicz, A. H.; Holonyak Jr, A. *Theodore H. Maiman - A Biographical Memoir*, Ed National academy of Sciences, **2014**.

¹⁰ Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591-2611.

¹¹ Nobel Media. "The Nobel Prize in Chemistry 2000". Nobelprize.org. [En ligne]. **2000** http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/ (Page consultée le 1 Mars 2013)

¹² (a) Morin, F.; Leclerc, M. *Macromol.*, **2001**, 34, 4680-4682. (b) Bellows, D.; Gingras, E.; Aly, S. M.; Abd-El-Aziz, A. S.; Leclerc, M.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11720-11733.

¹³ Schmid, G. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1909-1930.

¹⁴ (a) Daniel, M.; Astruc, D. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293-346. (b) Tissandier, C.; Diop, N.; Martini, M.; Roux, S.; Tillement, O.; Hamaide, T. *Langmuir*, **2012**, 28, 209-218. (c) Alric, C.; Miladi, I.; Kryza, D.; Taleb, J.; Lux, F.; Bazzi, R.; Billotey, C.; Janier, M.; Perriat, P.; Roux, S.; Tillement, O. *Nanoscale*, **2013**, 5, 5930-5939.

d'anticorps sont utilisées pour leurs capacités à s'immobiliser sur les cellules pathogènes. C'est une des techniques de reconnaissance des cellules cancéreuses.

Un autre exemple est une alternative à l'utilisation de charbon actif en milieu aqueux pour capter les ions Ni(II), ion potentiellement nocif pour la santé à trop grande concentration, est développée par le PR Euvarard¹⁵. Cette alternative se veut meilleur marché et réside en l'utilisation de composé hybride organique-inorganique à base de silice et de chitosane CS), $\text{SiO}_2 + \text{CS}$ et $\text{SiO}_2(\text{CO}_2\text{H}) + \text{CS}$. Ces composés présentent des capacités de sorption supérieures à de nombreux autres matériaux adsorbants connus de la littérature et, au sein de la famille des composites dérivés du chitosane, possèdent une des sorption les plus efficaces.

L'utilisation de métaux et notamment de métaux de transition tels que le cuivre(I) et le platine(II) pour la formation de matériaux fonctionnels est une voie que l'on privilégiera dans la suite de ce manuscrit. En effet, nos travaux portent sur la conception et l'étude des propriétés photophysiques de matériaux contenant ces métaux de transition. Par conséquent, il semble important de présenter les bases des principes photophysiques avant la présentation des éléments constitutifs de nos matériaux.

1. Principes de photophysique

La photophysique¹⁶ est une discipline décrivant la photo-excitation et tout processus qui en découle et qui n'implique pas de réaction chimique contrairement à la photochimie. Toutes les matières interagissent avec la lumière en absorbant l'énergie des photons. Ce surplus d'énergie est dissipé par les molécules suivant une succession de processus radiatifs ou non.

Une molécule absorbant un photon d'énergie approprié dans le domaine UV-Visible passe d'un état fondamental stabilisant à un état excité déstabilisant. Autrement dit, l'énergie absorbée a promu un électron dans une orbitale inoccupée d'énergie supérieure. La molécule ou plus généralement un système cherche à retourner à son état fondamental. Pour ce faire, il utilise des processus photochimiques (transfert d'électron, de proton, changement de conformation...) et/ou photophysiques (luminescence, conversion interne, croisement inter-système...).

¹⁵ Singhon, R.; Husson, J.; Knorr, M.; Lakard, B.; Euvarard, M. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2012**, 93, 1-7.

¹⁶ Aly, S. M.; Carraher, C. E.; Harvey, P. D. *Introduction to Photophysics and Photochemistry, in Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers, Volume 10*, , Ed John Wiley & Sons, **2010**.

1.a. Absorption de la lumière UV-visible

L'apport d'énergie provoqué par l'absorption d'un photon propulse le système d'un état fondamental à un état excité. L'électron promu provient de la couche de valence du système et termine dans une orbitale vacante d'énergie supérieure. Cette transition est régie par des règles de sélection l'autorisant ou non. Ainsi la règle de spin stipule que les transitions entre états de multiplicités différentes sont interdites et donc on a conservation du spin (transitions singulet-singulet ou triplet-triplet). On notera cependant que dans le cas de couplage spin-orbite, le passage singulet vers triplet est possible. On nomme ce phénomène croisement inter-système. Il est favorisé par la présence d'atomes lourds (métaux de transition, par exemple). La règle de symétrie, quand à elle, interdit les transitions entre orbitales de même parité. Là encore, cette règle peut être transgressée dans le cas où des vibrations moléculaires provoquent des écarts par rapport à la symétrie idéale. Ces transitions sont difficiles et c'est pourquoi elles possèdent de faibles valeurs de coefficients d'extinction molaire ϵ .

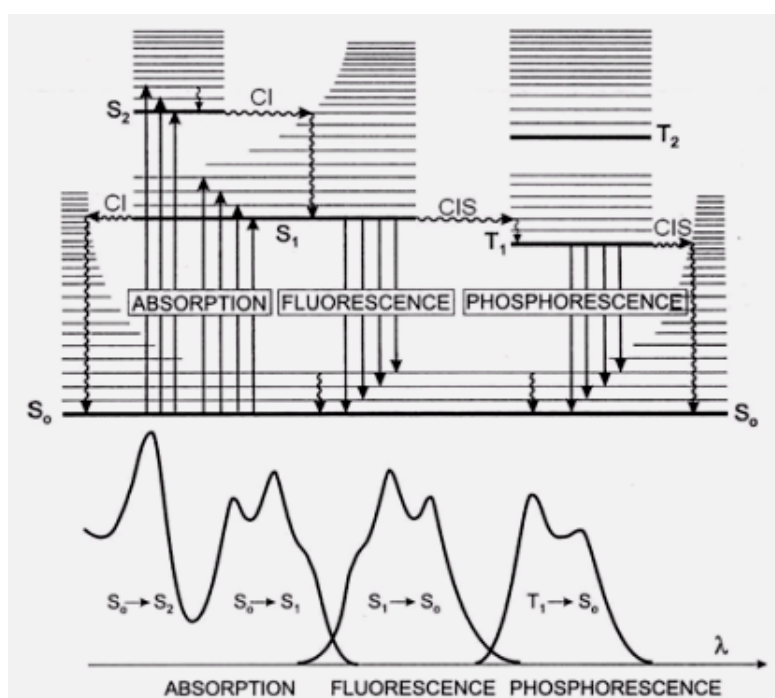


Figure 3. Diagramme Perrin-Jablonski (haut) et vue relative des spectres d'absorption et de luminescence.¹⁷

Sur le diagramme Perrin-Jablonski, l'état fondamental est noté S_0 , les états excités singulet sont notés $S_1, S_2, \dots S_n$. Les états excités triplets sont notés $T_1, T_2, \dots T_n$. Dans cette représentation, les lignes grasses correspondent aux états électroniques et les lignes fines aux

¹⁷ Balzani, V.; Bergamini, G.; Campagna, S.; Puntoriero, F. *Photochemistry and photophysics of Compound: Overview and General Concepts*, Top Curr. Chem., 280, Ed Springer, 2007.

différents niveaux vibroniques de ses états. Les flèches verticales descendantes ondulées correspondent à la désexcitation vibrationnelle qui est une voie non radiative de pertes de l'excès d'énergie. Les flèches verticales descendantes droites représentent des voies radiatives qui comme les autres éléments figurant sur la Figure 3 seront décrits dans la section suivante. Ainsi l'absorption d'un photon par un système est un processus rapide (Tableau 1). Ce phénomène est à l'origine du principe Franck-Condon. Il a été exprimé comme suit :

« De manière classique, le principe Franck-Condon est l'approximation stipulant qu'une transition électronique est plus susceptible de se produire sans modifications des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. L'état résultant est appelé état Franck-Condon, et la transition prise en compte, une transition verticale. La formulation quantique de ce principe est que l'intensité de la transition vibronique est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états impliqués dans la transition ».¹⁸

Autrement dit, une transition électronique se produit sans changement des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement.

Tableau 1. Temps de vie caractéristiques des processus photophysiques¹⁹

Processus	Temps de vie τ (s)
Absorption	10^{-15}
Relaxation vibrationnelle	10^{-12} - 10^{-10}
Fluorescence	10^{-10} - 10^{-7}
Conversion Interne	10^{-11} - 10^{-9}
Croisement Inter-système	10 - 10^{-8}
Phosphorescence	10^{-6} -plusieurs minutes

On notera l'existence d'une terminologie bien spécifique autour du phénomène d'absorption. Un groupement dit « chromophore » correspond à un groupement insaturé covalent responsable de l'absorption ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C=S$, $N=N\dots$) et un groupement dit « auxochrome » correspond à un groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption maximale ($-OH$, $-NH_2$, $-Cl\dots$). Des termes spécifiques (Figure 4) existent aussi pour caractériser le déplacement des bandes d'absorption et la variation de l'intensité d'une bande d'absorption. Quand on observe un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, on parle d'« effet bathochrome ». Quand on observe un déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes, on parle d'« effet hypsochrome ». Pour une augmentation de l'intensité

¹⁸ IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, **1997**.

¹⁹ B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck, **2004**.

d'absorption, on parlera d'« effet hyperchrome » et pour une diminution, d'« effet hypochrome ».

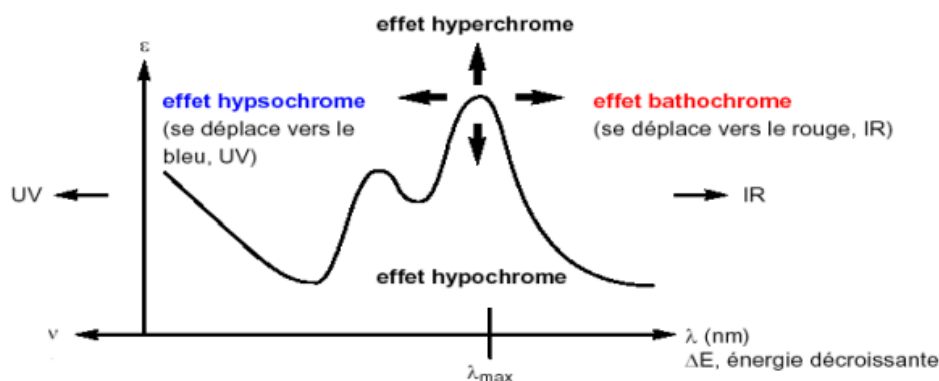


Figure 4. Représentation des différents effets observables autour de bandes d'absorption.

1.b. Emission : voie radiative du retour à l'état fondamental

Suite au phénomène d'absorption (passage S_0 - S_1 ou plus généralement S_n), le système cherche à retourner à son état fondamental. Pour cela, il peut emprunter de nombreuses voies :

- Les voies non radiatives. La plus importantes de toutes, la conversion interne (**CI**), qui ramène la molécule dans l'état fondamental par perte d'énergie de vibration-rotation. Ce mécanisme se produit entre deux états électroniques de même multiplicité de spin. L'excès d'énergie vibrationnelle peut être transmis au milieu par le biais de collisions intermoléculaires. Les écarts des niveaux des états S_2 - S_1 et S_1 - S_0 induit une compétition entre **CI** et luminescence car cette différence énergétique, plus importante pour S_1 - S_0 , rend moins efficace la conversion interne.

Un autre chemin est possible mais il nécessite un changement de spin de l'électron promu. C'est le croisement inter-système (**CIS**), passage entre un état singulet et un état triplet, S_1 vers T_1 , par exemple, car T_1 est plus stable que S_1 et a donc un niveau énergétique plus bas. Ce mécanisme peut mener au phénomène de phosphorescence (émission d'un photon).

- Les voies radiatives. La luminescence se différencie en fonction du cheminement pris lors de la relaxation et donc de la durée de vie du phénomène (Tableau 1). La règle de *Kasha* dit que l'émission d'un photon se produit à partir de l'état de vibration 0 de l'état électronique excité considéré. Le maximum d'un spectre d'émission se situe à des longueurs d'ondes plus basses que celui du spectre d'absorption en raison de la perte d'énergie lors de la relaxation vibrationnelle dans l'état excité. Ce décalage est appelé déplacement de Stokes.

La fluorescence correspond à l'émission d'un photon lors du retour d'un état singulet excité à l'état fondamental S_0 . En règle générale, la fluorescence se produit à partir de l'état S_1

et n'est pas dépendante de la longueur d'onde d'excitation. Ce phénomène a généralement une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde.

Le phénomène de phosphorescence est issu du chemin passant par le **CIS** et correspond au retour à l'état fondamental, T_1 vers S_0 . La durée de vie de l'état T_1 étant grande, l'efficacité des chemins de désactivation en compétition avec le phénomène de phosphorescence est généralement plus grande ce qui explique la longue durée de vie de la phosphorescence (généralement de l'ordre de la microseconde).

Notons qu'il est possible de favoriser le **CIS** et donc la phosphorescence. En présence d'atome lourd, le couplage spin-orbite est favorisé et rend la transition $S \rightarrow T$ possible malgré son caractère interdit. Un autre paramètre, la température, joue cette fois ci sur la compétition phénomène radiatif/non radiatif en défavorisant les voies non radiatives. A température ambiante, le **CIS** et la relaxation vibrationnelle sont en compétition directe alors qu'à plus basse température, le système se fige et a donc moins de possibilités de collisions intermoléculaires avec le milieu.

Le diagramme Perrin-Jablonski constitue un outil précieux applicable à tout type de systèmes car il décrit de manière globale tous les processus photophysiques. On retiendra que le phénomène le plus lent est la phosphorescence avec une durée de vie pouvant aller de quelques microsecondes à plusieurs minutes voir plusieurs heures. Ce diagramme ne présente pas cependant de corrélations avec les orbitales moléculaires dans une configuration donnée. Aussi est il difficile de se faire une image précise des transitions correspondantes. Au cœur de nos travaux se trouvent principalement l'atome de cuivre(I) qui adopte une géométrie tétraédrique lors de sa coordination avec des ligands de type halogène (I, Br, Cl) et des ligands de type soufre (thioéther, dithioéther...). Ces composés de coordination sont émetteurs de lumière et donc leurs propriétés photophysiques seront investiguées. Afin de mieux appréhender les mécanismes de ces systèmes, il est utile de poursuivre sur quelques rappels de photophysiques appliqués à cette catégorie de composés.

1.c. Rendement quantique

Ils existent de nombreuses méthodes afin de déterminer le rendement quantique Φ qui correspond au rapport entre le nombre de photoélectrons libérés dans l'effet photoélectrique interne et le nombre de photons incidents²⁰.

²⁰ Crosby, G. A.; Demas, J. N. *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991-1024. (b) Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, U. *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 3431-3439.

Nos rendements quantiques ont été déterminés en utilisant une méthode relative en comparant l'aire sous la courbe d'émission de l'échantillon à celle d'une référence. La formule ci-dessous permet de les calculer :

$$\Phi_E = \Phi_R \cdot \frac{F_E}{F_R} \cdot \frac{A_R}{A_E} \cdot \frac{n_E^2}{n_R^2} \quad (1)$$

où Φ_E = rendement quantique de fluorescence de l'échantillon

Φ_R = rendement quantique de fluorescence de la référence

F_E = Aire sous la courbe du spectre de fluorescence de l'échantillon

F_R = Aire sous la courbe du spectre de fluorescence de la référence, excitée à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'échantillon

A_R = Absorbance de la référence (inférieure à 0,05 unités d'absorbance)

A_E = Absorbance de l'échantillon (inférieure à 0,05 unités d'absorbance)

n_E^2 = Indice de réfraction au carré du solvant utilisé pour dissoudre l'échantillon

n_R^2 = Indice de réfraction au carré du solvant utilisé pour dissoudre la référence

Les solutions d'échantillons et de références sont préparées à partir de solvant de grade spectroscopique sec et dégazé soit en boîte à gant soit hors boîte mais longuement dégazé par bullage de gaz inerte.

La longueur d'onde d'absorption maximale de l'échantillon est mesurée en s'assurant que l'absorbance soit comprise entre 0.01 et 0,05 u.a. pour ne pas saturer le détecteur du spectrofluorimètre. Le spectre d'émission de l'échantillon et de la référence sont acquis en excitant à la longueur d'onde maximale d'absorption de l'échantillon. L'aire sous la courbe des spectres d'émissions peut alors être déterminée.

1.d. Système Donneur-Accepteur : Mécanisme de Dexter et Mécanisme de Förster

C'est en 1953 que *D. C. Dexter* propose pour la première fois une théorie²¹ visant à expliquer le transfert d'énergie intramoléculaire entre un donneur et un accepteur. Selon lui, il s'agit d'un mécanisme basé sur un double échange d'électron favorisé par le recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie. Ainsi, pour des luminophores phosphorescents contenant un atome de métal lourd dans la couche émissive (platine, ruthénium, osmium, palladium, iridium...), il a constaté que la loi de conservation de spin s'assouplit et que le croisement intersystème entre l'état singulet et triplet augmente. Cet effet

²¹ Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21: 836-850.

d'atome lourd, donne au luminophore la possibilité de récolter les excitons à l'état triplet et d'émettre de la phosphorescence.

Ce type de transfert est nommé « transfert ou mécanisme de Dexter » et se définit comme un processus non-radiatif impliquant un échange d'électrons entre un donneur excité et un accepteur à l'état fondamental. Pour que cet échange puisse se faire, deux conditions doivent être réunies : un spectre d'émission du donneur recouvrant le spectre d'absorption de l'accepteur et un recouvrement des fonctions d'onde des deux parties. Cela implique une distance donneur-accepteur très courte (environ 1 Å). Ainsi l'électron à l'état triplet dans l'orbitale LUMO du donneur excité (le polymère hôte) est transféré dans la LUMO de l'accepteur (l'espèce métallique) à l'état fondamental. Au même moment, un électron de la HOMO de l'accepteur est transféré dans l'orbitale HOMO du donneur. Le retour à l'état fondamental de cet électron permet d'obtenir la phosphorescence (Figure 5).

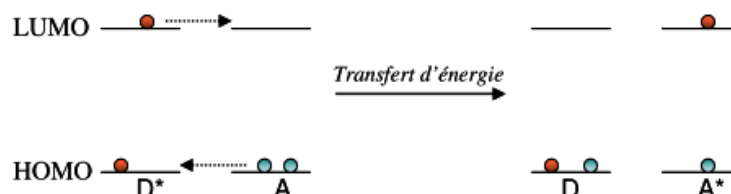


Figure 5. Transfert de Dexter entre un donneur excité et un accepteur à l'état fondamental.

C'est en 1959 que *T. H. Förster* propose un autre type de mécanisme reposant sur des interactions dipôle-dipôle²². L'échange d'énergie de Förster (**Figure 6**), aussi appelé « mécanisme coulombique ou de résonance ou de Förster » se définit comme un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle, et ne nécessite donc pas d'interaction orbitale spécifique entre le donneur et l'accepteur. De ce fait, ce mécanisme s'effectue à des distances plus importantes (à travers l'espace) et ne nécessite qu'un bon recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. Il s'agit d'un mécanisme de résonance sans échange d'électron entre le donneur dans son état excité D^* et l'accepteur A . Le donneur à l'état excité (D^*) induit un dipôle chez l'accepteur qui passe à l'état excité (A^*).

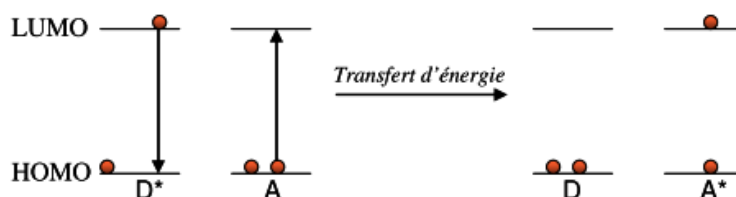


Figure 6. Transfert de Förster entre un donneur excité et un accepteur à l'état fondamental.

²² Förster, T. *Discuss Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7-17.

2. Assemblage métallique de métaux de transition

Généralement, l'incorporation de métaux dans un composé donne lieu à un vocabulaire spécifique. Ainsi on distinguera, dans un premier temps, les termes “Complexe” et “Cluster”. Par définition, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou plusieurs centres métalliques entourés de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le centre métallique, formant ainsi des liaisons covalentes ou datives avec celui-ci. Un cluster²³ métallique est un agrégat atomique d'au moins trois métaux reliés entre eux par des liaisons métal-métal covalentes selon la définition proposée par *F. A. Cotton* au début des années 60. Cette notion a depuis été étendue à d'autres structures, plus grandes, dont la cohérence est assurée par des liaisons métal-métal simples ou multiples.

Nous nous intéresserons plus en avant aux complexes et clusters incorporant l'élément Cuivre et plus particulièrement les complexes et clusters d'halogénures de Cuivre(I) de configuration d^{10} ainsi que ceux incorporant l'élément Platine et plus particulièrement les complexes à base de Pt(II) de configuration d^8 formant des structures polymériques ou non.

2.1. Le cuivre

2.1.1. Rappel de quelques généralités sur le Cuivre.

C'est un métal ductile possédant des conductivités électriques et thermiques particulièrement élevées qui est présent sur l'ensemble du globe sous forme de sels et de complexes dans les organismes vivants comme dans les minéraux. L'élément Cuivre possède quatre états d'oxydation (I, II, III et IV). L'état le plus couramment rencontré dans la nature est le Cuivre II suivi du Cuivre I.

La plupart des complexes de Cuivre(I) sont sensibles à l'oxydation de l'air²⁴ mais ils peuvent être stabilisés, par exemple, par des ligands faibles π -acide comme l'iode. De plus, une conservation sous atmosphère inerte ou l'ajout de petites quantités d'agents réducteurs tels que l'hydrazine ou encore l'acide ascorbique permet le maintien du degré d'oxydation du Cuivre (I) au sein des composés formés lors des synthèses.

²³ Cotton F. A., Haas T. E., *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 10-17.

²⁴ Caulton, G.; Davies, G.; Holt, E. M. *Polyhedron.*, **1990**, 9, 2319-2351.

2.1.2. Cuivre et principe HSAB.

Au début des années 1960, *Ralph Pearson* introduit le principe HSAB²⁵ (acronyme de *Hard and Soft Acids and Bases*) afin de tenter d'unifier les réactions de chimie inorganique et organique. Ce principe qualitatif pose qu'un acide dur réagi *préférentiellement* avec une base dure, de même pour un acide mou avec une base molle. Autrement dit, les interactions les plus stables acide/base sont dur-dure avec un caractère ionique et mou-molle avec un caractère covalent. Les termes acide et base sont à prendre au sens de Lewis qui définit l'acide comme un accepteur d'une paire électronique et la base comme un donneur d'une paire électronique. Cela signifie en terme de molécule que l'acide de Lewis possède une orbitale frontière vide de faible énergie (LUMO) et que la base de Lewis possède une orbitale frontière pleine de haute énergie (HOMO). Lors de la formation d'adduit Acide-Base, le composé est stable car son énergie globale est plus basse que l'énergie globale de l'acide et de la base indépendante. L'orbitale liante obtenue est occupée par les deux électrons provenant de la base, l'orbitale anti-liante est vide.

Le Cuivre (I) est connu pour être un acide de Lewis plutôt mou au même titre que d'autres métaux de transition (Au^+ , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} ...) et contrairement au Cuivre (II) qui lui est un acide considéré comme intermédiaire. De ce fait le Cu(I) se coordine aisément avec de nombreux ligands mous tels que l'ion iodure, les thioéthers, les cyanures, les ligands phosphorés... mais aussi avec des ligands plus durs tel que les ligands aminés.

2.1.3. Halogénures de Cuivre(I).

2.1.3.a. Généralité.

Les composés de coordination d'halogénure de Cuivre(I), CuX (où X=halogène), ont depuis bien longtemps suscités un vif intérêt de la part de la communauté scientifique. Ils ont démontré de nombreuses propriétés, notamment des propriétés de luminescence et de ce fait, sont souvent employés comme unité de construction secondaire (SBU) dans des supra-structures. Ce type de sous unités, tout dépendamment du type de ligand employé, possède aussi des propriétés de magnétisme, de catalyse, de conductivité électrique et optique, de photochimie, de sorption, thermochromique²⁶ et peut être utilisé à la conversion d'énergie

²⁵ (a) Parr, R.G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7512-7516. (b) Pearson, R. G. *Inorg Chem.*, **1988**, *27*, 734-740.

²⁶ 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*, 7010-7016.

solaire, comme senseur basé sur la luminescence, comme dispositif d'affichage, comme sonde pour système biologique ou encore comme matériaux pour le stockage de gaz.

2.1.3.b. Structure et nucléarité des complexes de Cu(I).

Beaucoup de travaux et notamment ceux de *Blake, Schröder et al.*²⁷ montrent l'influence des paramètres de synthèse sur l'architecture finale. L'environnement de coordination du centre métallique, le choix d'un ligand (monodentate ou polydentate) et sa flexibilité, le choix du solvant, le choix du contre-ion et la stoechiométrie explique la grande variété de structures observées (Figure 7).

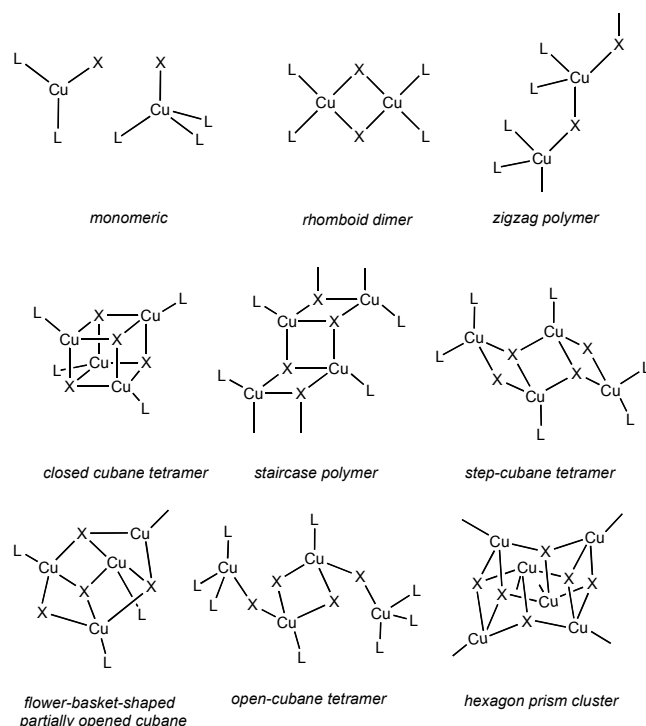


Figure 7. Principales structures rencontrées²⁸.

La forme monomérique présente un atome de Cu lié à un halogène (X) et à 2 ou 3 ligands. Le dimère adopte une structure rhomboédrique où 2 atomes de Cu sont pontés par deux liaisons μ_2 -X et où chaque Cu est lié à 2 ligands. Le polymère en zigzag présente une succession d'unité monomérique CuL_2 ponté par l'halogène. Le cubane fermé est une structure cubique tétramérique comportant 4 atomes de Cu, 4 halogènes et 4 ligands (2 si ligand bidentate) où un pont μ_3 -X relie 3 atomes de Cu. Ce caractère pontant μ_3 -X se retrouve aussi dans le *step-cubane* est une forme monomérique ouverte du cubane tout comme dans le

²⁷ Sheets, T.; Blake, A. J.; Brooks, N. R.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Crew, M.; Deveson, A. M.; Hanton, L. R.; Hubberstey, P.; Fenske, D.; Schro, M. *Science.*, **1999**, 2, 181-195.

²⁸ Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5834-5844.

polymère en escalier (*staircase polymer*). Cependant dans le cubane tétramérique ouvert, forme monomérique de cubane, on retrouve des liaisons pontantes μ_2 -X.

On peut décrire encore de nombreuses formes donnant lieu à des structures s'étalant aux travers des dimensions en allant du cluster moléculaire comme rapporté par *Schramm et Fischer*²⁹ en 1974 ($\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_4$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ = Morpholine) ou encore celui rapporté par *Hardt et al.*³⁰ et étudié théoriquement par *Ford et al.*³¹ ($\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Py}_4$) au polymère tridimensionnelle comme rapporté par *Tong et al.* (construit à partir d'unités de Cu_4I_4)³² (Figure 12) en passant par des chaînes 1D ou 2D ou encore des monocouches.

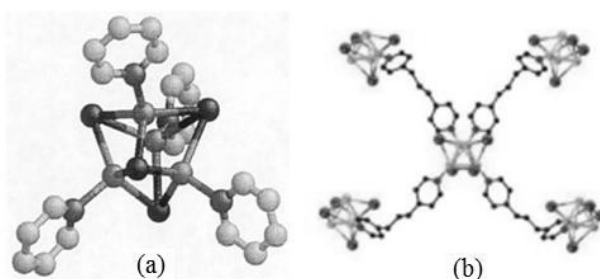


Figure 8. Vue d'un cluster moléculaire de $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Py}_4$ (a) extrait des travaux de *Ford*³¹ et vue partielle d'un polymère 3D (b) extrait des travaux de *Tong*³².

La prédiction et le contrôle de ces clusters d'halogénure de Cuivre(I), CuX (où X =halogène), constituent un enjeu important que l'ingénierie du cristal (ou "Crystal engineering") participe à résoudre. En effet une meilleure compréhension des modes de croissance, des types de motifs et des mécanismes de coordination permet une prédiction théorique topologique et géométrique des futurs réseaux. Le concept d'auto-assemblage est alors utilisé afin de créer par synthèse ascendante (ou "bottom-up") de nombreuses structures. Ces grands édifices peuvent ainsi être obtenus facilement à partir de petites unités qui nécessitent peu d'énergie et d'étapes à synthétiser.

2.1.3.c. Photophysique de complexes de Cuivre(I).

Les complexes cationiques de Cu(I) montrent une luminescence liée à un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) tant que les orbitales π vides du ligand sont accessibles. Ces transitions MLCT, qui s'aident du faible potentiel d'oxydation de Cu(I) , sont

²⁹ Schramm, V.; Fischer, K. F. *Naturwissenschaften*, **1974**, 61, 500-501.

³⁰ (a) De Ahna, H. D.; Hardt, H. D. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 387, 61-71. (b) Hardt, H. D.; Gechnizdjani, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 397, 23-30. (c) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 402, 107-117. (d) Hardt, H. D. *Naturwissenschaften*, **1974**, 61, 107-110. (e) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1977**, 25, L59-L60. (f) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Annal. Univer. Saraviensis*, **1980**, 15, 7-28.

³¹ Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3625-3647.

³² Hu S.; Tong M-L. *Dalton Trans.*, **2005**, 1165-1167.

aussi fréquemment observées dans d'autres classes de composés de coordination. Les transitions électroniques MLCT dans les composés de coordination sont généralement plus intenses par rapport aux transitions centrées sur le métal (MC) car ils ne subissent pas les mêmes interdictions de symétrie orbitale. Les bandes d'absorption MLCT présentent des coefficients relativement élevés d'extinction molaire. Les transitions électroniques centrées sur le ligand (LC) peuvent elles aussi être observées dans certains cas (Figure 9).

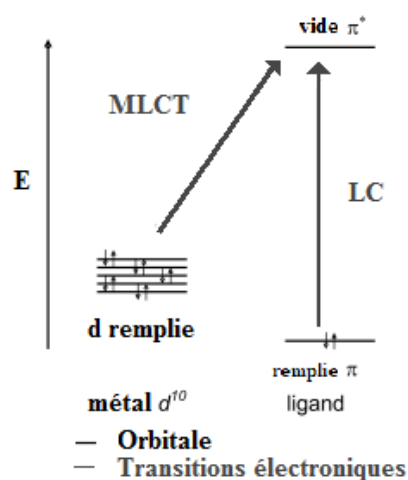


Figure 9. Schématisation du diagramme d'énergie entre un métal de type d^{10} et un ligand.

Dans le cadre de nos travaux, l'utilisation du cuivre est prépondérante sous sa forme d'halogénure de Cuivre(I). Le comportement de coordination de Cu(I) est strictement lié à sa configuration électronique, $3d^{10} 4s^0$. Le remplissage complet des orbitales d mène à une localisation symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise la disposition tétraédrique des ligands autour du centre métallique afin de minimiser les répulsions électrostatiques et de se placer dans des sites de coordination éloignés les uns des autres. De toute évidence, le remplissage complet des orbitales d empêche les transitions électroniques $d-d$ centrées sur le métal.

Considérons un complexe de coordination de géométrie tétraédrique, ML_4 où M représente un métal de transition de coordinence quatre et L les ligands. Selon la théorie du champ cristallin, le métal voit ici ses niveaux d'énergie des cinq orbitales d éclater en deux niveaux d'énergies : e , niveau inférieur doublement dégénéré (noté aussi a_1) et t_2 , niveau supérieur triplement dégénéré.

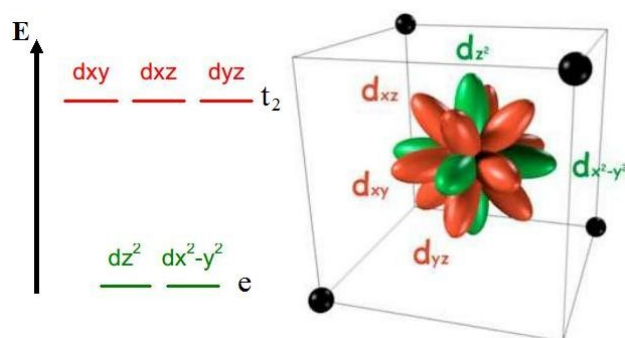


Figure 10. Représentation des niveaux d'énergie et des orbitales d d'un composé ML_4 à géométrie tétraédrique.

Dans la disposition tétraédrique, les 4 ligands se placent aux sommets d'un cube virtuel dont l'atome métallique est le centre (voir **Figure 10**). Les orbitales déstabilisées par l'approche des ligands sont d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , elles forment un ensemble appelé orbitale t_2 . Les orbitales stabilisées par cette approche sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitale e ou a_1 .³³

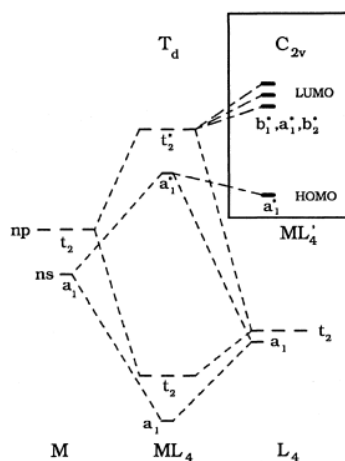


Figure 11. Diagramme qualitatif d'orbitale moléculaire pour un complexe ML_4 de symétrie T_d et C_{2v} .

Pour les métaux de transition, il y a une grande influence du remplissage de la couche électronique d . La présence d'électron d non apparié (paramagnétisme) aura une incidence sur la couleur et sur l'état d'oxydation du composé. Par exemple, parmi les métaux de transition d^{10} , la couleur jaune de l'or, tout comme la couleur rouge du cuivre, résulte de transitions électroniques interbandes (de la bande d remplie vers la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi) (Figure 12). Dans le cas de l'or, le seuil se situe dans le visible (~ 620 nm) alors que pour l'argent, ce seuil est dans l'ultraviolet (~ 320 nm), expliquant la couleur « gris métallique » plus classique de l'argent.

³³ Vogler, A., Nikol, H. *Pure. Appl. Chem.*, **1992**, 64, 1311-1317.

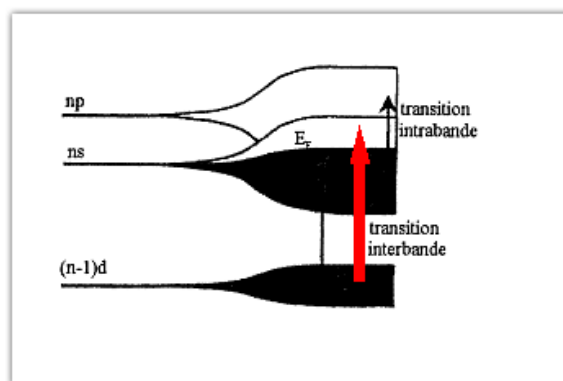


Figure 12. Schématisation des transitions intra- et inter-bandes.

2.1.4. Les cubanes d'halogénure de Cuivre(I)

Les structures de type cubane, Cu_4X_4 , ont longtemps et depuis longtemps été étudiées pour leurs propriétés intrinsèques plus qu'intéressantes en fonction des divers ligands organiques coordonnés. Ils interviennent de plus en plus dans la construction d'architectures supramoléculaires spécifiques car les unités organiques servent à connecter les centres métalliques et propagent l'information structurale exprimée dans les préférences de coordination métallique dans toute la structure élargie. La plupart des halogénures de cuivre(I) sont construits à partir de ligands phosphorés, azotés ou soufrés car ces éléments à caractère mou (cf : Principe HSAB) présentent un ou deux doublets non-liants autorisant les modes de liaisons μ_1 -, μ_2 - pontant.³⁴

Historiquement, l'importance des composés de coordination de type CuX à ligands azotés réside dans le fait que leurs études photophysiques et leurs études computationnelles posent les bases de la compréhension des phénomènes de luminescence pour l'ensemble des composés $\text{Cu}_n\text{X}_m\text{L}_l$. Au début des années 70, deux groupes mettent en avant les premières structures cubanes Cu_4I_4 à ligand *N*-donneur, *Schramm et Fischer* avec le composé discret $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_4$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ = Morpholine)²⁹ et *Hardt et al.* avec le composé discret $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Py})_4$. Ce dernier groupe se pose alors comme pionnier de l'étude de luminescence sur ce type de composés basés sur le ligand pyridine et ses dérivés en mettant en évidence leurs propriétés thermochromiques. Ces études de luminescence se poursuivent avec *Ford*³⁵, *Holt et al.* et *Kyle et al.*³⁶ sur un grand nombre de clusters tetranucléaires de cuivre(I) à ligand *N*-donneur de type pyridine et à ligand de type phosphine tout au long des années 90. Ils établissent des

³⁴ (a) Knorr, M.; Guyon, F. *New Trends in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry*, Ed M. Melník - P. Segl'a - M. Tatarko, Slovak University of Technology Press, Bratislava, **2011**, 227-268. (b) Vogler, A.; Kunkely, H. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 230, 243-251.

³⁵ Ford, P. C. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 32, 129-140.

³⁶ Kyle, K. R.; Ryu, C. K.; Dibeneditto, J. A.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **1991**, 17, 2954-2965.

corrélations entre structure et émission montrant que les interactions supramoléculaires, tels que les interactions π - π et les interactions M-M, jouent très souvent un rôle important dans le contrôle des propriétés luminescentes. D'ailleurs *Goher, Mautner et Wak*³⁷ se sont beaucoup intéressés aux caractéristiques structurales et photophysiques de ces clusters tetranucléaires de cuivre(I) à ligand *N*-donneur de type pyridinique. Ainsi les bandes d'émission de haute énergie sont principalement attribuées à des transitions de type transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) ou de l'halogène vers le ligand (XLCT) et les bandes d'émission de basses énergies attribuées à un mixte entre un transfert de charge halogénure vers métal (XMCT) et une transition $d \rightarrow s, p$ centrée sur le cluster (CC) avec des distances Cu...Cu souvent inférieur à 2.8 Å (somme des rayons de van der Waals du cuivre). Les transitions CC sont localisées sur le cluster et sont essentiellement indépendantes du ligand L. Parallèlement avec le développement des techniques computationnelles DFT et TD-DFT, les groupes *Ford et al.* et *Holtz et al.* appuient ces conclusions. D'ailleurs une étude complète théorique réalisée en 2006 par *De Angelis et Ford* confirme ces résultats et mettent en évidence la déformation structurale du cluster métallique [Cu₄I₄py₄] dans ses états excités avec des variations dans les distances Cu...Cu (Figure 13). Les transitions ³CC et ³XLCT sont bien à l'origine de la double émission observée pour ce complexe. Cette méthodologie ayant un excellent recoupement théorie/expérimentale semble alors pouvoir être appliquée à d'autres complexes de Cu(I).³⁸

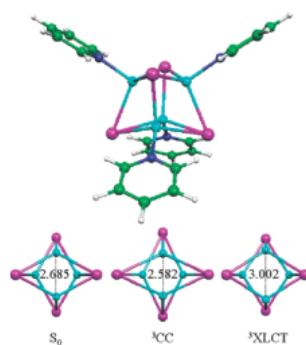


Figure 13. Structure moléculaire optimisée des états S₀, T₁ et T₂ de [Cu₄I₄py₄] établie par *De Angelis et Ford* (Cu, cyan; I, violet; N, bleu; C, vert; H, blanc).(figure extraite des travaux de *De Angelis et Ford* ³⁸)

Les premiers cubanes à ligands phosphorés furent proposés par *Churchill, Deboer et Donovan*³⁹ en 1975 dans une étude sur Cu₄X₄(PPh₃)₄ (X= Cl, Br, I) visant à découvrir les paramètres d'orientation d'une structure "step" (ou "échelle") versus une structure cubane.

³⁷ (a) Goher, M.; Mautner, F. *Polyhedron*, **2000**, *19*, 601-606. (b) Goher, M. A. S.; Mak, T. C. W. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2374-2383.

³⁸ De Angelis, F., Fantacci S., Sgamellotti A., Cariati Z., Ugo R., Ford P. C. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10576-10584.

³⁹ Churchill, M. R.; Deboer, B. G.; Donovan, D. J. *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 227-268.

Dyason et Healy montrent que si la distance Cu-X est très proche de celles observées dans les analogues azotés, des changements sont remarquables dans les distances Cu...Cu, plus courtes avec les ligands azotés et dans la géométrie angulaires associées⁴⁰. Les études de *Perruchas et al.* sur le méchachromisme et le thermochromisme⁴¹ couplées aux corrélations structure/luminescence de *Braga, Ventura et al.*⁴² permettent de mieux comprendre ces phénomènes de luminescence (Figure 14). Nous aurons d'ailleurs, l'occasion d'approfondir l'étude de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ dans le chapitre I pour la partie structurale et dans le chapitre IV pour ses propriétés de luminescence.

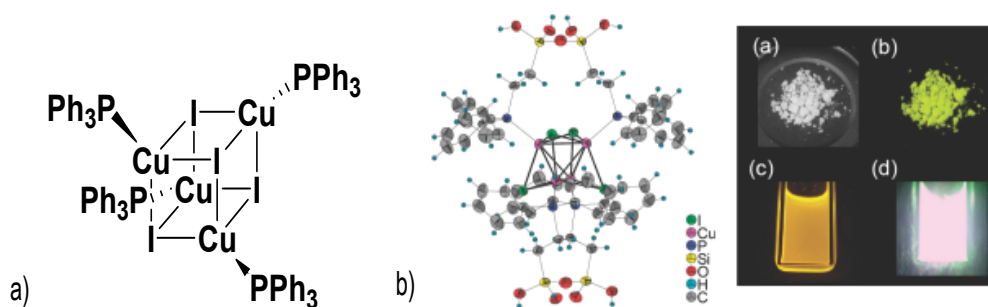


Figure 14. a) Schéma du cubane $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$. b) Structure moléculaire d'un composé thermochrome $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2]$ et photographie à 298K (solide : a ; liquide : c) et à 77K (solide : b ; liquide : d). (figure extraite des travaux de *Perruchas*^{41a})

A l'image de ses homologues azotés et phosphorés, c'est au milieu des années 70 que les cubanes de Cu(I) à ligands soufrés ont été mis en évidence par *San Filippo et al.*⁴³ qui réalisait l'étude de leurs structures en fonction de la stœchiométrie lors de la synthèse. En 1981, *Murray et Hartley* dressent un portait très complet de l'utilisation des ligands thioéther en chimie de coordination.⁴⁴ Cependant ce type de ligand reste peu utilisé en coordination avec le cuivre comparativement à ses deux homologues. Les thioéthers ont longtemps été considérés comme simples spectateurs car la liaison qu'ils peuvent former avec le métal est bien plus faible que les liaisons M-P ou M-N. Leur substitution par des ligands *P*- ou *N*-donneurs se fait aisément. Ce n'est que depuis les années 2000 que l'intérêt pour ce type de ligand connaît un regain. De nombreux groupes comme *Yaghi et al* utilise le concept d'unité secondaire de construction pour créer de nouveaux réseaux supramoléculaires hybrides

⁴⁰ Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; Patrick, V. A.; Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 831-838.

⁴¹ (a) Perruchas, S.; Desboeufs, N.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 794-798. (b) Perruchas, S.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10967-10969.

⁴² Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2012**, *41*, 531-539.

⁴³ San Filippo, J.; Zyontz, L. E.; Potenza, J. *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1667-1671.

⁴⁴ Murray, S. G.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 365-414.

organique-inorganique à base d'halogénure de cuivre. Beaucoup d'études visent à corréler les propriétés structurales des mono- et di- thioéthers coordonnées à CuX aux propriétés photoniques. On retiendra celles menées par *T. H. Kim* et *J. Kim*⁴⁵ portant sur le comportement de dithioether symétrique et asymétrique et montrant l'implication de l'angle entre les deux soufres sur le matériau résultant et enfin celles menées par *Knorr, Guyon, Harvey et al.* montrant l'influence de différents paramètres (stœchiométrie, rigidité et encombrement stérique du ligand)⁴⁶ sur la structure du matériau et sur ses propriétés photoniques. Ces travaux sont montrés plus en détails dans la section suivante "Travaux antérieurs des groupes *Knorr* et *Harvey*".

2.2. Le platine

2.2.1. Rappel de quelques généralités sur le Platine.

Le platine est un métal de transition dense, malléable, ductile, rare et précieux. Parmi les six isotopes naturels, le ¹⁹⁵Pt est le plus abondant et a pour structure électronique [Xe](4f)¹⁴(5d)⁹(6s)¹. Le platine existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal), +II ; +IV, +V, +VI. En chimie de coordination, la géométrie du platine représente un facteur important car si le Pt(0) est trigonal, le Pt(II) est carré plan et le Pt(IV) octaédrique. La réactivité s'en trouve modifiée. Ainsi lors d'un cycle catalytique platinique d'hydrogénation homogène de doubles liaisons carbone – carbone⁴⁷, par exemple, on peut partir du Pt(0) et l'oxyder en Pt(II) avant le début du cycle.

Les complexes de platine ont aussi suscité beaucoup d'intérêt dans le développement de polymères pour une utilisation en science des matériaux. Plus précisément, le développement d'oligomères et de polymères π -conjugués pour leurs propriétés électroniques et optiques est de plus en plus important. L'étude de ces systèmes π -conjugués est actuellement en cours pour une utilisation dans des diodes organiques électroluminescentes (OLED)⁴⁸, en optique non linéaire (ONL)⁴⁹, pour des cellules électrochimiques émettrice de

⁴⁵ (a) Kim, T. H.; Park, G.; Shin, Y. W.; Park, K.; Choi, M. Y.; Kim, J. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2008**, 29, 499-502. (b) Kim, T. H.; Shin, Y. W.; Lee, S. S.; Kim, J. *Inorg.Chem.Comm.*, **2007**, 10, 11-14.

⁴⁶ (a) Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Däschlein, C.; Strohmman, C.; Aly, S. M.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Dalton trans.*, **2009**, 948-955. (b) Knorr, M.; Guyon, F.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Harvey, P. D. *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1184-1188.

⁴⁷ (a) Tayim, H. A.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4330-4338. (b) Adams, R. W.; Batley, G. E.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6051-6056.

⁴⁸ (a) Wilson, J. S.; Dhoot, A. S.; Seeley, A.; Khan, M. S.; Kohler, A.; Friend, R. H. *Nature*, **2001**, 413, 828-831; (b) Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281, 143-203.

⁴⁹ (a) Kingsborough, R. P.; Swager, T. M. *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 872-874. (b) Liu, Y.; Li, Y.; Schanze, K. S. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2002**, 3, 1-23. (c) Nishihara, H.; Kurashina, M.; Murata, M.

lumière (LEECs)⁵⁰ ou encore des cellules photovoltaïques⁵¹. L'incorporation d'un métal de transition dans le polymère modifie les propriétés d'oxydo-réduction, optiques et électroniques et permet une bonne association de ces propriétés.

Nous nous intéresserons plus en avant dans un premier temps aux complexes de platine(II) puis plus spécifiquement aux complexes d'acétylures de platine(II).

2.2.2. Les complexes de platine.

Historiquement, l'une des premières utilisations de complexes de platine est un brevet déposé par *William Willis* en 1873⁵² qui inventa un processus de tirage photographique, la platinotypie, basé sur du chlorure de platine. Par la suite, les complexes de platine, et notamment de platine(II), ont souvent été étudiés en raison de leur action anticancéreuse (chimiothérapie). En effet, le cis-platine [PtCl₂(NH₃)₂] et le carbo-platine font partie des substances les plus efficaces dans le traitement de certains types de cancer dont la leucémie, le cancer du testicule ou le cancer de la vessie. Le platine sous cette forme est un puissant toxique car il détruit l'ADN en empêchant la double hélice de se dérouler en bloquant le processus de division rapide normal de certaines cellules (dont celles qui font pousser les cheveux, d'où une chute des cheveux lors de certaines chimiothérapies).

Les complexes de platine sont très souvent utilisés comme catalyseurs dans le raffinage et la transformation du pétrole, ainsi que dans d'autres processus de la production d'essences et de composés aromatiques dans l'industrie pétrochimique car ils interagissent aisément avec de nombreuses molécules.⁵³ L'hydrosilylation, par exemple, permet de former

Macromol. Symp., **2003**, 196, 27-38. (d) Frazier, C. C.; Guha, S.; Chen, W. P.; Cockerham, M. P.; Porter, P. L.; Chauchard, E. A.; Lee, C. H. *Polymer.*, **1987**, 28, 553-555. (e) Takakazu, Y. *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 583-606. (f) Wong, W.-Y.; Chan, S. M.; Choi, K. H. C.; Chan, W. K. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 453-457. (g) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W.; Wong, K. M. C. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 578, 3-30.

⁵⁰ (a) Slinker, J. D.; Rivnay, J.; Moskowitz, J. S.; Parker, J. B.; Bernhard, S.; Abruña H. D.; Malliaras, G., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2976-2988; (b) Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter A.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4418-4441.

⁵¹ (a) Mayo, E. I.; Kilsa, K.; Tirrell, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, 5, 871-873; (b) Wu, W.; Xu, X.; Yang, H.; Hua, J.; Zhang, X.; Zhang, L.; Long, Y.; Tian, H. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 10666-10671.

⁵² Hafey, J.; Shillea, T. "The Platinum Print", *Rochester Institute of Technology*, [En ligne], www.kimeia.com/pdf/history.pdf (Page consultée le 4 mai 2013).

⁵³ (a) Frankel, E. N.; Emken, E. A.; Itatani, H.; Bailar, J. C. *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1447-1452. (b) Anderson, G. K.; Billard, C.; Clark, H. C.; Davies, J. A.; Wong, C. S. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 439-443. (c) Bailar, J. C.; Itatani, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1592. (d) Deibele, C.; Permin, A. B.; Petrosyan, V. S.; Bargon, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1998, 1915-1923. (e) Tayim, H. A.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3420-3424.

un vinylsilane à partir d'un alcyne terminal, le catalyseur étant l'acide chloroplatinique.⁵⁴ Notons que cette réaction peut se faire indifféremment sur les doubles ou triples liaisons.⁵⁵

Outre leur utilisation en tant que catalyseur, les complexes de platine peuvent avoir des propriétés photophysiques intéressantes. On trouve, par exemple, parmi les matériaux luminescents, les complexes cyclométallés⁵⁶ de platine plan carré qui ont été longuement étudiés. Tout comme les complexes cyclométallés d'iridium⁵⁷ qui domine ce domaine, ils ont la capacité de récolter les deux excitons singulets et triplets électro-générés, ce qui entraîne un rendement de conversion électron/photon théorique⁵⁸ de 100%. Les propriétés de l'état fondamental et l'état excité de ces complexes de platine peuvent être modifiées significativement par l'emploi de divers ligands cyclométallatants⁵⁹. De nombreux exemples très efficaces de complexes formés avec les ligands bidentates, tridentates ou tétradentates existent⁶⁰ et sont appréciés pour leurs stabilités thermiques et leurs propriétés consistant à posséder moins de voies de désexcitation non-radiatives.

Un autre exemple a été porté par l'intérêt gravitant autour de la compréhension des mécanismes de transferts d'énergie de l'état excité et de la délocalisation de l'énergie (exciton)

⁵⁴ Benkeser, R. A.; Burrous, M. L.; Nelson, L. E.; Swisher, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4385-4389.

⁵⁵ (a) Tamao, K.; Ishida, N.; Tanaka, T.; Kumada, M. *Organomet.*, **1983**, 2, 1694-1696. (b) Paquette, L. A.; Yang, J.; Long, Y. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6542-6543.

⁵⁶ (a) Wu, W.; Xu, X.; Yang, H.; Hua, J.; Zhang, X.; Zhang, L.; Long, Y.; Tian, H. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 10666-10671. (b) Demas, J. N.; Harris, E. W.; Flynn, C. M.; Diemente, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3838-3839. (c) Gao, R.; Ho, D. G.; Hernandez, B.; Selke, M.; Murphy, D.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14828-14829. (d) Zhang, D.; Wu, L.; Zhou, L.; Han, X.; Yang, Q.; Zhang, L.; Tung, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3440-3441. (e) Feng, K.; Zhang, R.; Wu, L.; Tu, B.; Peng, M.; Zhang, L.; Zhao, D.; Tung, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14685-14690. (f) Kunugi, Y.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Exstrom, C. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 589-590. (g) Thomas, S. W.; Venkatesan, K.; Mueller, P.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16641-16648. (h) Siu, P. K. M.; Lai, S.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 15, 2749-2752.

⁵⁷ (a) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, 5048-5051. (b) Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 071104-071104-3.

⁵⁸ (a) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature.*, **1998**, 395, 151-154. (b) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 4-6. (c) Williams, E.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 197-202. (d) Yang, X.; Wang, Z.; Madakuni, S.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2405-2409. (e) Sotoyama, W.; Satoh, T.; Sawatari, N.; Inoue, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 153505-153508. (f) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C.; Li, C.; Hui, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7639-7651. (g) Sommer, J. R.; Farley, R. T.; Graham, K. R.; Yang, Y.; Reynolds, J. R.; Xue, J.; Schanze, K. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2009**, 1, 274-278.

⁵⁹ (a) Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2596-2611. (b) Yersin, H.; Rausch, A.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2622-2652. (c) Yersin, H. *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 241, 1-26.

⁶⁰ (a) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3055-3066. (b) Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2814-2818. (c) Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8609-8611. (d) Wang, Z.; Turner, E.; Mahoney, V.; Madakuni, S.; Groy, T.; Li, J. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 11276-11286. (e) Rausch, A. F.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11407-11414. (f) Ravindranathan, D.; Vezzù, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Huo, S. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8922-8928. (g) Willison, S. A.; Krause, J. A.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 1258-1260. (h) Fleetham, T.; Wang, Z.; Li, J. *Org. Electron.*, **2012**, 13, 1430-1435. (i) Rausch, A.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 312-319.

à travers la membrane photosynthétique des bactéries, algues et autres plantes. Ce phénomène est appelé « effet antenne ». L'exemple naturel le plus représentatif d'un tel système est le **LH2** (Light Harvesting device II) de la bactérie photosynthétique pourpre où la migration de l'énergie s'effectue de **B800** à **B850** (**B**= Bactériochlorophylle a) en 1 ps malgré la distance centre-centre de 18 Å et où la présence de relais auxiliaires caroténoïdes⁶¹ entre donneur et accepteur est observé. L'architecture de tel système est un facteur non négligeable de l'efficacité⁶². Afin d'illustrer l'action de ces caroténoïdes dans un modèle artificiel, des polymères de types $\text{trans-[Pt((L)}_2\text{(-C}\equiv\text{C(Ar)C}\equiv\text{C-))}_n\text{]}$ (L= ligands auxiliaires, Ar = espaceur) ont longuement été étudiés car ils offraient de grandes possibilités de part la grande variété de groupement aryle possible pour mieux comprendre l'effet antenne. Le choix de l'utilisation d'un atome lourd (Pt) a permis l'étude du comportement de l'état T1 (état dont la population est augmentée par l'effet d'atome lourd). Dès 2002, les travaux de Schanze⁶³ montraient l'effet de la longueur d'oligomères sur les propriétés photophysiques. Plus l'oligomère Pt-acétylure est long et plus les bandes de fluorescence et de phosphorescence se déplacent vers les basses énergies. Par la suite, les travaux de Cooper⁶⁴ sur la caractérisation spectroscopique d'une série de complexes d'acétylure de platine ayant un exciton triplet localisé. Ils déterminent la symétrie des états excités ainsi que la localisation de l'état triplet T₁ sur leur ligand tandis que T_n est délocalisé à travers le platine centrale de leur oligomère. Dans une revue de 2010, Wong et Harvey⁶⁵ ont très bien décrit l'état de l'art autour des récents progrès sur la compréhension des propriétés photoniques des polymères organométalliques construit à partir de *trans*-Pt(PR₃)₂(C≡C-Ar)₂.

Quelques exemples de systèmes métallés comprennent l'étude des propriétés optiques d'oligomères et de polymères de palladium⁶⁶, de rhénium⁶⁷, de ruthénium⁶⁸ complexés avec

⁶¹ Polivka, T.; Frank, H. A. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1125-1134.

⁶²(a) Yu, L.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7402-19. (b) Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Marchi, E. *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1944-1954. (c) Camus, J.-M.; Aly, S. M.; Stern, C.; Guillard, R.; Harvey, P. D. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8817-8819.

⁶³ Liu, Y.; Jiang, S.; Glusac, K.; Powell, D. H.; Anderson, D. F.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12412 - 12413.

⁶⁴(a) Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; McLean, D. G.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; Fleitz, P. A. *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 4369-4375. (b) Rogers, J. E.; Hall, B. C.; Hufnagle, D. C.; Slagle, J. E.; Ault, A.; McLean, D. G.; Fleitz, P. A.; Cooper, T. M. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 214701-214708. (c) Ramakrishna, G.; Iii, T. G.; Rogers-haley, J. E.; Cooper, T. M.; Mclean, D. G.; Urbas, A. *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 1060-1066.

⁶⁵ Wong, W.-Y.; Harvey, P. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 671-713.

⁶⁶ Amato, R. D.; Furlani, A.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Casalboni, M. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *627*, 13-22.

⁶⁷ Yam, V. W.-W.; Kam-Wing Lo, K.; Man-Chung Wong, K. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *578*, 3-30.

⁶⁸(a) Hu, Y.; Millet, D. B.; Wolf, M. O.; Rettig, S. J. *Organometallics.*, **1999**, *18*, 1930-1938. (b) Roisnel, T.; Lorcy, D.; Vacher, A. *Chem. Commun.*, **2009**, 7200-7202.

des ligands acétylure, dans ce manuscrit et notamment au dernier chapitre, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des oligomères/polymères Pt-acétylure.

3. Les polymères de coordination : Généralités.

Une grande partie de nos travaux porte sur les polymères de coordination (CP). Les polymères d'halogénure de cuivre(I) ainsi que les polymères d'acétylure de platine(II) qui sont les objets d'étude de ce manuscrit, font partie des polymères de coordination. C'est pourquoi il fallait définir le terme "polymère de coordination". Ce dernier a d'abord été utilisé par J. C. Bailar⁶⁹ en 1964, quand il a comparé les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymères. De manière empirique, il a établi des règles pour la construction et les propriétés requises de nouvelles espèces impliquant des atomes/ions métalliques et des ligands organiques et/ou inorganiques. Les polymères organiques se définissent comme des macromolécules de hauts poids moléculaires formées par la répétition d'unités monomériques liées par des liaisons covalentes. En comparaison, les CP sont des systèmes infinis de haut poids moléculaire constitués par des atomes/ions métalliques et des ligands organiques et/ou inorganiques comme principales unités élémentaires reliées par des liaisons covalentes coordinatives et/ou d'autres liaisons chimiques faibles. Par exemple, on peut citer le bleu de Prusse vu plus haut et parmi les halogénures de cuivre(I) à ligands thioéther, le CP 1D $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ ⁷⁰ et la plupart des adduits d'halogénures de cuivre(I) que nous avons synthétisés lors de nos travaux.

Dans les CP, la dimensionnalité est souvent déterminée par les SBUs (ions ou clusters métalliques). A une dimension (1D), l'ion métallique est coordonné avec deux molécules de ligand, des ions métalliques et des ligands organiques en alternance "infinie", conduisant à une chaîne. A deux dimensions (2D), les composés sont obtenus avec trois ou quatre molécules de ligand de coordination autour de l'ion métallique et le motif élémentaire s'étend dans deux directions; (ions métalliques, nœuds rhomboédriques, tétraédriques ou octaédriques). A trois dimensions (3D), le réseau s'étend selon trois axes. Les unités élémentaires qui ne sont pas toujours simples, montrent parfois des systèmes 2D interpénétrés, on parle alors de double couches interpénétrées.⁷¹

⁶⁹ (a) J.C. Bailar, Jr. *Preparative Inorganic Reactions, Interscience*, Ed. W.L. Jolly, **1964**, *1*, 1-25. (b) Chin-Ti Chen, C.-T.; Suslick, K. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 293-322.

⁷⁰ Peindy, H. N.; Guyon, F.; Khatyr, A.; M. Knorr, M.; Strohmman *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *13*, 1823-1828.

⁷¹ Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, 247-289.

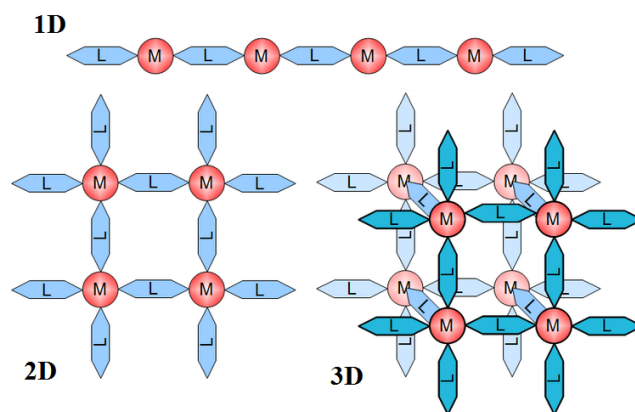


Figure 15. Vue schématique de polymère de coordination (M= ion métallique ; L= ligand).

Souvent considérée comme un "jeu de construction", la synthèse de réseaux polymères de coordination mène à une architecture finale dépendante des modules de construction (ligands organiques, des ions métalliques, de leurs contre-ions, des molécules de solvant) et de leurs compatibilités. Le contrôle de l'agencement d'ensemble des modules peut être concevable pour la prédiction de la topologie et de la dimensionnalité, mais non de la structure cristalline exacte (paramètres de la cellule). Cette approche peut être comparée à la chimie supramoléculaire et d'auto-assemblage, si les cristaux sont considérés comme des entités chimiques simples⁷². L'auto-assemblage est basé sur les interactions complémentaires et explicites entre les blocs de construction pour générer le produit final.⁷³

3.1. Synthèse de polymères de coordination

Dans le domaine des polymères de coordination, l'incorporation d'ions métalliques dans des réseaux supramoléculaires permet un positionnement contrôlé de l'atome de métal dans le matériau final, et ajoute des propriétés de la matière qui ne sont pas seulement basées sur les ions métalliques seuls, mais aussi sur l'interaction entre les principaux partenaires de liaison des ligands ("linkers") et des ions (nœuds). La nature des ions métalliques et les distances entre eux peuvent être choisies de telle sorte que les matériaux solides fonctionnels stables peuvent être réglés. Au lieu d'ions métalliques particuliers, les clusters peuvent également être utilisés en tant que nœuds. Quatre principales stratégies de synthèse pour l'obtention de polymères de coordination sont connues dans la littérature⁷⁴, dont la plupart sont également applicables pour la préparation de tous les composés organométalliques. Il est important de se rappeler que les différents processus avec les mêmes matériaux de départ

⁷² Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1629-1658.

⁷³ Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.

⁷⁴ Clegg, W. *Compreh. Coord. Chem.*, **2004**, *1*, 579-583.

peuvent conduire à différents produits, espèces isomères ou polymorphes, qui seront discutés plus tard.

Tout d'abord, l'auto-assemblage se produit lorsque les réactifs sont mélangés ensemble. La reconnaissance moléculaire permet la construction des produits selon les règles prédéterminées. Cette technique nécessite des conditions favorables. L'une d'elles est la croissance des cristaux dans des solutions saturées. Les concentrations idéales peuvent être obtenues par évaporation lente du milieu réactionnel. En outre, la solubilité augmente avec la température, et les cristaux peuvent apparaître au cours de l'étape de refroidissement, qui doit être bien contrôlée en ce qui concerne la vitesse de refroidissement et la température finale.

Deuxièmement, les méthodes de diffusion peuvent être préférées pour obtenir des monocristaux convenables pour analyse de diffraction aux rayons X à la place de produits non- ou poly-cristallins, en particulier si les produits sont peu solubles. Le principe de cette méthode est d'amener lentement au contact les différentes espèces. Cela peut se produire par l'intermédiaire de la diffusion de solvant liquide dans lequel les couches sont formées; l'un d'eux contient le produit dans un solvant adéquat, un autre est le solvant de précipitation et les deux sont séparés par une couche de solvant. Le solvant de précipitation se diffuse lentement dans la couche séparée et la croissance cristalline se produit à l'interface. L'autre approche, toujours concernant la diffusion de composés en solution, est la lente diffusion des réactifs. Cette technique est similaire à la précédente, la seule différence étant que les réactifs sont chacun dissous séparément dans l'une des deux solutions; la séparation entre les deux solutions peut être une couche de solution et / ou des barrières physiques. Au lieu de solvants liquides, les gels sont également utilisés comme supports de diffusion et de cristallisation, dans certains cas, en particulier pour ralentir la diffusion et pour éviter la précipitation de matières trop rapide.

Troisièmement, des méthodes hydro-solvothermales ont été adoptées récemment aussi pour la formation de polymères de coordination. Températures et pressions sont alors contrôlées. Dans ces conditions, la viscosité réduite de l'eau améliore le processus de diffusion et donc de l'extraction de matières solides et la croissance des cristaux de la solution est favorisée. Comme la différence de solubilité entre les composants organiques et inorganiques dans le même solvant constitue souvent un obstacle à la formation de monocristaux, des expériences hydrothermales peuvent être une bonne alternative pour augmenter la solubilité des produits de départ. Cette technique de cristallisation est une

synthèse de non-équilibre et peut conduire à des produits métastables, la cristallisation étant influencée principalement par la vitesse de refroidissement à la fin de la réaction.

Enfin, les microondes et les méthodes ultrasonores sont des méthodes beaucoup moins utilisées comme méthodes de formation. Ces méthodes sont également basées sur l'amélioration de la solubilité afin d'améliorer la réactivité et la cristallisation des espèces et des produits concernés.

Notons que parmi les CP, une sous-classe appelée réseaux de coordination organo-métalliques ou MOF, « *Metal Organic Framework* »⁷⁵ existe. On distingue quatre caractéristiques principales permettant de différencier les MOFs des CP.

- Les MOFs sont des réseaux infinis à trois dimensions constitués de centres métalliques (cations de métaux de transition, lanthanides, SBUs⁷⁶...) et de ligands organiques multidentates liés par des liaisons de coordination. On peut cependant nuancer la définition de MOFs⁷⁷ car certains CP 2D interpénétrés peuvent être considérés comme des pseudo-MOFs.

- Dans le cas des CP comme dans le cas des MOFs, les interactions intermoléculaires faibles peuvent jouer un rôle important sur l'agencement global et influencer les propriétés.

- Un facteur important dans les caractéristiques des MOFs est la porosité du matériau (taille des cavités et/ou volumes des vides). En effet, cette seule caractéristique donne lieu à une multitude d'application pour le matériau (stockage de gaz, purification et séparation, catalyse, détection)⁷⁵⁻⁷⁷.

- Les MOFs sont des matériaux solides et cristallins et donc bien ordonnés, ce qui induit généralement une bonne connaissance de leur structure ce qui n'est pas toujours le cas pour les CP.

⁷⁵ (a) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127-2157. (b) Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 856-885. (c) Mueller, U. *J. Mat. Chem.*, **2006**, 16, 626-636. (d) Uemura, K.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2420-2429. (e) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375. (f) S. Kitagawa, S. Noro, *Comp. Coord. Chem. II.*, **2004**, 7, 231-261. (g) Kesanli, B.; Lin, W. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 305-326. (h) Batten, S. R.; Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 103-130; (i) Puddephatt, J. R. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216, 313-332. (j) Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.*, **2001**, 1-9. (k) Robson, R. *Dalton Trans.*, **2000**, 3735-3744. (l) Hosseini, M. W. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 240, 157-166.

⁷⁶ Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319-330.

⁷⁷ (a) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1330-1352. (b) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 9232-9242.

L'organisation des blocs de construction conduit à des polymères de coordination de différentes dimensionnalités (1D, 2D et 3D) et dans certains cas, peut conduire à des MOFs 3D ou à de pseudo-MOFs 2D. On peut donc dire que si tous les MOFs sont des CP 3D, l'inverse n'est pas toujours vrai. La terminologie autour des appellations CP et MOF ainsi que les différentes tentatives de hiérarchisation des familles de composés de coordination sont d'ailleurs discutés en détail par *Öhrström et al.*⁷⁸ dans un article de 2012.

3.2. Conclusion

Pour les CP comme pour les MOFs, il existe différents types de briques de construction utilisés qui ont une influence décisive sur les propriétés finales du composé: les ligands, les ions métalliques ou les clusters, les anions et parfois les molécules de solvant.

Les ligands organiques agissent comme des groupes organiques de pontage entre les ions métalliques. Pour une éventuelle expansion infinie, les molécules de ligand doivent être multidentates avec au moins deux atomes donneurs, principalement des *N*-, *O*- ou *S*-donneurs. Le soufre disposant de deux doublets non liant, l'obtention d'une expansion infinie est possible (voir principalement chapitres I et II). La rigidité ou au contraire la flexibilité du ligand est un paramètre déterminant. Enfin, les molécules de ligand peuvent être symétriques, chirales ou non. C'est la combinaison des différentes fonctionnalités dans la même molécule qui lui confèrera ses propriétés.

Les ions et les clusters métalliques sont impliqués dans la structure en fonction de leur taille, de l'énergie de stabilisation du champ du ligand et des géométries de coordination (linéaire, trigonal plane, en forme de T, tétraédrique, plan carré, carré-pyramidale, octaédrique, trigonale prismatique, pentagonale bipyramidale ou trigonal bipyramidale). Afin de contrebalancer les charges positives obtenues par ligation des ligands neutres à ions métalliques, les contre-ions ont besoin d'être présents dans la structure. Ils peuvent influencer l'environnement des ions métalliques, mais aussi la structure générale résultante et être impliqués dans les interactions faibles. Ils peuvent aussi agir en tant que molécules hôtes dans les éventuels espaces vides à l'état solide. Enfin, les molécules de solvant peuvent co-cristalliser (agir comme ligand) ou remplir les éventuels espaces vides à l'état solide sous forme de molécules hôtes.

⁷⁸ Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 3001-3004.

Travaux antérieurs des groupes Knorr (Besançon, France) et Harvey (Sherbrooke, Canada) autour des adduits d'halogénures de cuivre(I).

Les travaux effectués par les groupes du Professeur Michael Knorr et du Professeur Pierre D. Harvey sur les complexes métalliques auto-assemblés par des ligands organiques sont nombreux.

Une partie de cette collaboration s'intéresse aux ligands thioéther comme briques moléculaires utilisables en chimie de coordination pour l'auto-assemblage de métallopolyères. Certains de ces composés s'apparentent d'ailleurs à des nanofils moléculaires.

L'étude de la variation des différents paramètres pouvant intervenir lors de l'assemblage de ces composés (effet stérique, dimension de l'espaceur, effet électronique, stoechiométrie...) est importante pour une meilleure compréhension de l'élaboration et des propriétés de ces systèmes hybrides.

En 2007, la construction de polymères de coordination 1D et 2D assemblés par des ligands dithioéther de type $\text{PhS}(\text{CH}_2)_n\text{SPh}$ ($n = 1,2$) basés sur des halogénures de mercure(II) et de cuivre(I)¹ montrent des résultats surprenants quand à l'influence de la longueur de l'espaceur sur la dimensionnalité et de manière indirecte sur les propriétés de fluorescence du polymère résultant. Ainsi pour les polymères de coordination basés sur le CuI, avec le ligand bis-(phénylthio)méthane, on obtient une chaîne 1D de type collier pour une composition $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\mu\text{-PhSCH}_2\text{SPh}\}_2]_n$ alors que la réaction avec le ligand bis-(phénylthio)éthane a abouti à la formation d'un polymère de coordination 2D $[\text{Cu}_2\text{I}_2\{\mu\text{-PHS}(\text{CH}_2)_2\text{SPh}\}_2]_n$ basé sur des dimères rhomboédriques Cu_2I_2 .²

En 2009, l'effet de l'insertion d'un ligand rigide dithioéther sur la structure et les propriétés photophysiques d'un cluster d'iodure de cuivre(I)³ est investigué. Pour ce faire, un comparatif est établi entre l'utilisation d'un ligand flexible, le 1,4-bis(phénylthiobutane), déjà connu pour donner des polymères 2D avec Ag(I) ou Au(I) et l'utilisation d'un ligand semi-flexible (présence d'une fonction alcyne), le 1,4-bis(phénylthiobut-2-yne), dans des conditions

¹ Peindy, H. N.; Guyon, F.; Khatyr, A.; M. Knorr, M.; Strohmman, C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 13, 1823-1828.

² Knorr, M.; Guyon, F. *Luminescent Oligomeric and Polymeric Copper Coordination Compounds Assembled by Thioether Ligands*, in *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers, Volume 10*, Ed A. S. Abd-El Aziz, C. E. Carraher, P. D. Harvey, C. U. Pittman and M. Zeldin, **2010**.

³ Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Däschlein, C.; Strohmman, C.; Aly, S. M.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Dalton trans.*, **2009**, 948-955.

de réaction avec CuI identiques (même stœchiométrie, solvant, température...). Si l'utilisation de L_1 mène à un métallopolymère 2D $[Cu_4I_4(\mu-L_1)_2]_n$ où les sous unités de CuI sont de type cubane, l'utilisation de L_2 mène à un métallopolymère 3D $[Cu_6I_6(\mu-L_2)_3]_n$ où les sous unités de CuI sont de type hexagonal. Des calculs DFT sont venus confirmer que ces deux métallopolymères avaient des comportements similaires en terme d'émission à des clusters Cu_4I_4 à ligand N-donneur avec une luminescence de haute et basse énergie attribuable à des transferts de charges de l'halogénure vers le ligand $^3(XLCT)$ et centré sur le cluster $^3(CC)$.

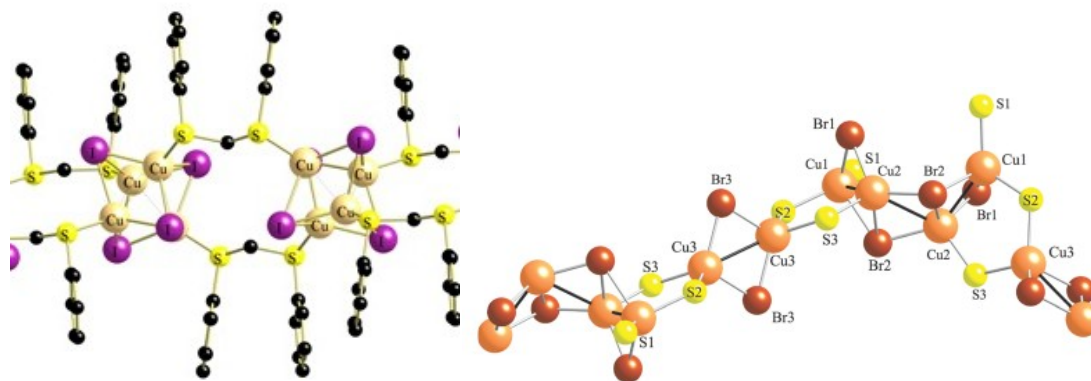


Figure T.1. Exemple d'une vue partielle d'un fil moléculaire (métallopolymère 1D) renfermant des clusters Cu_4I_4 à gauche (Extrait de ¹). Vue le long de l'axe c de la chaîne 1D de CuBr ponté par Et_2S incorporant une alternance de motifs dinucléaire $Cu_2(\mu-Br)_2$ et tétranucléaire $Cu_4(\mu-Br)_4$ à droite. (Extrait de ²)

En 2010, une réinvestigation des travaux de *Potenza* datant des années 70 concernant la réactivité de CuI et de CuBr avec le ligand Et_2S a apporté une correction majeure ⁴ quand à la structure du composé issu de CuBr qui donne en réalité un polymère 1D montré figure T.1. Un comparatif est alors établi entre des polymères et des composés discrets appartenant à cette famille montrant que la luminescence de haute énergie 3XMCT est souvent plus intense par rapport à l'émission de basse énergie 3CC .

La même année, un polymère 1D de Cu_2I_2 ponté par un ligand cyclo-1,2-dithian⁵ (cycle à 6 atomes (2 S adjacent et 4 C)) se présentant comme un ruban (figure T.2) est rapporté et présente deux émissions attribuables à de la phosphorescence avec des durées de vie courtes (proche de la microseconde). Des calculs DFT et TD-DFT suggèrent une assignation de la bande de faible énergie à une transition centrée sur le cluster et la bande de haute énergie à un transfert de charge métal/iode au ligand (M/XLCT).

⁴ Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5834-5844.

⁵ Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2010**, *20*, 534-543.

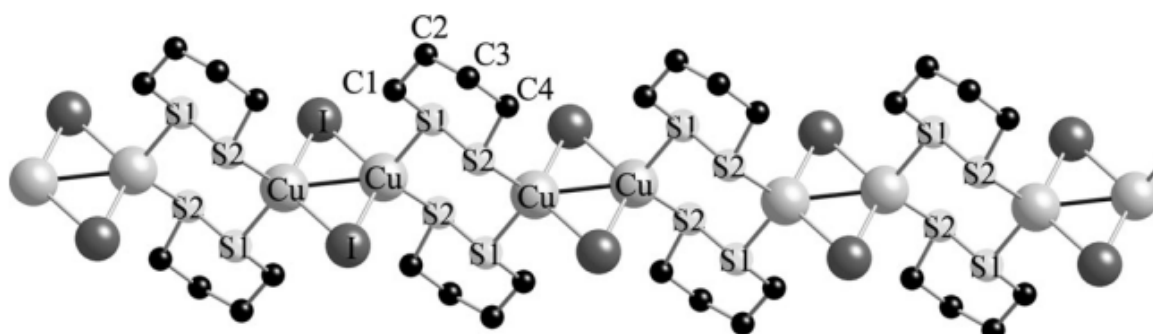


Figure T.2. Vue du ruban $[\{\text{Cu}(\mu_2\text{-I})_2\text{Cu}\}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2)_2]_n$ le long de l'axe a . (Extrait de ³)

En 2011, une étude de l'influence de l'effet stérique de substituant *t*-BuS et *n*-BuS d'un ligand dithioéther $\text{RS}(\text{CH}_2)_4\text{SR}$ (où $\text{R} = t\text{-Bu}, n\text{-Bu}$) sur la topologie, la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ et les propriétés de luminescence est menée⁶. Ces groupements ayant des effets inductifs similaires, seuls les effets stériques peuvent alors rentrer en compte. Ainsi les deux polymères 2D obtenus par réaction avec CuI ont la même topologie avec des sous unités cubanes mais sont différents de part leurs distances inter-atomiques des noeuds $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{S}_4$. Une densité plus élevée est observée dans le cas du substituant *t*-Bu démontrant une nature plus compacte. Le caractère stérique influe donc sur le caractère métrique sans affecter la dimensionnalité. A noter tout de même que l'allongement des liaisons Cu-I et $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ induit un décalage vers le bleu de la bande d'émission de faible énergie (XMCT) ainsi qu'une forte diminution du temps de vie (plus court dans le cas substituant *t*-Bu).

En 2012, une plus large étude comparative sur des métallopolymères d'halogénure de cuivre(I) coordonnés par des ligands dithioéther $\text{ArS}(\text{CH}_2)_m\text{SAr}$ ($m = 1, 3, 4, 5$) vise à mieux connaître les effets de la longueur de l'espaceur dithioéther, des groupements aryles et de la stoechiométrie sur la dimensionnalité, la nucléarité du cluster et sur les propriétés de luminescence (Schéma T.1)⁷.

⁶ Knorr, M.; Guyon, F.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Harvey, P. D. *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1184-1188.

⁷ Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9917-9934.

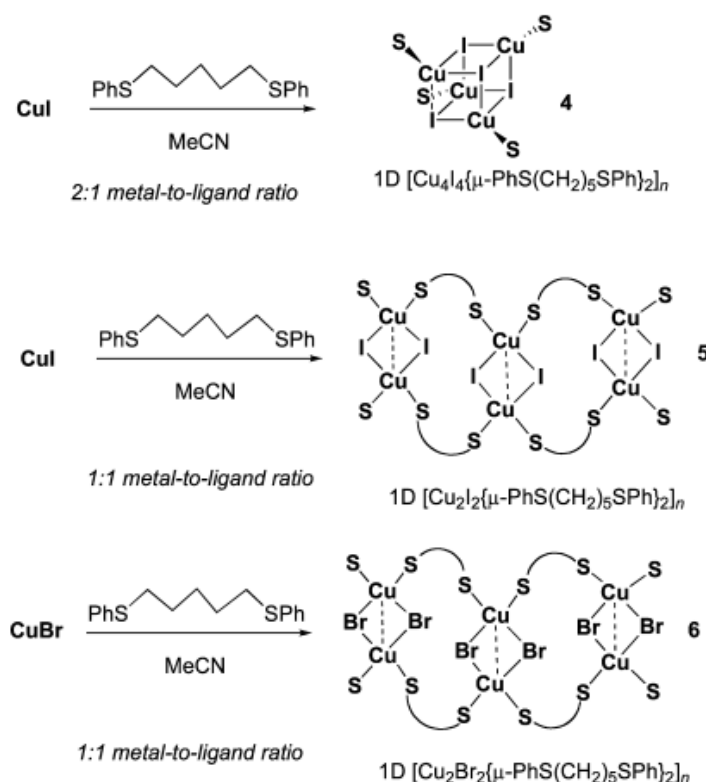


Schéma T.1. Illustration de la variété structurale des adduits CuX fonctions des paramètres expérimentaux. (Extrait de ⁷)

La variation de la longueur de l'espaceur peut avoir un rôle crucial sur la composition et la topologie des matériaux polymères. Cette étude montre que l'issue du processus d'auto-assemblage est difficilement prévisible mais que la nucléarité et la dimensionnalité des composés résultants ne sont pas affectées par le rapport métal-ligand, ni par la nature du groupement Aryle (Ph ou *p*-Tol). L'effet stérique issu des groupes aryles (Ph vs *p*-Tol) modifie sensiblement les caractéristiques structurales des réseaux.

Stoechiométriquement, un ratio 2:1 métal-ligand donne généralement naissance à des réseaux intégrant des clusters Cu_4I_4 comme SBU et un ratio 1:1 donne généralement naissance à des réseaux intégrant des unités $\text{Cu}(\mu_2\text{-I})_2$. La nature du ligand halogénure joue aussi également un rôle important en impactant directement sur les distances moyennes $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, ce qui influence également les propriétés de luminescence.

Les adduits de type Cu_4I_4 présentent des émissions très fortes autour de 550 nm alors que les adduits de type Cu_2I_2 affichent des signaux plus faibles autour de 450 nm. Dans les deux cas les durées de vie sont de l'ordre de la microseconde ($\sim 1\mu\text{s}$). Pour les adduits à base de CuBr, une faible luminescence autour de 450 à 475 nm est observée.

Présentation des objectifs de notre étude

Notre but est d'élaborer via la chimie de coordination des matériaux luminescents basés sur les halogénures de cuivre(I) CuX, d'étudier leurs propriétés de luminescence et, pour certains d'entre eux, de corréler les résultats expérimentaux avec des méthodes computationnelles tels que la DFT et la TD-DFT.

Ces travaux ont été répartis aux travers de cinq chapitres :

Le premier est consacré à la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de luminescence d'adduit d'halogénure de cuivre(I) coordonnés avec des ligands monothioéthers symétriques RSR ou asymétriques RSR'.

Le second chapitre est consacré, dans un premier temps, à la synthèse et l'étude de ligands dithioéthers de type RS-(CH₂)_n-SR (n=1, 2, 4, 5, 8), puis à la caractérisation et l'étude des propriétés de luminescence d'adduit d'halogénure de cuivre(I) coordonnés avec ces ligands.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude photophysique de clusters d'iodure de cuivre(I) à ligands *P*-chirogénique. L'étude de ce type de composé est une première car si des clusters CuX à ligands phosphines existent, la chiralité est généralement portée par un substituant du phosphore.

Le quatrième chapitre se concentre sur la synthèse et l'étude des propriétés de luminescence de nouveaux adduits d'iodure de cuivre(I) formés par coordination de ligands *P*-donneurs (triphenylphosphine et 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane) et de ligands *S*-donneurs (mono- et di-thioéther).

Le dernier chapitre est dédié à l'étude de complexes de platine (II) sous forme de monomères et d'oligolymères de platine(II) porteurs de phosphines chirales. Les synthèses, les caractérisations et les études des propriétés photophysiques seront rapportées. Ce type de composé en version achirale a déjà été extrêmement bien décrit par le passé mais l'implication de la chiralité via des phosphines chirales sur les propriétés de luminescence n'avait pas encore été étudiée.

Une conclusion générale où seront rappelés les principaux résultats tirés des différents chapitres nous permettra d'avoir une vision d'ensemble de cette étude autour des halogénures de cuivre(I). Elle sera suivie des perspectives à donner à l'ensemble de ces travaux.

Chapitre I

Réactivité de CuI et CuBr envers des ligands monothioéthers symétriques RSR et asymétriques RSR'. Du cluster moléculaire au polymère de coordination d'halogénure de cuivre(I).

*Note : Les travaux présentés dans ce chapitre sont le fruit de collaborations. J'ai synthétisé et réalisé les caractérisations physiques (ATG) et photophysiques de l'ensemble des composés présentés ci-après à l'exception des mesures de temps de vie de **M-6** et **M-7** réalisées par Antoine Bonnot (Doctorant de l'équipe du professeur P. D. Harvey à Sherbrooke (Canada) et de la synthèse de **M-9** réalisée par le professeur M. Knorr. Les travaux de ce chapitre ont donné lieu à une publication dans le journal *Inorganic Chemistry* (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00327) et une autre, relative au composé **M-9**, dans le journal *Chemical Communications* (DOI: 10.1039/C3CC45284K).*

Comme nous l'avons déjà présenté dans l'Introduction générale, de nombreux ligands sont aisément capables de se coordonner avec un halogénure de Cuivre(I). Parmi eux, on trouve des amines aliphatiques, aromatiques contenant des hétérocycles azotés, les nitriles organiques, PR_3 , AsR_3 et SbR_3 ¹. C'est pourtant la catégorie des ligands soufrés qui nous intéressent ici et plus particulièrement les ligands de type monothioéther symétrique RSR et asymétrique RSR'. En effet, l'atome de soufre pouvant être pontant contrairement à l'azote ou le phosphore, la variété architecturale résultant de la coordination de ligand porteur de soufre avec des halogénures de cuivre est très riche. Cette étude vise à corrélérer ou au moins montrer une tendance entre les données structurales et les propriétés photophysiques des adduits $\text{CuX} \cdot \text{SR}_2$ résultants.

Rappelons que selon le formalisme de Green, les ligands thioéthers sont de type L car ils sont à même de donner deux électrons au centre métallique en modèle covalent. On note généralement ces derniers RSR et il ne faut pas les confondre avec les thiolates RS^- , base conjuguée des thiols RSH qui eux sont des ligands anioniques de type X^- (donneurs de deux électrons au centre métallique pour former une liaison covalente). Avec deux doublets non-liants (voir *Introduction générale*), un atome de soufre est à même de se coordonner avec un ou

¹ (a) Ahna, H. D. D.; Hardt, H. D. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, 387, 61-71. (b) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 402, 107-112. (c) Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; Patrick, V. A.; Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 831-838. (d) Graham, A. J.; Healy, P. C.; Kildea, J. D.; White, A. H. *Aust. J. Chem.*, **1989**, 42, 177-184. (e) Healy, P. C.; Kildea, J. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Aust. J. Chem.*, **1989**, 42, 79-91. (f) Gschwind, F.; Sereda, O.; Fromm, K. M. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10535-10547.

deux atomes métalliques. La Figure I.1 montre les différents modes de coordinations M-SR₂. Le ligand thioéther peut être terminal, chélatant, pontant... Selon le type de ligand mono- ou dithioéther et le mode de coordination de ces derniers, de nombreux motifs structuraux des adduits CuX • SR₂ résultants (rhomboédriques, cubanes fermés ou ouverts, hexagonaux, ...) de 0D à 3D sont donc possibles.

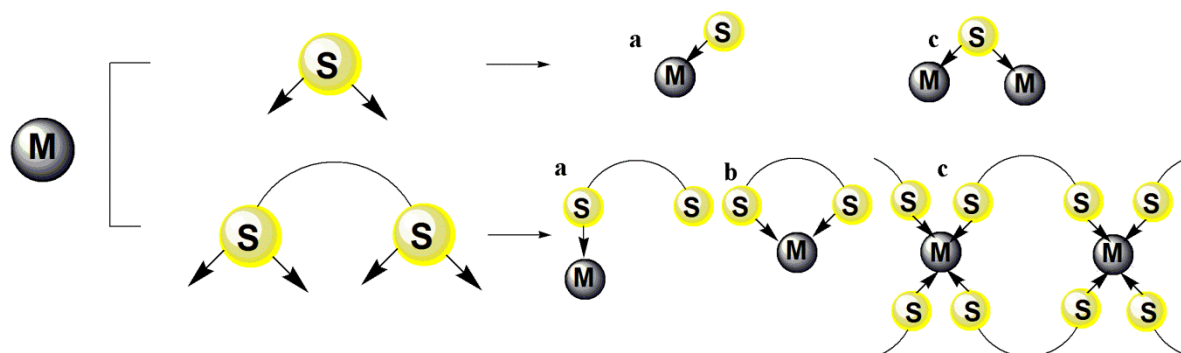


Figure I.1. Modes de coordination M→SR₂ dans le cas de mono- et dithioéthers : (a) terminal, (b) chélatant, (c) pontant, ...

L'intérêt de l'étude de complexes thioéthers CuX et CuX₂ débuté dans les années 70 a été en partie motivé par le fait que les interactions Cu- thioéther et Cu-disulfure se produisent naturellement dans plusieurs systèmes biologiques.^{2,3,4} Par exemple, (+)-biotine et le résidu méthionine des protéines et des enzymes incorporent des groupes thioéther qui sont des sites potentiels de liaisons métalliques. Dans les protéines de cuivre bleu redox quelques-uns des atomes de cuivre, soit individuellement (type I) ou en couple (type II), sont apparemment coordonnés à un ou plusieurs ligands soufrés.^{5,6,7,8,9}

Par le passé, plusieurs groupes ont étudié en détail la chimie de coordination d'adduits CuX et CuX₂-thioéther comme « composé modèle » simple pour fournir une meilleure compréhension de l'interaction cuivre-soufre dans les systèmes biologiques.^{10,11} L'adduit CuBr•Me₂S trouve également une application en tant que réactif en chimie organique et est

² Kaim, W.; Rall, J. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1996**, 35, 43-60.

³ Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2239-2314.

⁴ Rorabacher, D. B. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 651-698.

⁵ Solomon, E. I.; Clendening, P. J.; Gray, H. B.; Grunthaner, F. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3878-3879.

⁶ Penfield, K. W.; Gay, R. R.; Himmelwright, R. S.; Eickman, N. C.; Norris, V. A.; Freeman, H. C.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4382-4388.

⁷ Colman, P. M.; Freeman, H. C.; Guss, J. M.; Murata, M.; Norris, V. A.; Ramshaw, J. A. M.; Venkatapp, M. P. *Nature.*, **1978**, 272, 319-324.

⁸ Gray, H. B.; Malmström, B. G. *Comment. Inorg. Chem.*, **1983**, 2, 203-209.

⁹ Sykes, A. G. *Chem. Soc. Rev.*, **1985**, 14, 283-315.

¹⁰ Warner, L. G.; Ottersen, T.; Seff, K. *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2819-2826.

¹¹ Karlin, K. D.; Yandell, J. K. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1184-1188.

commercialisé en tant que précurseur pour les transformations organiques¹². Rappelons que d'après le concept HSAB, le soufre a plus d'affinité pour le Cuivre(I) que pour le Cuivre(II)¹³. C'est donc sans surprise que l'étude des composés de coordination d'halogénures de cuivre(I)-thioéther s'est tournée en majorité vers les coordinations avec des ligands monothioéthers.

Le premier rapport sur la préparation rationnelle de polymères de coordination Cu(I) à ligands thioéther provient des travaux de *Potenza et al* qui a fait réagir des sels CuX avec Et₂S et a découvert que la réaction avec CuI produit un complexe avec un ratio ligand : cuivre de 3:4. Cette stœchiométrie inhabituelle de l'adduit Et₂S a été démontrée par diffraction des rayons X qui a révélé la formation du polymère de coordination 1D [(Et₂S)₃{Cu₄(μ₃-I)₄}]_n. Sa structure se compose de chaînes infinies de noyaux Cu₄I₄ pontés par l'atome de soufre du ligand thioéther, dont chacun ressemble à un cube déformé avec une alternance de sommets Cu et I. L'atome de soufre montre ici sa capacité à être un ligand pontant donneur de 4 électrons (Figure I.2). Cette étude a été entreprise en 2010 par *Knorr et Harvey* pour étudier les propriétés photophysiques de ce polymère.¹⁴

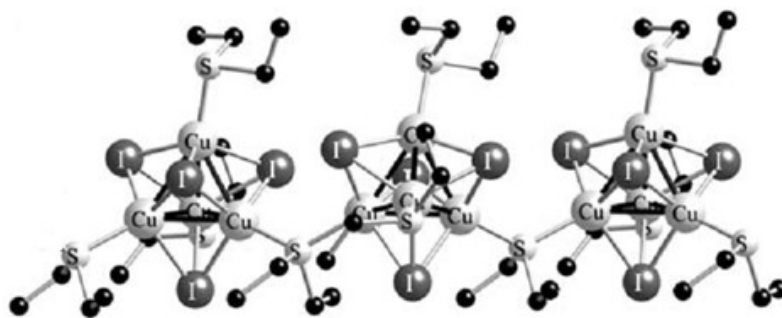


Figure I.2. Vue cristallographique du polymère 1D [(Et₂S)₃{Cu₄(μ₃-I)₄}]_n.¹⁴

Ce composé constitue le point de départ de notre étude spectroscopique et structurale qui sera étendue à d'autres adduits CuX•RSR (X=I, Br) où R sont des ligands monothioéthers aliphatiques symétriques et dissymétriques comme SMe₂, SPr₂, MeSEt, MeSEt et EtSPr. Le but est ici de montrer l'impact stérique et électronique du substituant alkyle et de la nature de l'halogénure sur l'architecture et les propriétés photophysiques des composés formés. Dans certains cas, des motifs structuraux sans précédent ont été mis en évidence. Il est évident que

¹² (a) House, H. O.; Chu, C.-Y.; Wilkins, J. M.; Umen, M. J. *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 1460-1469. (b) Park, I.-H.; So, M.-S.; Park, K.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2007**, *28*, 1515-1518.

¹³ Pearson, R. G. *Inorg. Chim. Acta.*, **1995**, *240*, 93-98.

¹⁴ Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg Chem.*, **2010**, *49*, 5834-5844.

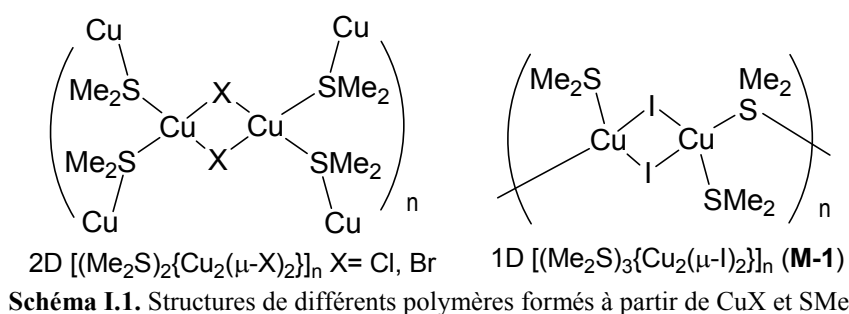
le choix du solvant joue un rôle crucial en interagissant avec le cuivre (cf. Introduction générale §2.1.3.b). Il peut ainsi faciliter la coordination du ligand ou devenir lui-même ligand.

Les synthèses ainsi que les différentes études photophysiques des composés présentées dans ce chapitre sont issues de mes travaux expérimentaux. Les études cristallographiques à températures variables ont été réalisées par le PR M. M. Kubicki à l'Université de Bourgogne.

I.1. Coordination de SMe_2 sur CuI .

I.1.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

Plusieurs groupes ont par le passé étudié la complexation de sulfure de diméthyle sur des sels de CuX . Par exemple, lorsque CuCl est dissous dans SMe_2 pur, l'adduit mononucléaire $\text{CuCl}(\text{SMe}_2)_3$ peut être isolé après cristallisation à basse température.¹⁵ En 1975, *Potenza et al.* ont étudié et isolé des adduits de CuI et CuBr complexés avec SMe_2 pur dans un ratio 1:1 d'après les analyses élémentaires.¹⁶ Au début des années 90, les deux groupes de *van Koten* et *Mälger* ont eux aussi rapporté une série similaire de réactions avec SMe_2 et ont pu déterminer leurs structures par DRX. Ces adduits construits à partir de $\text{CuCl} \cdot \text{Me}_2\text{S}$, $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ et $\text{CuI} \cdot \text{Me}_2\text{S}$.^{17,18} se sont révélés être des polymères de coordination comprenant des couches de réseaux 2D pour $[(\mu\text{-Me}_2\text{S})_2\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\}]_n$ et $[(\mu\text{-Me}_2\text{S})_2\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2\}]_n$ et une chaîne polymère 1D pour $[(\text{Me}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2\}]_n$ (**M-1**) obtenue par l'ajout direct de CuI dans le sulfure de diméthyle pur dans un ratio 2 :3 suivi d'une cristallisation induite par l'addition de *n*-hexane. Pour ce dernier, le motif cubane rencontré dans $[(\text{Et}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ a été remplacé par l'unité rhomboédrique Cu_2I_2 et présente une courte distance $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ de seulement 2.684(1) Å (Schéma I.1).



¹⁵ Olbrich, F.; Maelger, H.; Klar, G. *Transit. Metal. Chem.*, **1992**, 17, 525-529.

¹⁶ Filippo, J. S.; Zyontz, L. E.; Potenza, J. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1667-1671.

¹⁷ Lenders, B.; Grove, D. M.; Van Koten, G.; Smeets, W. J. J.; Van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Organometallics.*, **1991**, 10, 786-791.

¹⁸ (a) Maelger, H.; Olbrich, F.; Kopf, J.; Abeln, D.; Weiss, E. *Z. Naturforsch. B.*, **1992**, 47, 1276-1280. (b) Zhou, J.; Bian, G.-Q.; Dai, J.; Zhang, Y.; Zhu, Q.-Y.; Lu, W. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8486-8488.

Plus récemment, *Dai et al.* ont montré que dans des conditions solvothermales en présence de DMSO, il y a formation d'un unique polymère 2D double couche de composition $[(\text{Me}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_4\}]_n$ (**M-2**) contenant des chaînes hélicoïdales¹⁹. La production de SMe_2 s'explique alors par la désoxygénation de $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$ par P_2S_5 . Les mêmes réactions avec CuBr ou CuCl dans des conditions identiques conduisent à la formation de polymères en 2D $[(\mu\text{-Me}_2\text{S})_2\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2\}]_n$ incorporant des unités rhomboédriques $\text{Cu}(\mu\text{-X})_2\text{Cu}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) (Schéma I.1). Une analyse aux rayons X d'un monocristal du polymère **M-2** révèle une structure 2D dans laquelle deux ligands $\mu\text{-Me}_2\text{S}$ assemblent des clusters Cu_4I_4 distincts (Schéma I.2). Comparativement au cubane $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4$ dit «fermé» rencontré pour le polymère 1D $[(\text{Et}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$, l'unité Cu_4I_4 dans le polymère 2D **M-2** est nommée par les auteurs comme étant “flower-basket-shaped” (“en forme de corbeille de fleurs”). Ce motif peut être décrit comme une variation structurale partiellement ouverte du motif fermé Cu_4I_4 tétraédrique.

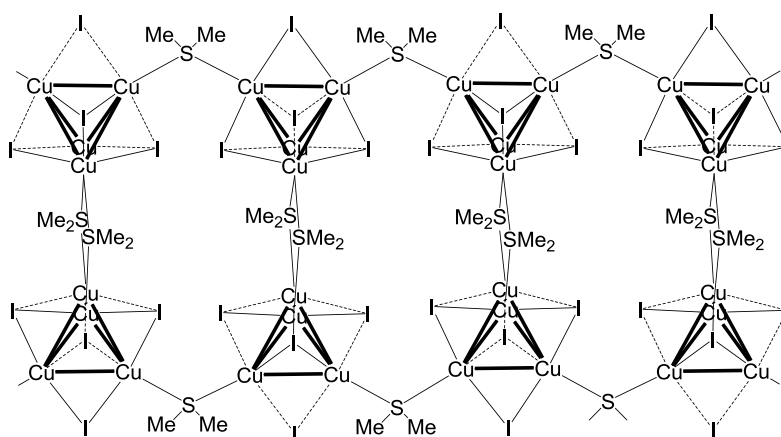


Schéma I.2. Vue du polymère 2D $[(\text{Me}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_4\}]_n$ (**M-2**).

Afin d'étudier les propriétés de luminescence du polymère **M-1**, nous avons préparé ce composé selon un protocole modifié de *Mälger et al.*¹⁸ et enregistré les spectres d'émission à l'état solide (voir section I.1.b). La méthode de *Mälger* consiste en une addition lente d'un excès du ligand sur l'halogénure de Cuivre(I). Après 12h d'agitation à température ambiante, un volume de n-hexane identique à celui du mélange est ajouté. L'ensemble est mis sous agitation. Un précipité se forme et est filtré, recristallisé dans de l'hexane et séché brièvement à 10 Torr.

¹⁹ Zhou, J.; Bian, G.-Q.; Dai, J.; Zhang, Y.; Zhu, Q.-Y.; Lu, W. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8486-8488; a) crystal data for **2** at 115K: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{S}_3$; $\text{Mr}=948.14$; colorless prism $0.30 \times 0.10 \times 0.10$ mm; orthorhombic Cmca ; $a=12.858(5)$; $b=29.651(5)$; $c=10.705(5)$ Å; $V=4081(3)$ Å³; $Z=8$; $d_{\text{calc}}=3.086$ g/cm³; $F_{000}=3440$; $m=10.451$ mm⁻¹; abs.corr. $T_{\text{min}}=0.1235$, $T_{\text{max}}=0.3507$; independent reflections 2406; $R=0.0558$; $wR=0.1248$, $\text{GoF}=1.229$.

Malgré l'utilisation d'échantillons cristallins secs, la forte odeur caractéristique du sulfure de diméthyle volatile (pression de vapeur : 53.2 KPa à 20°C, T_{eb} : 37.3°C) a été remarquée. Lorsqu'un échantillon conservé dans un flacon fermé pendant quatre mois a été revisité dans des conditions identiques, un profond changement dans les propriétés d'émission de ce solide incolore a été observé. Une comparaison des spectres d'émission avec celles rapportées pour $[(Me_2S)_3\{Cu_4(\mu-I)_4\}]_n$ (**M-2**) a révélé que lors du séchage lent du solide, l'évaporation de Me_2S avait quantitativement transformé le polymère **M-1** en polymère **M-2**.

Afin d'évaluer l'effet du solvant sur la composition du matériau, un excès quadruple de SMe_2 a été placé dans une solution saturée de CuI dans l'acétonitrile à température ambiante. Après refroidissement du mélange réactionnel, la formation de cristaux incolores a été observée. Étonnamment, contrairement à l'obtention d'un polymère 1D $[(Me_2S)_3\{Cu_2(\mu-I)_2\}]_n$ (**M-1**), l'analyse aux rayons X d'un monocristal réalisée à 115 K a révélé la présence d'un polymère 2D $[(Me_2S)_3\{Cu_4(\mu-I)_4\}]_n$ (**M-2**) en tant que seule espèce formée. Les données cristallographiques sélectionnés de **M-2** enregistrés à 115 K sont donnés en référence ^{19a}. Les distances $Cu \cdots Cu$ varient de 2.665(3) à 2.715(3) Å pour une valeur moyenne égale à 2.688 Å. Cette valeur est sensiblement la même que celle observée dans la structure précédemment rapportée à 173 K (2.690 Å) par l'équipe de Dai.

La stabilité thermique du polymère **M-2** (voir la Figure AI.1 de l'annexe) présente, deux plateaux de stabilité. Nous retrouvons un spectre similaire à celui de Dai *et coll.* Ces derniers ont montré que le cristal est très stable à température ambiante et qu'au delà de 90°C, il y a une perte du ligand Me_2S . Une mesure DSC qu'ils ont réalisé montre un pic endothermique à 92.3°C. Sur la base de la différence de pertes relatives de masse (en %), la première perte de masse de **M-2** (-18.61 % de 50°C à 400°C) est à associer à la perte des ligands Me_2S (th : -19.66 %). La seconde perte de masse (-75.37 % de 400 à 850°C) est susceptible de correspondre à la désintégration du cluster via la perte du ligand iodeure (th : -53.53%). Nous supposons que la différence entre valeur théorique et valeur expérimentale est due à l'appareil de mesure. Elle peut provenir de l'usure de cet appareillage car ce phénomène est récurrent lors des mesures au-delà de 500°C. Cette remarque est donc valable pour l'ensemble des mesures TG où la masse résiduelle du matériau est à moins de 10-20 % de la masse totale. Pour **M-2**, à 850°C et au-dessus, on peut attribuer le résidu au résidu de cuivre. Ces conclusions sont en accords avec celles de Dai *et coll.* (1^{ière} perte : -20,3 % ; 2^{ième} perte : -54.1 %).

I.1.b. Propriétés photophysiques.

L'adduit **M-1** ne présente pas de luminescence visible sous lampe UV-Vis (366 nm) comme on peut le voir sur la photographie des cristaux ci-après prise (couleur bleue due à la lampe) en présence de la solution de synthèse (*n*-hexane/excès de SMe_2) afin d'éviter la formation de **M-2**. Cependant, nous avons voulu vérifier que **M-1** ne présentait effectivement aucune émission.

Le composé **M-2** dont seul un simple spectre de luminescence à température ambiante avait déjà été étudié par *Dai et coll.* (émission intense à 540 nm) a été ré-investigué afin de compléter nos connaissances autour du processus de transformation **M-1**/**M-2** à l'état solide et son impact sur la photophysique. Cette nouvelle étude aura été l'occasion de compléter les données photophysiques de **M-2**, notamment à basse température. Nous avons donc mesuré les spectres d'excitation et d'émission de **M-2** à température ambiante et à 77 K. Une étude spectrale autour de la transformation de **M-1** en **M-2** a été investiguée.



Figure I.3. Photographie de **M-1** sous lumière naturelle (gauche) et sous lampe UV-Vis 366 nm.

Dans un premier temps, nous avons tenté de mesurer une série de spectres d'émission pris à différentes longueurs d'ondes d'excitation afin de connaître le comportement de la population des états excités de **M-1**. Les mesures ont été effectuées sur des cristaux de **M-1** maintenus dans la solution de synthèse (*n*-hexane/excès de ligand SMe_2) à 298 K et malgré cela, c'est la luminescence de **M-2** qui a été mesurée. La Figure I.4 montre que l'intensité maximum d'émission est atteinte pour une longueur d'onde d'excitation de 385 nm. Ce spectre présente très nettement deux bandes d'émission à 435 nm et 460 nm et se termine par une longue traine au-delà de 500 nm. Dès lors que l'on excite avec de plus hautes énergies (inférieur à 385 nm), l'intensité des bandes situées à 435 et 460 nm diminue au profit des états de plus basses énergies. A partir de la longueur d'onde d'excitation 360 nm, on voit apparaître une large bande d'émission centrée sur 545 nm alors que les bandes de hautes énergies voient leurs intensités diminuées. Cette bande correspond au maximum d'émission observé pour **M-2** à une excitation à 360 nm ce qui confirme sa présence lors de l'acquisition. Ce maximum à 545 nm était déjà observé par *Dai*¹⁹ lors de sa mesure de **M-2** en solide. Pour les spectres réalisés à 340 et 330 nm, la tendance se confirme et une seconde bande de basse énergie se

dessine vers 635 nm. De plus les bandes à 435 et 460 nm ne sont plus visibles. La position des niveaux d'énergies émetteurs n'est pas dépendante de la longueur d'onde d'excitation.

Malgré les précautions prises, toutes nos tentatives de mesurer les spectres de luminescence de **M-1** ont échoué en raison de l'évolution rapide vers **M-2** dont l'intense luminescence est susceptible de masquer celle de **M-1** si ce dernier est émissif. A température ambiante, le spectre mesuré sur **M-1** présentait une large bande d'émission centrée sur 545 nm qui, après superposition avec celui de **M-2**, était identique. Cela confirme la présence de **M-2** lors de la mesure.

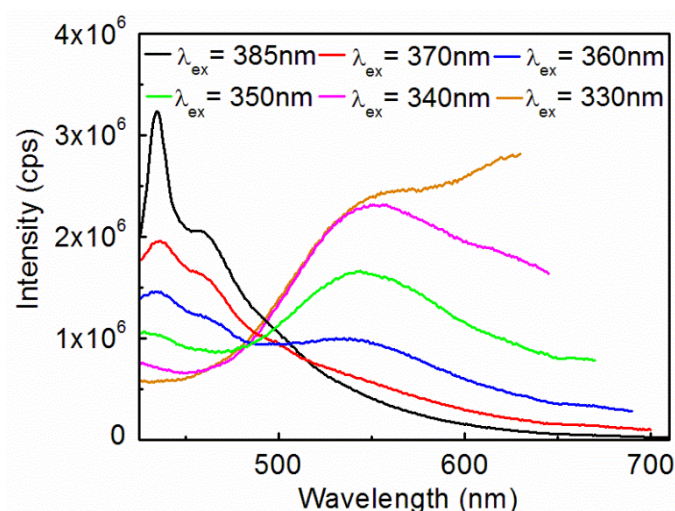


Figure I.4. Spectres d'émissions du mélange supposé **M-1/M-2** réalisés en présence du solvant de synthèse à 298 K à différentes longueurs d'ondes d'excitation.

Nous avons ensuite suivi la transformation de **M-1** en **M-2** qui s'effectue par évaporation du solvant et de l'excès du ligand SMe_2 utilisé lors de la synthèse. Dès que **M-1** entre en contact avec l'air on peut supposer qu'il y a formation de **M-2**. Un spectre d'émission et un spectre d'excitation ont été mesurés après différents temps de séchage à l'air libre puis après un séchage sous pompe à vide afin d'accélérer le processus et d'atteindre une transformation de 100% en **M-2** à une longueur d'onde de 545 nm et 360 nm, respectivement. A $t = 0$ min, la longue traîne au-delà de 500 nm suggère déjà la présence de **M-2**. Au bout de 5 min, le spectre d'émission adopte une allure très similaire à **M-2**. Dans les mesures suivantes, l'intensité ne cesse de croître pour atteindre les valeurs mesurées sur l'échantillon **M-2** sec. La conversion **M-1** en **M-2** se traduisant par l'augmentation de l'intensité de l'émission à 545 nm. Les spectres d'excitations suivent aussi ce schéma.

Le composé **M-2** présente une intense émission à 298 K dont le maximum correspond à celui rapporté par les investigations précédentes de *Dai et coll.*. On observe un très léger décalage de la bande BE passant de ~ 545 nm à température ambiante à 550 nm à 77 K. Cela signifie

que ces maxima sont pratiquement indépendants de la température. La bande BE possède une largeur de bande à mi-hauteur (ou *fwhm* pour *full-width-at-half-maximum*) de $\sim 3606 \text{ cm}^{-1}$ à 298 K et seulement de $\sim 2107 \text{ cm}^{-1}$ à 77 K. Cependant, la diminution de la *fwhm* à partir de 298 K jusqu'à 77 K est significativement plus grande ce qui signifie que l'enveloppe d'émission contient une grande contribution de basses fréquences vibroniques aussi appelées "*hot bands*" à 298 K.

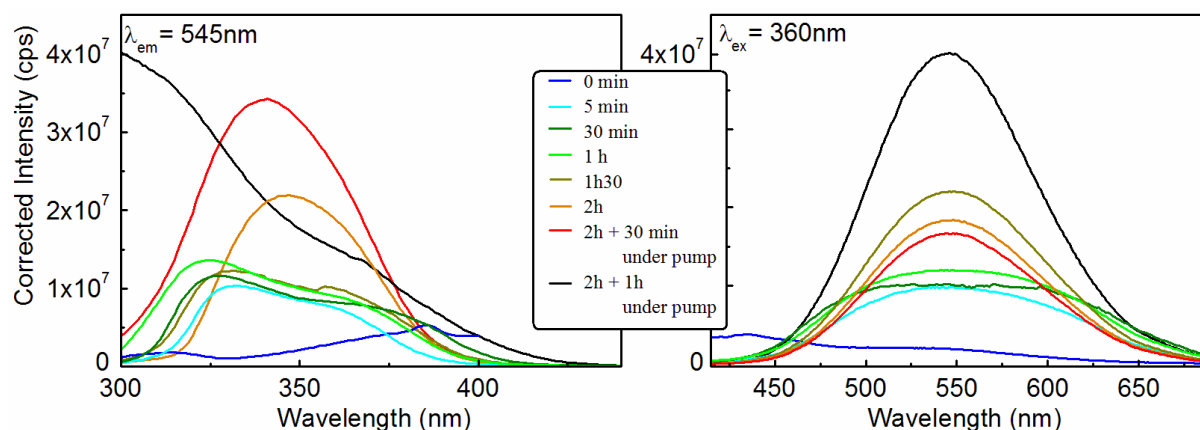


Figure I.5. Spectres d'excitations (gauche) et d'émissions (droite) réalisés à partir de cristaux de **M-1** réalisés en présence du solvant de synthèse à 298 K à différents temps de séchage pour observer la transformation vers **M-2**.

Selon les travaux théoriques de Ford²⁰ réalisés sur un cluster d'iodure de cuivre(I) $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$ cubane fermé, dans l'état excité ^3CC que l'on peut assigner à la combinaison d'un transfert de charge iode-cuivre (XMCT) et d'une transition cluster centré sur le métal [MCC, $d_{\text{Cu}} \rightarrow (s,p)_{\text{Cu}}$], la densité électronique est transférée des orbitales *d* vers les orbitales *s* du cuivre, qui ont un caractère $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Cu}$ liant. Ainsi, l'énergie de cet état excité dépend de manière significative sur la mesure des interactions $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Cu}$. Lorsque la température diminue, les gaps entre les niveaux d'énergie sont réduits et donc la différence d'énergie entre les états excités et l'état fondamental diminue. Cette déformation du cluster cubane fermé $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{py}_4$ dans ses états excités a été mise en évidence par De Angelis et Ford²¹. Dans le cas de **M-2**, malgré un motif cubane de type « panier à fleur », son comportement photophysique est proche. De plus, les changements dans les intensités relatives (Intensité de la bande de haute énergie HE vs celle de la bande de basse énergie BE) entre les états excités $^3\text{XLCT}$ et ^3CC participent aussi à la dépendance de la luminescence vis-à-vis de la température. Les motifs de type cubane partiellement ouvert ou cubane fermé ne semblent donc pas présenter de différences majeures sur les propriétés d'émission.

²⁰ (a) Kyle, K. R.; Ryu, C. K.; DiBenedetto, J. A.; Ford, P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2954-2965. (b) Vitale, M.; Ryu, C. K.; Palke, W. E.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 561-566.

²¹ De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A.; Cariati, E.; Ugo, R.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10576-10584.

Les durées de vie d'émission de **M-2** sont de 4.88 ± 0.16 et 5.04 ± 0.04 μs à 420 et 570 nm, respectivement. A 77 K, ces durées de vie passent à 5.62 ± 0.09 et 15.71 ± 0.23 μs à 415 et 640 nm, respectivement. Ces durées de vie de l'ordre de la μs donc de l'ordre de la phosphorescence correspondent bien aux transitions triplets évoquées plus haut. L'allongement des durées de vie étant en total accord avec la notion de restriction de degré de liberté provoquée par un refroidissement. Le composé figé à basse température ne peut plus se désexciter facilement par voie vibronique.

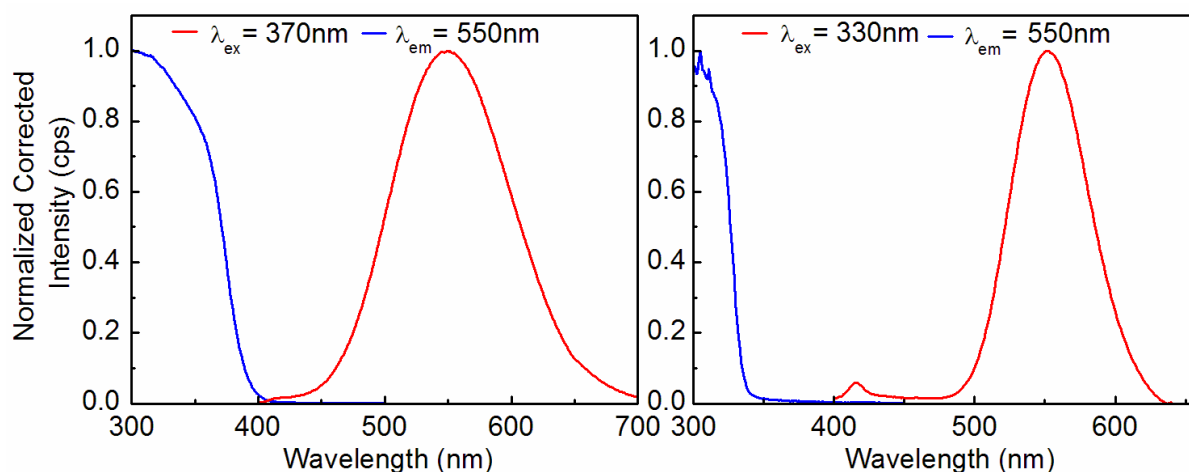


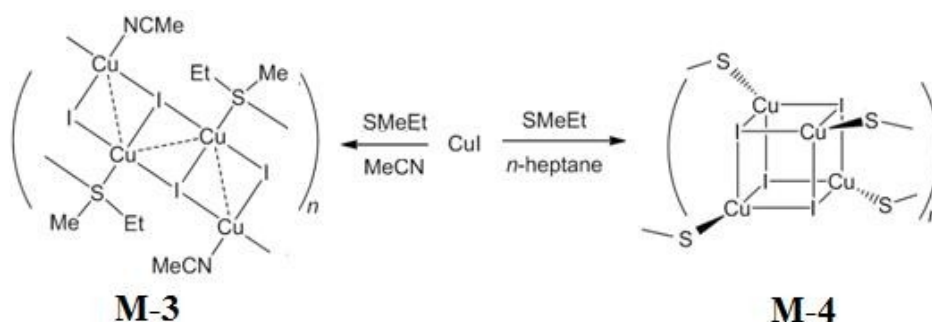
Figure I.6. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) du polymère **M-2** à 298 K (gauche) et 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

I.2. Coordination de MeSEt sur CuI.

I.2.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

Afin d'évaluer l'impact des paramètres stériques et la nature du solvant sur la topologie des cadres des polymères, on a fait réagir CuI avec le ligand MeSEt à la fois dans une solution MeCN et dans une solution de *n*-heptane.

Dans le premier cas, une solution saturée de CuI dans MeCN mise en présence de trois équivalents du ligand induit, après plusieurs heures, la formation de gros cristaux incolores en forme d'aiguilles avec un rendement de 68%. Une étude de diffraction des rayons X confirme la coordination de deux molécules de MeCN par SBU. Le composé polymérique $[(\text{MeSEt})_2\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})\}_2(\text{MeCN})_2]_n$ (**M-3**) forme un ruban infini 1D le long de l'axe *a* dans le groupe d'espace $P2_1/c$ sans symétrie particulière, et se compose de SBU de type Cu_4I_4 "stepped-cubane" qui sont interconnectés par deux ligands MeSEt pontants (Figure I.7).

Schéma I.3. Synthèse de **M-3** et **M-4**.

Bien que le noyau “stepped-cubane” Cu_4I_4 ait été rencontré comme motif dans $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})_2]\{2\text{-MePy}\}_6$ et dans un cluster $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{L}_n)_2$ soutenu par la chélation du ligand 4,4'-(1,2-phénylène)bis(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazole),^{22,23,24,25} le composé **M-3** constitue le premier exemple d'un polymère de coordination CuX lié à un monothioéther incorporant un cluster cubane de type “step” comme SBU. Il existe deux types de centres Cu(I) , qui sont reliés par un contact $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}$ de 2,872(1) Å et deux interactions courtes $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ de 2,704(1) Å. Cela indique qu'il existe deux rhomboïdes Cu_2I_2 pontés par l'intermédiaire de deux atomes $\mu_3\text{-I2}$ avec formation d'un nouveau rhomboïde central. L'angle dièdre d'ouverture Cu2-Cu1-Cu1-Cu2 s'élève à 180°. L'atome $\mu_2\text{-I1}$ pontant relie les ions Cu1 et Cu2 avec une légère asymétrie de 0,05 Å, alors que l'atome I2 pontant Cu2 , Cu1 et $\text{Cu1 \#}$ dans un mode de liaison μ_3 avec des longueurs de liaison Cu-I de 2,669(1), 2,629(1) et 2,674(1) Å, respectivement. Chaque ion Cu2 porte un ligand MeCN supplémentaire. L'interconnexion entre le SBU Cu_4I_4 est garantie par un ligand $\mu_2\text{-MeSEt}$ pontant les atomes Cu1 et Cu2 de deux SBU adjacents, formant ainsi des cycles à 6 chaînons comprenant les atomes $\text{S1-Cu1-Cu2-S1-Cu1-Cu2}$.

²² Healy, P. C.; Pakawatchai, C.; Raston, C. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1905-1916.

²³ Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; Evans, C. M.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2834-2843.

²⁴ (a) Su, C.-Y.; Kang, B.-S.; Sun, J. *Chemistry Letters*, **1997**, 821-822. (b) Song, R.-F.; Xie, Y.-B.; Li, J.-R.; Bu, X.-H. *CrystEngComm*, **2005**, 7, 249-259. (c) Mochida, T.; Okazawa, K.; Horikoshi, R. *Dalton Trans.*, **2006**, 693-704.

²⁵ Samanamú, C. R.; Lococo, P. M.; Woodul, W. D.; Richards, A. F. *Polyhedron*, **2008**, 27, 1463-1470.

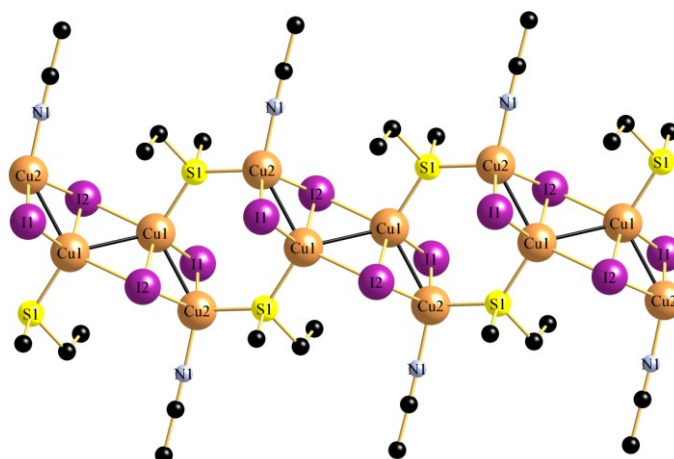


Figure I.7. Vue du ruban 1D ponté par MeSEt de $[(\text{MeSEt})_2\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})_2\}(\text{MeCN})_2]_n$ (**M-3**) le long de l'axe a à 115K. Les atomes d'hydrogène n'y figurent pas pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons [Å]: Cu1-Cu1#1 2.872(1), Cu1-Cu2 2.704 (1), Cu1-S1 2.334(1), Cu2-S1#2 2.332(1), Cu1-I1 2.650(1), Cu1-I2 2.629(1), Cu1#1-I2 2.674 (1), Cu2-I1 2.597(1), Cu2-I2 2.669(1), Cu2-N1 1.999(2), C1-N1 1.139(3); Transformations de symétrie utilisées pour produire des atomes équivalents: #1 1-x, 1-y, 1-z; #2 -x, 1-y, 1-z.

Un autre type de polymère de coordination a été obtenu lors de l'utilisation du solvant non-coordinant *n*-heptane. Nous avons dissous CuI dans du sulfure de méthyle éthyle pur. A la fin de cette réaction exothermique, une couche d'heptane a été déposée sur la solution claire et des cristaux incolores de taille suffisante pour une étude par DRX ont été obtenus avec un rendement de 76%. Malgré des données cristallographiques de faible qualité, la formation d'un polymère 1D de $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (**M-4**) est confirmée sans ambiguïté. La structure d'ensemble se rapproche beaucoup du composé 1D $[(\text{Et}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ déjà étudié. Des clusters tétranucléaires Cu_4I_4 sont reliés par deux ligands pontants $\mu_2\text{-MeSEt}$. Les chaînes suivent le plan b de glissement du groupe d'espace orthorhombique $Pbca$. La coordination autour de chaque cluster Cu_4I_4 est complétée par deux ligands MeSEt terminaux.

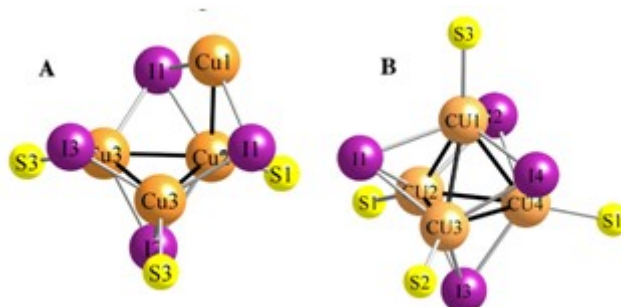


Figure I.8. Comparaison entre le noyau Cu_4I_4 "panier de fleurs" de **M-2** (A) et le noyau Cu_4I_4 cubane fermé de **M-4** (B).

Au sein du noyau du cluster, les séparations $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ vont de 2.701(4) à 2.737(4) Å avec une distance moyenne $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 2.722 Å à 115 K. En dépit de la qualité insuffisante des données, il est évident que le tétraèdre Cu_4 est parmi les plus réguliers avec une différence

de seulement 0,036 Å entre les distances Cu···Cu les plus courtes et les distances Cu···Cu les plus longues. Cette faible différence se retrouve aussi dans la valeur moyenne de cette distance avec un faible écart-type de 0,014 Å.

La stabilité thermique de **M-4** a été investiguée (voir la Figure AI.1 de l'annexe) et est similaire à celle rencontrée pour **M-2** et comparable à celle présentée par *Dai* pour le composé $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{SMe}_2)_3]_n$. Les voies de décomposition sont donc susceptibles d'être similaires. Le spectre ATG montre trois plateaux dont les deux premiers entre 50 et 110°C ce qui suggère la perte des ligands (perte/décomposition des ligands MeSEt représentant -22.86 % (th : -23.07 %) ; $T_{\text{eb}}(\text{MeSEt})$: 66-67°C). Le troisième s'étend de 180 à 580°C et est susceptible de correspondre à la perte du ligand iodure (-67.96 % ; th : -51.26 %). Comme dans le cas de **M-2**, une masse résiduelle (~ 9.2 %) du matériau aux environs de 800°C est observée et correspond au métal cuivre résiduel.

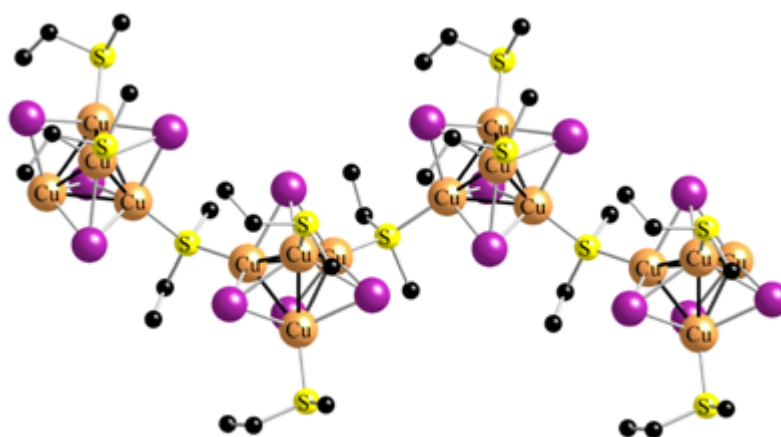


Figure I.9. Vue du ruban 1D ponté par MeSEt de $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (**M-4**) à 115 K le long de l'axe *b*. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté.

I.2.b. Propriétés photophysiques.

Comme $[(\text{Me}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (**M-2**) et $[(\text{MeSPr})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (**M-5**) (voir section I.3), le polymère **M-4** est fortement luminescent lorsqu'il est exposé à une lampe UV de laboratoire. Malgré deux semaines de contact avec l'air, le produit qui était placé dans un flacon ouvert n'a subi aucune dégradation et aucun changement de son caractère luminescent. En revanche, les cristaux fraîchement préparés de $[(\text{MeSEt})_2\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})_2\}(\text{MeCN})_2]_n$ (**M-3**), qui ne sont pas émissifs sous lumière UV 254 nm, après une exposition à l'air, sont rapidement devenus opaques et finalement se sont émiettés lors du séchage. On a remarqué que le spectre d'émission de la poudre séchée de **M-3** est identique à celui de

$[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (**M-4**). Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'une transformation à l'état solide en raison de l'évaporation de MeCN coordonné.

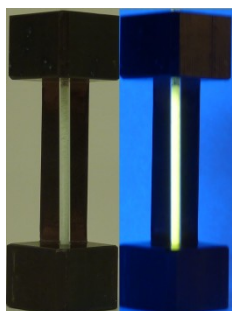


Figure I.10. Photographie de **M-4** (gauche) sous lumière naturelle, (droite) sous lampe UV-254 nm.

Le polymère **M-4** présente une émission à 298 K sous la forme d'une large bande centrée sur 550 nm pour une excitation à 360 nm. A 77 K, l'intensité relative change en partie à cause de l'utilisation d'une excitation à 330 nm et les maxima d'émission sont alors à 410 nm et 540 nm. La faible différence entre les maxima d'émission de la bande BE aux deux températures montre qu'ils sont pratiquement indépendants de celle-ci. La bande d'émission BE est la plus intense à 77 K et a une *fwhm* de $\sim 4138 \text{ cm}^{-1}$ à 298 K et seulement de $\sim 3223 \text{ cm}^{-1}$ à 77 K. Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de la population thermique des états excités à basse température. Dans le cas de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{SEt}_2)_2(\mu\text{-SEt}_2)]_n$ ¹⁴ qui ne diffère de $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ **M-4** que d'un carbone et dont l'émission BE est centrée à 565 nm a une *fwhm* de $3680 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ à 298 K et est plus grande que pour la *fwhm* de la bande BE de **M-4**. Cette observation est cohérente avec le fait que deux groupements éthyles géminés sur un soufre vibrent plus qu'un groupement méthyle et un éthyle dans les mêmes conditions.

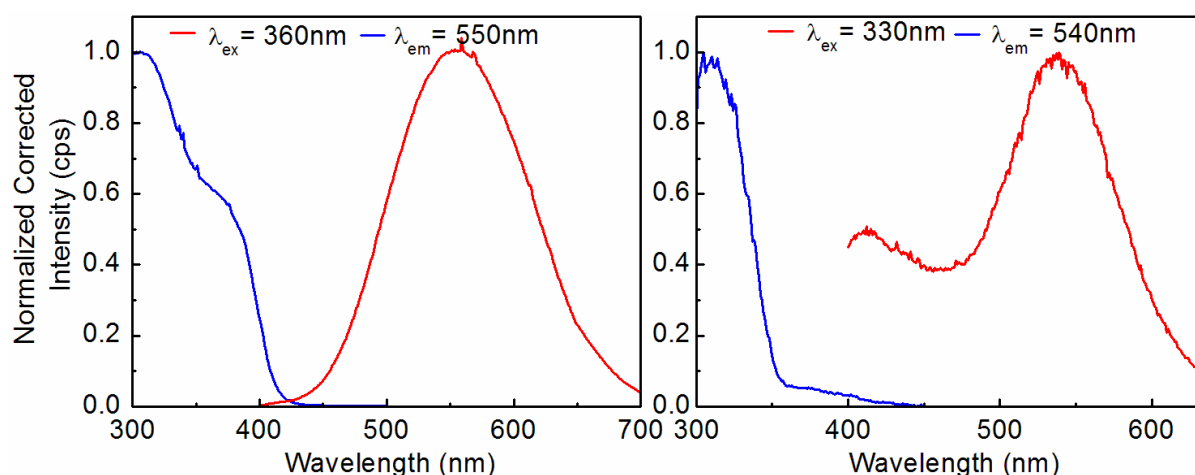


Figure I.11. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) du polymère **M-4** mesurés à l'état solide.

Les durées de vie à température ambiante sont de 4.97 ± 0.10 et $4.66 \pm 0.04 \text{ }\mu\text{s}$ à 425 et 560 nm, respectivement. A 77 K, ces durées de vie passent à 4.99 ± 0.07 et $11.55 \pm 0.25 \text{ }\mu\text{s}$

à 410 et 560 nm, respectivement. Une fois encore l'échelle de temps correspond à des phénomènes de phosphorescence. Notons que le faible impact de la température sur la luminescence se retrouve ici. Le temps de vie de la bande HE est pratiquement le même et celui de la bande BE a doublé en passant de 298K à 77K ce qui concorde avec un léger raccourcissement des distances Cu $\cdots$ Cu.

I.3. Coordination de MeSPr sur CuI.

I.3.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

Afin d'étudier l'impact de la longueur des chaînes alkyles du ligand RSR sur le réseau, CuI a été dissous dans du sulfure de méthyle de propyle pur, puis la mixture a été recouverte d'une couche d'heptane. Des cristaux luminescents ont été obtenus avec un rendement de 71%. L'analyse aux rayons X montre la formation d'un polymère 1D [(MeSPr)₃{Cu₄(μ_3 -I)₄}]_n (**M-5**) (Figure I.13) dont les rubans 1D à 115 K suivent l'axe *b* dans le groupe d'espace monoclinique *P*2₁/*c*. Une étude de diffraction à 5 températures différentes a été réalisée par le PR M. M. Kubicki afin de constater si un changement de paramètre cristalllographique (système ou groupe d'espace) s'opérait et voir l'évolution des distances moyennes Cu $\cdots$ Cu et des volumes de tétraèdres formés par les atomes de cuivre et d'iode (Tableau I.1).

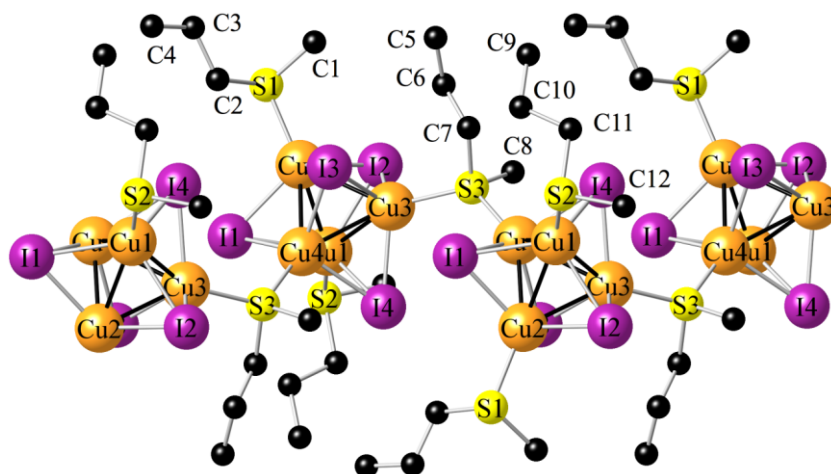


Figure I.12. Vue du ruban 1D ponté par MeSPr de **M-5** le long de l'axe *b* à 115 K. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons [Å] et d'angles [°]: Cu1-Cu3 2.671(1), Cu1-Cu4 2.676(1), Cu1-Cu2 2.695(1), Cu2-Cu4 2.712 (1), Cu2-Cu3 2.794 (1), Cu3-Cu4 2.671(1), Cu1-S3 2.307(1), Cu1-I3 2.633(1), Cu1-I1 2.638(1), Cu1-I4 2.701(1), Cu2-S3#1 2.320(1), S3-Cu2#2 2.320(1), Cu3-S2 2.306(1), Cu4-S1 2.299(1), Cu2-I4 2.649(1), Cu2-I2 2.666(1), Cu2-I3 2.670 (1), Cu3-I2 2.682(1), Cu3-I1 2.702(1), Cu3-I4 2.727(1), Cu4-I1 2.657 (1), Cu4-I2 2.696(1), Cu4-I3 2.726(1), Cu4-Cu1-Cu2 60.658(15), Cu1-Cu2-Cu3 58.188(14), Cu1-Cu3-Cu4 60.114(16), Cu3-Cu4-Cu2 62.531(15), S3-Cu1-I1 103.37(2), S3#1-Cu2-I4 107.09(2), S2-Cu3-I2 107.80(3), S1-Cu4-I1 110.72(3), Cu1-I1-Cu4 60.700(13), Cu2-I2-Cu3 62.990(13), Cu1-I3-Cu2 61.088(13), Cu2-I4-Cu1 60.499(12). Transformations de symétrie utilisées pour produire des atomes équivalents: #1 -x-1,y-1/2,-z-3/2 ; #2 -x-1,y+1/2,-z-3/2 .

Via des mesures des distances Cu $\cdots$ Cu par DRX, on peut constater que les valeurs décroissent avec la température tout comme le tétraèdre formé par les 4 Cu. En revanche, le tétraèdre formé par les 4 I voit son volume augmenter lorsque la température diminue.

Tableau I.1. Distances Cu $\cdots$ Cu (Å) et volumes de tétraèdres (Å³) dans le polymère **M-5** mesurés à 5 températures différentes.

Cu $\cdots$ Cu	115 K	155 K	195 K	235 K	275 K
Cu1 $\cdots$ Cu2	2.671(1)	2.676(1)	2.686(1)	2.698(1)	2.713(1)
Cu1 $\cdots$ Cu4	2.671(1)	2.676(1)	2.684 (1)	2.689(1)	2.697(1)
Cu3 $\cdots$ Cu4	2.695 (1)	2.704(1)	2.714(1)	2.722(1)	2.735(1)
Cu2 $\cdots$ Cu4	2.676(1)	2.678(1)	2.684(1)	2.691(1)	2.700(1)
Cu1 $\cdots$ Cu3	2.794(1)	2.806(1)	2.819(1)	2.831(1)	2.840(1)
Cu2 $\cdots$ Cu3	2.712(1)	2.720(1)	2.730(1)	2.740(1)	2.753(1)
d _{Moyenne}	2.703	2.710	2.720	2.728	2.748
V(Cu ₄)	2.324	2.342	2.367	2.389	2.419
V(I ₄)	10.394	10.373	10.377	10.358	10.333

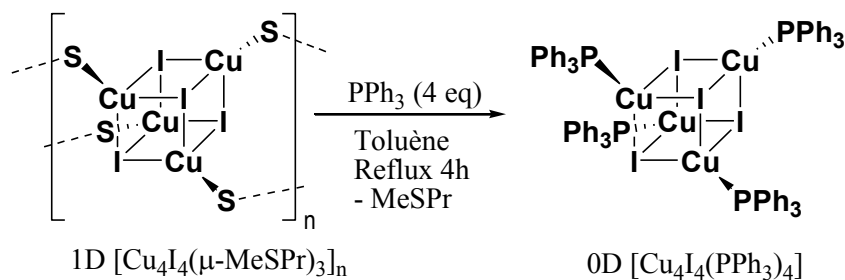
Malgré les similitudes structurales avec **M-2** et **M-4** (polymères 1D à motifs cubane) où à chaque fois la seconde chaîne aliphatique portée par le soufre est prolongée d'un carbone (MeSMe puis MeSEt), la comparaison avec les distances moyennes Cu $\cdots$ Cu à 115 K de **M-2** (2.688 Å), [Cu₄I₄(SEt₂)₂(μ -SEt₂)_n] (2.756 Å) et **M-4** (2.722 Å) avec **M-5** (2.703 Å) ne permet pas d'afficher clairement une tendance reliant l'allongement de la seconde chaîne aliphatique avec la distance moyenne Cu $\cdots$ Cu ou avec les maximum d'émission.

La stabilité thermique de **M-5** a été investiguée (voir la Figure AI.1 de l'annexe) puis comparée à **M-4**. Le spectre ATG montre trois plateaux dont les deux premiers sont compris entre 50 et 300°C ce qui suggère la perte des ligands (-24 % ; th : -26.21%). Le troisième est compris entre 300 et 800°C et correspond au désassemblage du motif cubane par la perte du ligand iodure (-75 % ; th : -49.17 %). La comparaison des dérivés des traces ATG de **M-4** vs **M-5** conduit à la conclusion que l'effet stérique du ligand (MeSEt vs MeSpr) affecte la stabilité thermique du cluster. En effet, le polymère **M-4** possède un troisième plateau plus stable d'environ 60°C par rapport à celui de **M-5** malgré des paramètres structuraux très proches (polymère 1D).

A partir de **M-5**, nous avons voulu savoir si l'incursion d'un ligand triphénylphosphine était possible et le cas échéant si cela influait sur les propriétés photophysiques. En effet les adduits à base de CuI à ligands phosphorés ont, comme nous l'avons montré dans l'Introduction générale, des propriétés de luminescence²⁶. Nous avons

²⁶ Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6302-6304.

donc réalisé la synthèse présentée Schéma I.4 et des cristaux blancs ont été obtenus. Ces cristaux étaient luminescents sous la lampe UV-Vis.



M-5

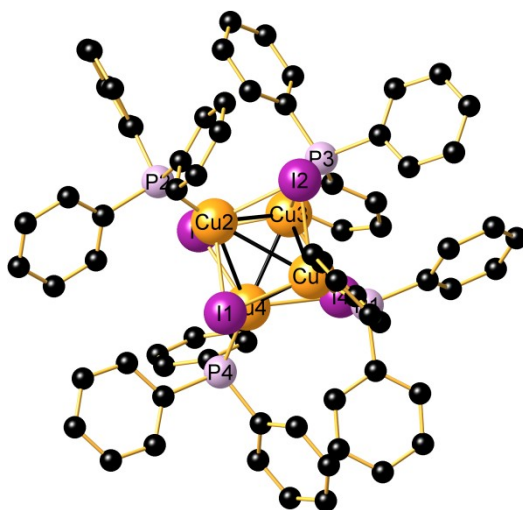
Schéma I.4. Synthèse du cluster 0D $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$.

Figure I.13. Vue cristallographique de $Cu_4I_4(PPh_3)_4$ à 173 K. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons [Å] : I1-Cu1 2.677(1), I1-Cu2 2.701(1), I1-Cu4 2.652(1), I2-Cu1 2.678(1), I2-Cu2 2.682(1), I2-Cu3 2.637(1), I3-Cu2 2.689(1), I3-Cu3 2.644(1), I3-Cu4 2.677(1), I4-Cu1 2.671(1), I4-Cu3 2.701(1), I4-Cu4 2.658(1), Cu1-Cu3 2.818(1), Cu1-Cu4 2.759(1), Cu1-P1 2.246(1), Cu2-Cu3 2.810(1), Cu2-Cu4 3.023(1), Cu2-P2 2.248(2), Cu3-Cu4 2.820(1), Cu3-P3 2.247(1), Cu4-P4 2.242(1).

Malheureusement, l'étude DRX n'a pas révélé l'incorporation d'un ligand PPh_3 mais la formation d'un cluster discret $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ déjà décrit dans la littérature²⁶ appartenant au système monoclinique et au groupe d'espace $P2_1/n$.²⁷ Ce cluster montre une distance moyenne $Cu \cdots Cu$ de 2.846 Å à 173 K ce qui, même en considérant la température des mesures DRX, est plus grande que pour la distance moyenne $Cu \cdots Cu$ de **M-5** (2.710 Å à 155 K et 2.720 Å à 195 K). Remarquons aussi que la distance moyenne Cu-P (2.246 Å) est globalement plus courte que les distances moyennes Cu-S rencontrées pour les adduits formés

²⁷ Crystal Data for $Cu_4I_4(PPh_3)_4$: $C_{72}Cu_4I_4P_4H_{60}$ ($M=1810.84$ g/mol): monoclinic, space group $P2_1/n$ (no. 14), $a = 13.3892(6)$ Å, $b = 26.4267(11)$ Å, $c = 19.365(2)$ Å, $\beta = 99.247(7)^\circ$, $V = 6762.8(8)$ Å³, $Z = 4$, $T = 173.15$ K, $\mu(MoK\alpha) = 3.203$ mm⁻¹, $D_{calc} = 1.779$ g/cm³, 20668 reflections measured ($4.62^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$), 10173 unique ($R_{int} = 0.0444$, $R_{sigma} = 0.0694$) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0385 ($>2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.0652 (all data).

à partir de monothioéthers (distances comprises entre 2.300 et 2.400 Å à 115 K). Cette expérience montre que le Cu(I) a une plus forte affinité pour PPh₃ que pour MeSpr.

I.3.b. Propriétés photophysiques.

A 298 K, il n'est pas à exclure que l'intensité de la luminescence de basse énergie détectée à ~545 nm supplante totalement celle de haute énergie. La double émission caractéristique de structures cubanes fermés est facilement observée pour **M-5** à 77 K et les bandes sont centrées à 415 nm et ~540 nm.

Tableau I.2. Maximum d'émission mesurée à l'état solide à 298 K et 77 K et distance moyenne Cu...Cu à 115K.

		$\lambda_{\text{max}_{298\text{K}}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{max}_{77\text{K}}} \text{ (nm)}$	$D_{\text{Cu}\cdots\text{Cu moy}} \text{ à } 115\text{K} \text{ (Å)}$
M-2	2D [(Me ₂ S) ₃ {Cu ₄ (μ-I) ₄ }] _n	545	550	2.688
M-4	1D [(MeSEt) ₃ {Cu ₄ (μ ₃ -I) ₄ }] _n	550	540	2.722
-	[Cu ₄ I ₄ (SEt ₂) ₂ (μ-SEt ₂)] _n	560	565	2.756
M-5	[(MeSpr) ₃ {Cu ₄ (μ ₃ -I) ₄ }] _n	545	540	2.703

Ces émissions sont centrées sur le cluster (*CC) pour les bandes BE et issues du transfert de charge triplet de l'ensemble métal/halogénure vers le ligand (MX/LCT) pour les bandes HE.^{28,29} La bande d'émission BE a une *fwhm* de ~ 3332 cm⁻¹ à 298 K et seulement de ~ 2305 cm⁻¹ à 77 K. Ce phénomène s'explique là encore par la diminution de la population thermique des états excités à basse température.

Les durées de vie de **M-5** sont de 3.53 ± 0.41 et 6.74 ± 0.25 μs à 400 et 560 nm, respectivement à 298K. A 77K, ces durées de vie passent à 5.37 ± 0.08 et 8.49 ± 0.09 μs à 415 et 540 nm, respectivement. Les grands déplacements de Stokes (distance entre maxima d'absorption et maxima d'émission) de 7200 et 12700 cm⁻¹, indiquent la présence de phosphorescence.

²⁸ (a) Lai, D. C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2594-2596. (b) Perruchas, S.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10967-10969. (c) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Khalal, S.; Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10682-10692. (d) Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 531-539. (e) Roppolo, I.; Celasco, E.; Fargues, A.; Garcia, A.; Revaux, A.; Dantelle, G.; Maroun, F.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Sangermano, M.; Perruchas, S. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 19106-19113. (f) Perruchas, S.; Desboeufs, N.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 794-798. (g) Lapprand, A.; Dutartre, M.; Khiri, N.; Levert, E.; Fortin, D.; Rousselin, Y.; Soldera, A.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7958-7967.

²⁹ Hu, S.; Yu, F.-Y.; Yan, Y.; Hao, Z.-F.; Yu, L.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 622-625.

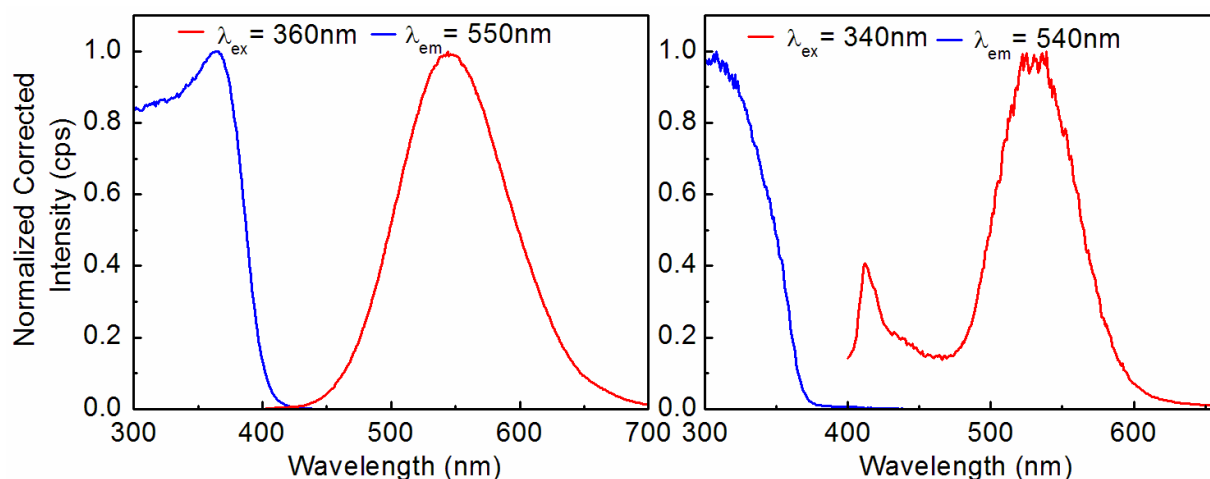


Figure I.14. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) du polymère **M-5** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

I.4. Coordination de EtSPr sur CuI.

I.4.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

Un changement structurel surprenant s'est produit lorsque les longueurs de chaîne du ligand Et-S-R ont été étendues à R= *n*-propyle. Après dissolution de CuI dans du sulfure d'éthyle de propyle pur et l'ajout du *n*-heptane en vue d'une cristallisation, des cristaux incolores ont été isolés pour un rendement de 73% à 5°C. Étonnamment, l'analyse élémentaire a montré un rapport métal-ligand 1:1 et l'analyse par DRX réalisée à 115 K a révélé qu'à la place du polymère composé de SBUs Cu₄I₄, on forme le cluster discret [(EtSPr)₄{Cu₄(μ₃-I)₄}] (**M-6A**). Le groupe a une double symétrie cristallographique sur l'axe à 0, y, 1/4. L'un des deux ligands thioéthers indépendants I et II (sur la base d'atome S2) a un taux d'occupation de site de 0,70 pour le ligand I et 0,30 pour le ligand II. La Figure I.15 montre que le noyau du cluster est constitué de 4 atomes de cuivre reliés entre eux avec des distances Cu...Cu allant de 2,682(1) à 2,829(2) Å soit une moyenne de 2,728 Å. Cette valeur est comparable avec celles d'autres cubanes tétranucléaires fermés dans les réseaux polymériques assemblés par des dithioéthers (voir chapitre suivant) ou des éthers macrocycliques de thiacouronne³⁰.

³⁰ Knorr, M.; Guyon, F. *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers*, Ed Wiley, **2010**, 10, 89-158.

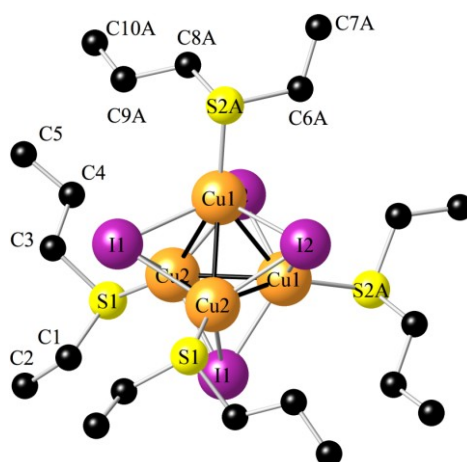


Figure I.15. Structure moléculaire du cluster $[(\text{EtSPr})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ (**M-6**) à 115 K. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Seul le ligand A est montré. de longueurs de liaisons [Å]: Cu1-Cu1#1 2.726(2), Cu1-Cu2 2.725(1), Cu1-Cu2#1 2.682(1), Cu2-Cu2#1 2.829(2), Cu1-S2A 2.310(4), Cu1-S2B 2.364(9) (pas montré), Cu2-S1 2.308(3), Cu1-I1 2.683(1), Cu1-I3 2.683(1), Cu1-I3#4 2.700 (1), Cu2-I1 2.674(1), Cu2-I1#4 2.687(1), Cu2-I2#1 2.657(1). Transformations de symétrie utilisées pour produire des atomes équivalents: #1 -x, y, -z+1/2.

Comme dans les polymères **M-4** et **M-5**, chaque face Cu_3 est coiffée par un ligand $\mu_3\text{-I}$ avec une distance Cu-I variant de 2,657(1) à 2,700(1) Å. Chaque atome de cuivre est lié par un ligand d'un thioéther terminal. Le volume du tétraèdre Cu_4 de **M-6** (2,386 Å³) est plus grand que celui dans **M-5** (2,324 Å³), tandis que le volume du tétraèdre I_4 de **M-6** (10,367 Å³) est plus petit que celui de **M-5** (10,394 Å³). Une telle corrélation inversée des volumes des tétraèdres Cu_4 vs I_4 constitue une tendance générale au sein de la famille de structures Cu_4I_4 cubanes fermés.

Bien que le motif discret $[\text{L}_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ est assez commun pour $\text{L} = \text{PR}_3$, AsR_3 , Py , et NR_3 , nous ne connaissions qu'un seul autre exemple de cluster utilisant un ligand acyclique $[(\text{R}_2\text{S})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$. Ce dernier de composition $[(\text{DodSMe})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ ($\text{Dod} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) a été obtenu avec le sel de iodocuprate $[\text{DodMe}_2\text{S}][(\text{DodSMe})_3(\text{Cu}_3\text{I}_4)]$ par un traitement de CuI avec le sel d'iodure de dodécyltriméthylsulfonium $[\text{DodMe}_2\text{S}]\text{I}$.³¹ Dans une unité du cluster $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{S}_4$ ($d_{\text{moyenne}}(\text{Cu}\cdots\text{Cu}) = 2.741$ Å à 299 K), les interactions intermoléculaires entre les longs substituants $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ donnent lieu à une organisation laminaire de l'interpénétration des chaînes dodécyle.

³¹ Paulsson, H.; Berggrund, M.; Fischer, A.; Kloo, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 413-416.

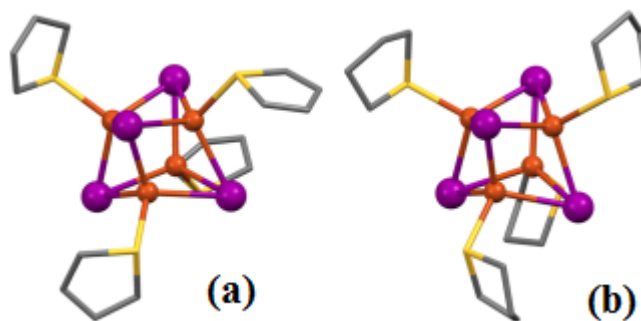


Figure I.16. Structure cristallographique des $[(\text{CuI})_4(\text{THT})_4]$ sous la forme a et b ($d_{\text{Cu}\dots\text{Cu}}$ (forme a) : 2.673(2)-2.761(2) et 2.669(2)-2.837(3) Å ; $d_{\text{Cu}\dots\text{Cu}}$ (forme b) : 2.639(3)-2.768(3) Å). (Extrait de la publication³²)

Très récemment, *Pike et coll.* rapportait un système basé sur l'iodure de cuivre(I) et le ligand cyclique tétrahydrothiophène (THT)³² et où il présentait deux formes d'un cluster moléculaire $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{THT})_4$ (le passage d'une forme à l'autre étant possible). Chaque forme (a et b) possède des propriétés de luminescence qui lui est propre (à 298 K, λ_{max} forme a= 590 nm, λ_{max} forme b= 541 nm). *Pike* rapproche le comportement photophysique de son cluster polymorphe $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{THT})_4$ à celui observé par le cluster polymorphe $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ de *Ventura*³³. Ce type de système a donc la particularité de présenter de nombreuses phases dépendantes des conditions expérimentales et notamment de la température avec pour chacune des propriétés structurales et photophysiques associées.

La stabilité thermique de **M-6** a été investiguée (voir la Figure AI.1 de l'annexe) puis comparée à **M-7** car il possède comme lui la propriété de pouvoir fondre. Le spectre ATG montre à la différence de **M-2**, **M-4** et **M-5** deux plateaux dont le premier est compris entre 50 et 300°C ce qui suggère la perte des ligands (-33.90 % ; th : -35.37 %). Le troisième est compris entre 300 à 800°C et correspond à la désintégration du motif cubane par la perte des ligands iodures (-38.46 % ; th : 43.07%). Le résidu au-delà de 800°C est attribuable au résidu de cuivre (27.64 % ; th : 21.56 %). La comparaison des dérivés des traces ATG de **M-6** et de **M-7** conduit à la conclusion que l'effet stérique du ligand (PrSEt vs SPr_2) affecte peu la stabilité thermique du cluster. En effet, **M-6** et **M-7** ont une température à 5 % de perte de masse presque identique (respectivement 120°C et 121°C) et des points d'inflexion visibles dans les graphes de 1^{ière} dérivées ATG proches (145°C et 602°C pour **M-6** et 142°C et 622°C pour **M-7**).

³² Kylie, M. H.; Wang, C.; Pikes R. D. *Cryst. Growth. Des.*, **2014**, *14*, 1449-1458.

³³ Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 531- 539.

I.4.b. Propriétés photophysiques.

Le produit cristallin fortement luminescent **M-6A** est stable à l'air, mais commence à ramollir au-dessus de 25 °C et il est totalement fondu à 35-36 °C pour donner un liquide jaunâtre **M-6B**. A l'état liquide, la luminescence a presque disparu sous lumière UV à 366 nm mais réapparaît lorsque l'échantillon est à nouveau lentement refroidi (solidification de l'échantillon). Cette réversibilité de la luminescence indique que le cluster n'a pas été dissocié suite à la fusion et au refroidissement mais se transforme en une autre structure indéterminée d'où la notation **M-6B**. Le ligand ayant une pression de vapeur saturante de 2.45 KPa, on peut être certain que son évaporation n'est pas mise en cause dans cette transformation.

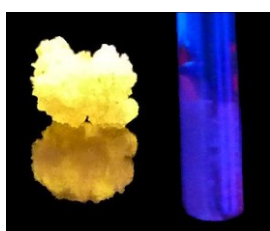


Figure I.17. Photographie de **M-6A** (gauche) et **M-6B** (droite) sous lampe UV-366 nm.

Nous avons réalisé des spectres d'émission et d'excitation sur **M-6A** à 298 K puis nous l'avons fait fondre (à l'aide de la chaleur douce d'un sèche-cheveux placé à 25-30 cm de l'échantillon) afin de la transformer en **M-6B**. Puis l'échantillon a été remis au réfrigérateur pendant 5h et de nouveaux spectres ont été mesurés. L'ensemble des spectres est montré ci-après.

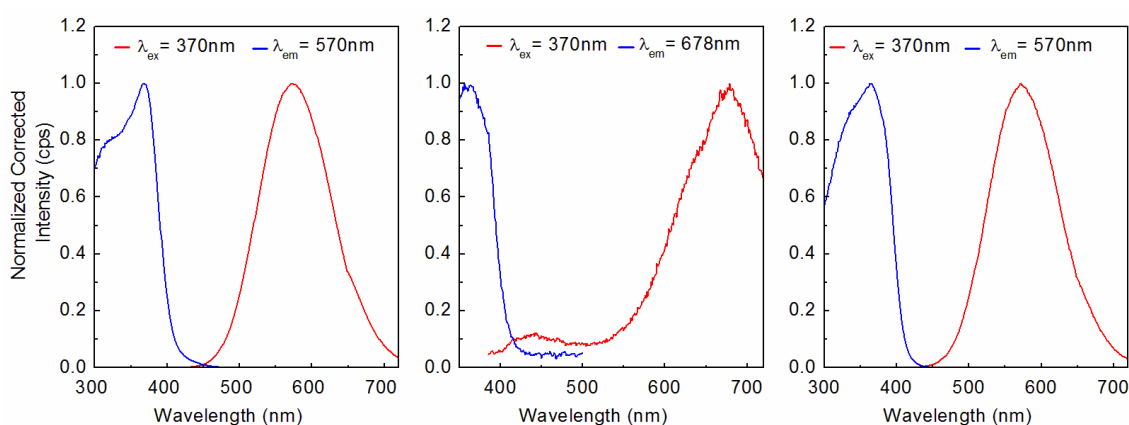


Figure I.18. Spectres de luminescence des cristaux de **M-6A** à température ambiante (gauche et droite après un passage de 5 h au réfrigérateur) et du fondu **M-6B** (milieu).

Le fort déplacement vers le rouge de la bande BE observé entre le spectre de gauche et le spectre central s'explique par le fait qu'il s'agit de deux niveaux d'énergie émetteurs différents, ce qui correspond à un changement structural (cluster cubane pour **M-6A** vers autre chose pour **M-6B**). L'émission de ce composé est alors totalement dépendante de la

température qui va déterminer sa structure. Une perte d'intensité lumineuse de 60% sur le spectre de droite est observée, ce qui pourrait provenir d'un temps de 5h au réfrigérateur insuffisant pour retrouver 100% d'état cristallin **M-6A**.

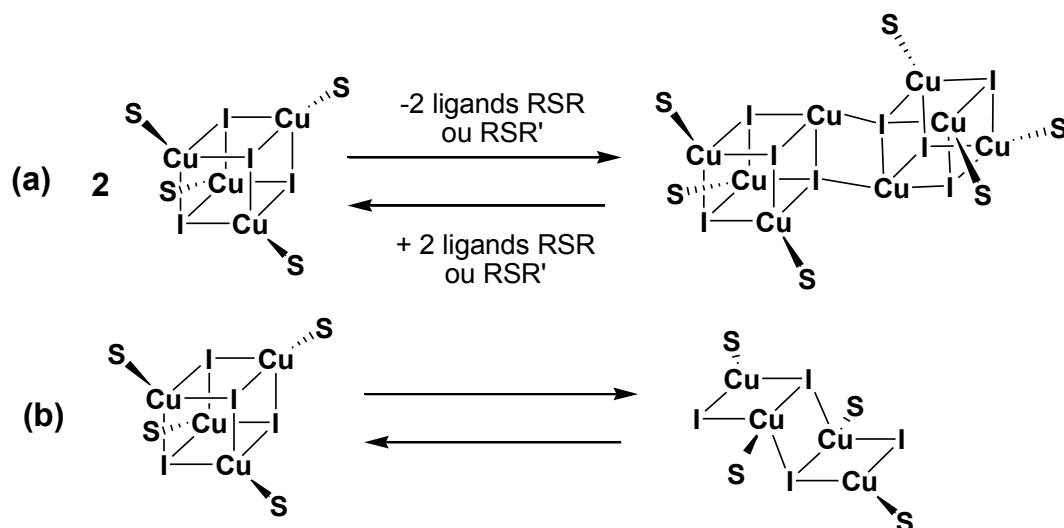


Schéma I.5. Transformation hypothétique (a) d'un motif cubane A Cu_4I_4 vers un motif B Cu_8I_8 ou (b) d'un motif cubane A Cu_4I_4 vers un motif *step-cubane* B Cu_4I_4 .

Dans les travaux de *Pike* sur des systèmes structurellement dépendant de la température de synthèse et de la stœchiométrie du ligand, le composé polymorphe $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{THT})_4$ a été mis en avant. En effet une première phase plus stable à température ambiante présente une émission jaune à 541 nm puis se transforme en une autre phase vers 35°C possédant une émission orange à 590 nm. Cette transformation s'accompagne d'un changement de système cristallin (triclinique vs. monoclinique). Ainsi notre composé **M-6B** pourrait être issu d'une réorganisation menant à un motif octanucléaire Cu_8I_8 tel qu'on peut le voir sur le Schéma I.5 (ce type de motif a récemment été mis en évidence dans notre laboratoire). Il pourrait aussi provenir d'un simple réarrangement en motif *stepped-cubane* comme déjà observé pour le cluster polymorphe $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ de *Ventura*³³ et dans les récents travaux de *Kim*³⁴ autour de la transformation réversible entre des clusters Cu_4I_4 cubane et *stairstep-cubane* basé sur le ligand asymétrique 2-(*tert*-butyl-thio)-N-(pyridin-3-yl)acétamide en utilisant la chaleur ou les vapeurs de solvants.

³⁴ Cho, S.; Jeon, Y.; Lee, S.; Kim, J.; Kim, T. H. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1439- 1443.

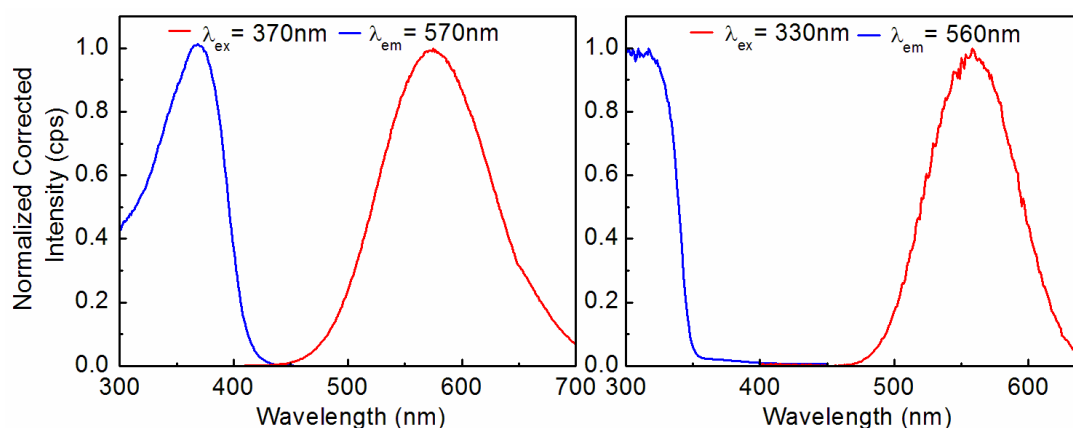


Figure I.19. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **M-6A** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

Ces hypothèses structurales sont aussi valables pour l'adduit 0D **M-7** qui présente aussi un aspect fondu vers 30°C (totalement fondu à 36°C). Le composé **M-6A** possède, à température ambiante, une large bande BE d'émission à 570 nm ($fwhm$ 3365 cm^{-1}). Un déplacement vers le bleu de la bande BE (de 570 nm à 560 nm) lors du passage à 77 K est noté. A basse température, la $fwhm$ de la bande BE à 560 nm est de 2513 cm^{-1} . La $fwhm$ moindre à basse température signifie que l'enveloppe de l'émission de la bande BE contient, à 298 K des *hot bands*. Lors du passage à 77 K, l'ensemble des transitions entre des niveaux vibrationnels de l'état excité et de l'état fondamental est décalé vers les hautes énergies (vers le bleu).

Les temps de vie ont été mesurés sur l'échantillon **M-6A** mais on ne peut être certain de l'absence d'un pourcentage de **M-6B** lors des mesures. Il en sera de même pour **M-7A** avec **M-7B**. Les temps de vie seront donc nommés **M-6** et **M-7**. Les temps de vie de **M-6** sont plus courts que ceux relevés par Pike pour $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{THT})_4$ (forme a) dont l'émission est la même que notre composé à 298 K ($\tau_A = 19.1$ μs). La nature du ligand est sans doute à l'origine de ce phénomène ou du moins son interaction avec le cluster, la bande BE étant attribuable aux transitions *CC. Notons aussi que contre toutes attentes, les temps de vie mesurés sont plus longs à température ambiante qu'à basse température.

Tableau I.3. Temps de vie de **M-6** et **M-7** à 298K et 77K.

	298K		77K	
Comp.	$\lambda_{em}(\text{nm})$	$\tau_e(\mu\text{s})$	$\lambda_{em}(\text{nm})$	$\tau_e(\mu\text{s})$
$\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{THT})_4$ (A)	590	19.1	583	15.0
M-6	590	2.57 ± 0.01 (43%)	590	1.93 ± 0.01 (16%)
	—	5.17 ± 0.01 (27%)	—	2.08 ± 0.01 (84%)
M-7	600	3.57 ± 0.01 (85%)	600	1.02 ± 0.01 (95%)
	—	12.75 ± 0.01 (15%)	—	3.51 ± 0.01 (5%)

I.5. Coordination de SPr_2 sur CuI .

I.5.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

Dans leur article, *San Filippo* et *Potenza* ont également décrit brièvement dans la partie expérimentale une réaction à grande échelle par dissolution de 0,23 mole de CuI dans 0,46 mole de SPr_2 pur. Ils ont isolé un liquide jaune-orange, dont l'analyse élémentaire indique un rapport de 1:2 cuivre : ligand suggérant la composition $[(\text{Pr}_2\text{S})_2(\text{CuI})]$. En raison de ce résultat, cette réaction a été revisitée en utilisant une procédure expérimentale quelque peu modifiée. Tout d'abord, CuI est dissous dans un excès de SPr_2 puis ce mélange homogène est stratifié avec du *n*-hexane. Après un stockage à 5°C, de grandes quantités de cristaux incolores se sont formés sur la paroi de la phase de *n*-hexane après seulement un jour. Cependant, l'isolement de ce produit est entravé au cours de l'élimination du solvant par des températures supérieures à 20°C. En effet, les cristaux commencent alors à fondre et la formation d'un liquide visqueux est observée ($T_{\text{fus}} = 36^\circ\text{C}$). Après plusieurs tentatives, des monocristaux de qualité suffisante pour analyse aux rayons X ont été extraits d'un échantillon refroidi et soumis à une étude de diffraction des rayons X à 115, 155, 195 et 235 K. La résolution de la structure à 115 K (Figure I.20) a révélé un cluster moléculaire discret de composition $[(\text{Pr}_2\text{S})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ (**M-7**), dont la structure globale est assez similaire à celle de $[(\text{EtSPr})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ (**M-6**).

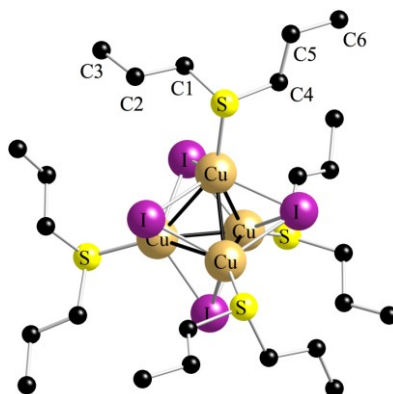


Figure I.20. Structure moléculaire de $[(\text{Pr}_2\text{S})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ (**M-7**) à 115K. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Les longueurs des liaisons [Å] sélectionnés: $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1\#1}$ 2.630(1), $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1\#2}$ 2.904 (1), $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1\#3}$ 2.950(1), Cu1-S1 2.315(2), Cu1-I1 2.669(1), $\text{Cu1-I1\#1}$ 2.676(1), $\text{Cu1-I1\#2}$ 2.693(1). Transformations de symétrie utilisées pour produire des atomes équivalents: #1 -x, y, -z+1/2; #2 -x, -y+1/2, z; #3 x, -y+1/2, -z+1/2

La molécule se trouve à l'intersection des trois axes C_2 dans le groupe d'espace orthorhombique $Ccca$ et a la symétrie cristallographique locale $D_2\text{-}222$. Par conséquent, il y a un atome Cu, un atome I et un atome S dans l'unité asymétrique. A l'intérieur des clusters

tétranucléaires dissymétriques, les distances Cu...Cu varient de 2,630(1) à 2,950(1) Å avec une moyenne à 2.828 Å. La variation dans les distances Cu...Cu est donc moins importante que pour le composé Cu₄I₄(THT)₄ (a) de *Pike* ($d_{\text{Cu}\dots\text{Cu}}$: 2.669(2)-2.837(3) Å).

L'étude cristallographique à température variable a révélé une variation inattendue et curieuse pour les distances Cu...Cu (voir Tableau I.4) ainsi que pour les volumes à l'intérieur des tétraèdres Cu₄ et I₄. Pour **M-5**, on observait une augmentation assez linéaire des volumes Cu₄. La situation change radicalement pour **M-7** où l'évolution des paramètres métriques ne suit pas les variations monotones habituelles ni pour les distances Cu...Cu, ni pour le volume Cu₄ (Figure I.21).

Tableau I.4. Distances Cu...Cu (Å) de **M-7** à quatre températures différentes.

Cu...Cu	115 K	155 K	195 K	235 K
Cu1...Cu1#1	2.630(1)	2.639(1)	2.655(1)	2.675(2)
Cu1...Cu1#2	2.950(1)	2.953(1)	2.929(1)	2.858(2)
Cu1...Cu1#3	2.904(1)	2.908(1)	2.896(1)	2.855(2)
Moyenne	2.828	2.833	2.827	2.796

#1: -x, y, -z+1/2; #2: x, -y+1/2, -z+1/2; #3: -x, -y+1/2, z

Les tendances de l'évolution globale (entre les mesures à 115 et à 235 K) entre les volumes des tétraèdres sont également inversées avec une diminution de 2,0% de V(Cu₄) et une augmentation de 3,5% de V(I₄). Ce phénomène n'est pas dû à une transition de phase d'un groupe d'espace vers un autre et les ensembles de positions en équivalents restent les mêmes. Cette observation peut être associée au point de fusion assez faible de **M-7**, un facteur a déjà été mentionné ci-dessus.

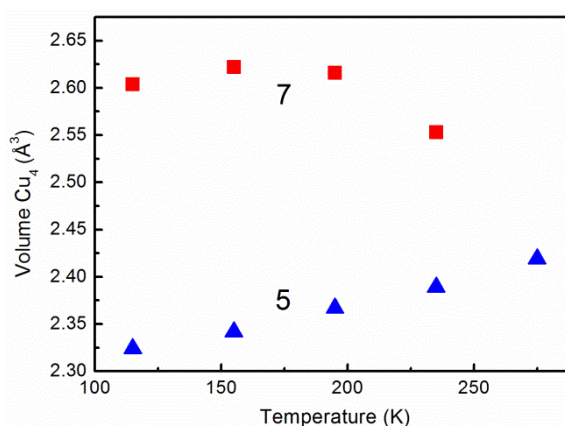


Figure I.21. Dépendance de la température des volumes des tétraèdres Cu₄ de **M-5** et **M-7**.

La stabilité thermique de **M-7** a été investiguée (voir la Figure AI.1 de l'annexe). Le spectre ATG montre deux plateaux. Le premier se situe entre 50 et 300°C (perte des ligands Pr₂S : -33.31 % ; th : -38.30 %) et le second compris entre 300 et 800°C (perte des ligands

iodures : -64.41 % ; th : -41.11 %). Le résidu au-delà de 800°C est susceptible de correspondre au résidu de cuivre. Par comparaison du composé 0D **M-7** avec le polymère 2D **M-2**, on constate que malgré le changement de dimension, les traces ATG restent proches. La voie de décomposition est donc susceptible d'être similaire.

I.5.b. Propriétés photophysiques.

Nous avons voulu savoir, en raison de la forte similitude structurale et comportementale vis-à-vis de la température avec **M-6**, si **M-7** se distinguait aussi sous deux formes **A** et **B**. En effet sous sa forme cristalline, **M-7A** est très luminescent sous lampe UV contrairement à la forme fondue **M-7B**. A l'état fondu, la luminescence quoi que plus marquée que pour **M-6B** est beaucoup moins intense et toujours décalée vers le rouge.

Figure I.22. Photographie de **M-7A** (gauche) et **M-7B** (droite) sous lampe UV-366 nm.



Nous avons étudié les spectres de luminescences de **M-7** vis-à-vis de la température. Comme pour **M-6**, une mesure des spectres d'émission et d'excitation de cristaux de **M-7A** à 298 K a été réalisée. Puis à l'aide de la chaleur douce d'un sèche-cheveux placé à 25-30 cm de l'échantillon, ces cristaux ont été fondus (**M-7B**) et des spectres ont été mesurés à nouveau. Enfin l'échantillon a été placé au réfrigérateur pendant 5h et laissé revenir à température ambiante avant la prise de nouveaux spectres. L'ensemble des spectres est montré ci-après.

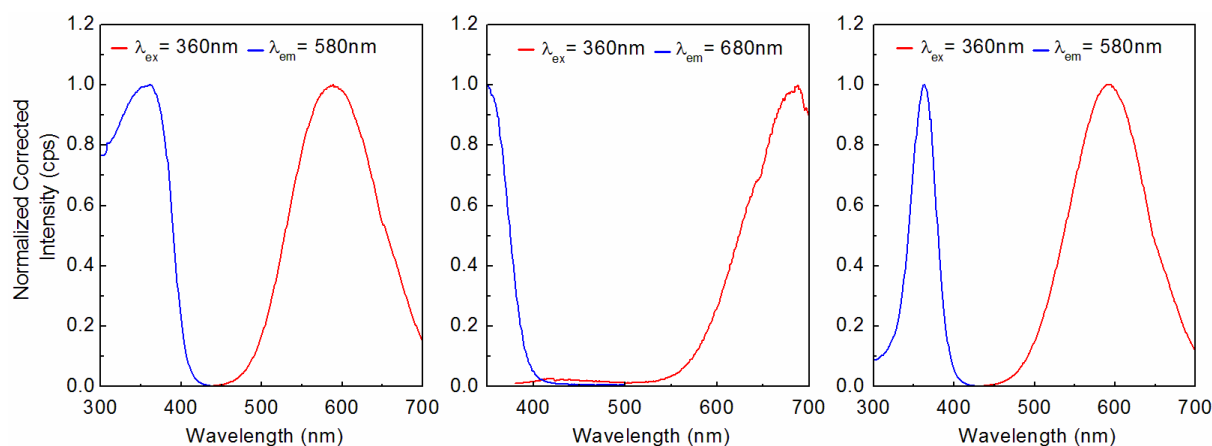


Figure I.23. Spectres de luminescence des cristaux de **M-6A** à température ambiante (gauche et droite après un passage de 5 h au réfrigérateur) et du fondu **M-7B** (milieu).

A 298 K, l'émission des cristaux de **M-7A** présente une bande dont le maximum se situe à 580 nm. Lorsque le composé est à l'état fondu, l'émission a presque disparu sous lumière UV-vis 366 nm mais réapparaît lorsque l'échantillon est à nouveau lentement refroidi (solidification de l'échantillon). Cette réversibilité de la luminescence indique que le cluster n'a pas été dissocié suite à la fusion et au refroidissement mais se transforme en une autre structure indéterminée d'où la notation **M-7B**. Le ligand SPr_2 ayant une pression de vapeur saturante de 2.45 KPa, on peut être certain que son évaporation n'est pas mise en cause dans cette transformation. Le fort déplacement vers le rouge de la bande BE observé entre le spectre de gauche et le spectre centrale s'explique par le fait qu'il s'agit de deux niveaux d'énergie émetteurs différents, ce qui correspond à un changement structural (cluster cubane pour **M-7A** vers autre chose pour **M-7B**). L'émission de ce composé est alors totalement dépendante de la température qui va déterminer sa structure comme pour **M-6**. Une perte d'intensité lumineuse 75% est observée ce qui pourrait provenir d'un temps insuffisant au frigo, 5h n'étant pas assez pour retrouver 100 % d'état cristallin. Le temps étant le même que pour **M-6**, on peut en conclure que le réarrangement interne de **M-7** a une cinétique plus lente.

Une étude des propriétés de luminescence de **M-7** en fonction de la température a été menée car le composé est totalement fondu à 36°C mais est susceptible de s'altérer avant cette température. Des spectres d'émission de 0 à 30 °C ont été mesurés à une excitation à 360 nm avec un pas de 5°C. Les spectres sont visibles ci-après. De 0 à 10 °C, l'intensité de la bande BE centrée sur 570 nm diminue lorsque la température augmente. Ces spectres sont identiques à ceux mesurés pour **M-7A** dans l'expérience précédente. A 10 °C, l'intensité est telle que l'on peut distinguer un léger épaulement vers 650 nm. A partir de 15 °C, la bande à 570 nm n'est plus visible, les états peuplés se situent au-delà de 600 nm et l'intensité de ces bandes croît avec la température. Les spectres ont alors une allure similaire à celui de **M-7B** (bande de faible intensité vers 420 nm et large bande au-delà de 620 nm). Ainsi la température où le changement de majorité dans la population des états excités de **M-7A** vers **M-7B** se situe entre 10 et 15 °C.

A 298K, **M-7A** présente une large bande BE d'émission vers 580 nm dont la *fwhm* est de 4021 cm^{-1} . Par comparaison entre le spectre d'excitation et le spectre d'émission, le fort déplacement de Stokes observé nous pousse à penser qu'il s'agit de phosphorescence. A 77 K, une double émission est observée vers 420 nm et 560 nm (*fwhm* 2120 cm^{-1}). Comme pour **M-6A**, à basse température la bande BE s'est déplacée vers le bleu. Dans ces deux cas, que le composé soit symétrique **M-7A** ou dissymétrique **M-6A**, c'est uniquement le paramètre structural (dépendance à la température) qui va diriger les propriétés de luminescence.

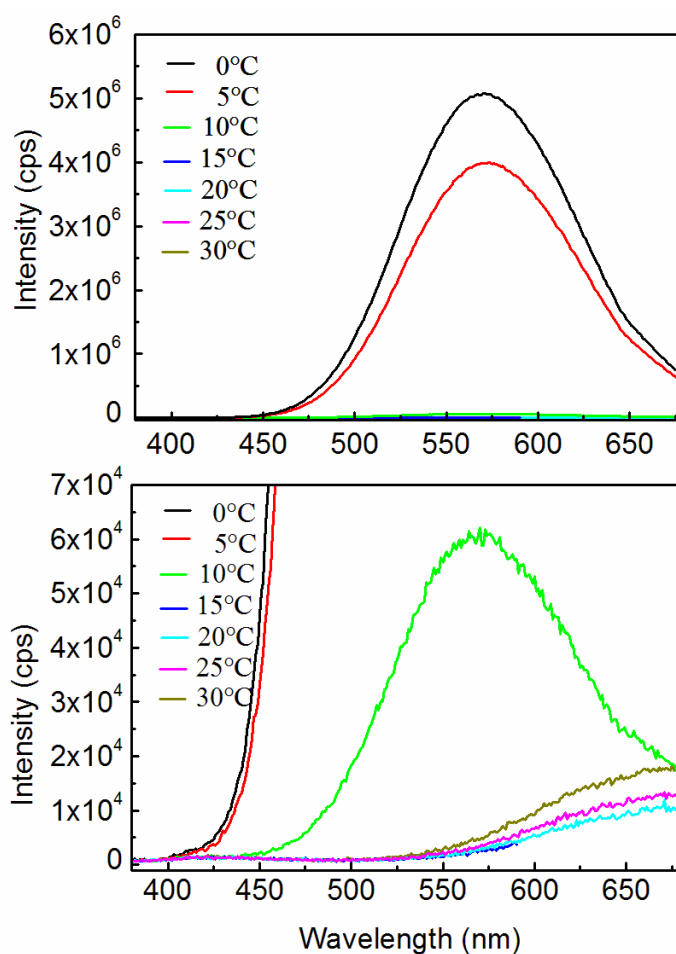


Figure I.24. Spectre d'émission de **M-7** à différentes températures (vue globale en haut; zoom en bas).

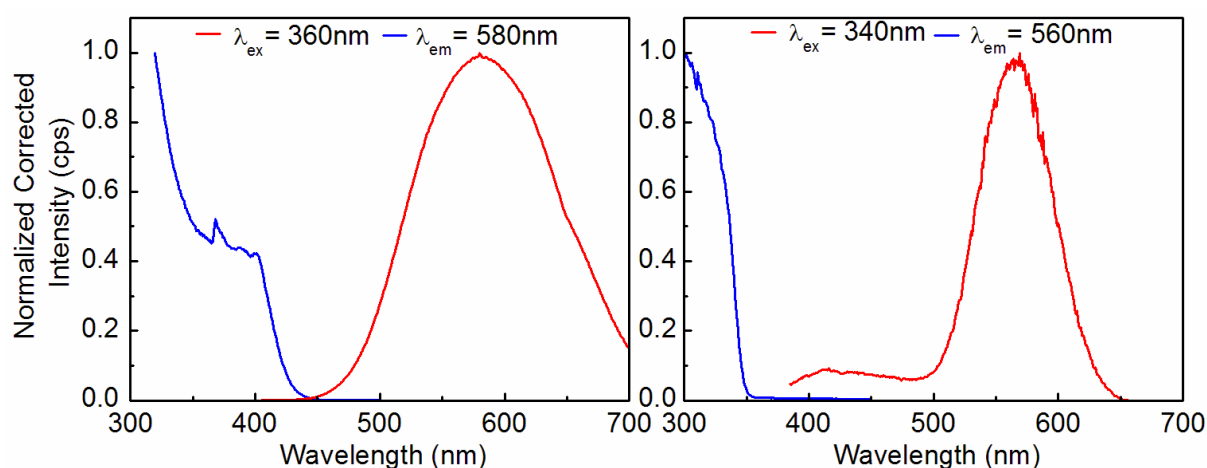


Figure I.25. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **M-7A** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

Bien que, comme dans le cas de **M-6**, le composé de *Pike* $[(\text{CuI})_4(\text{THT})_4]$ forme a) a une émission proche à 298 K (590 vs 580 nm pour **M-7**), pour **M-7**, le temps de vie reste bien

plus court ($\tau_e = 3.57 \pm 0.01 \mu\text{s}$ (85%)) même si ce dernier possède une composante minoritaire à $12.75 \pm 0.01 \mu\text{s}$ (15%) (cf. Tableau I.3).

I.6. Coordination de MeSEt sur CuBr.

I.6.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

Récemment *Knorr et al.* ont montré que la structure du polymère de coordination 1D $[(\text{Cu}_3\text{Br}_3)(\text{SEt}_2)_3]_n$ (**M-8**) formé lors de la complexation de SEt_2 avec CuBr est très différente de celle de son homologue complexé avec CuI .¹⁴ L'architecture de ce polymère se compose de dimères rhomboïdaux centrosymétriques de cuivre avec une distance $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1\#}$ de $3,045(1) \text{ \AA}$, qui sont liés à un motif cubane ouvert Cu_4Br_4 de type "step" par deux ligands $\mu\text{-Et}_2\text{S}$ de manière alternée (les distances moyennes $\text{Cu2}\cdots\text{Cu3}$ et $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2\#}$ sont respectivement de $2,731(1)$ et $3.012(1) \text{ \AA}$), donnant ainsi naissance à une chaîne 1D infinie. Par comparaison avec les distances $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ observées dans l'adduit $[(\mu\text{-Me}_2\text{S})_2\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2\}]_n$ qui présentent aussi des motifs rhomboédriques possédant une distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de $2.951(4) \text{ \AA}$, on constate que la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est plus longue dans le motif rhomboédrique de **M-8**. Cette différence peut s'expliquer par la présence du motif « step-cubane » et ce, malgré la contrainte stérique exercée par le ligand Et_2S supérieure à celle qu'aurait exercé le ligand Me_2S .

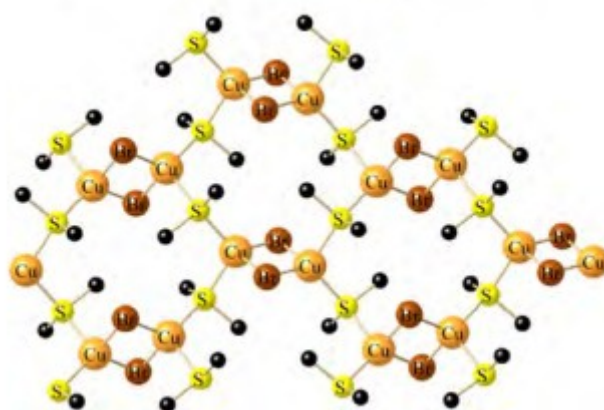


Figure I.26. Vue cristallographique du polymère $[(\mu\text{-Me}_2\text{S})_2\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2\}]_n$ extrait de la référence ³⁵.

Comme les polymères de coordination intégrant deux motifs principaux minéraux différents sont très rares, nous avons été intrigués de savoir si dans le cas de l'utilisation du ligand MeSEt, un matériau avec un cadre "classique" en 2D comme $[\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2(\mu\text{-$

³⁵ P. D. Harvey, M. Knorr, *J. Clust. Sci.*, **2015**, **26**. Sous presse. DOI : 10.1007/s10876-014-0831-0.

$\text{Me}_2\text{S})_2\}_n$ est formé ou si un MOF intégrant un noyau SBU inorganique plus "exotique" est généré.

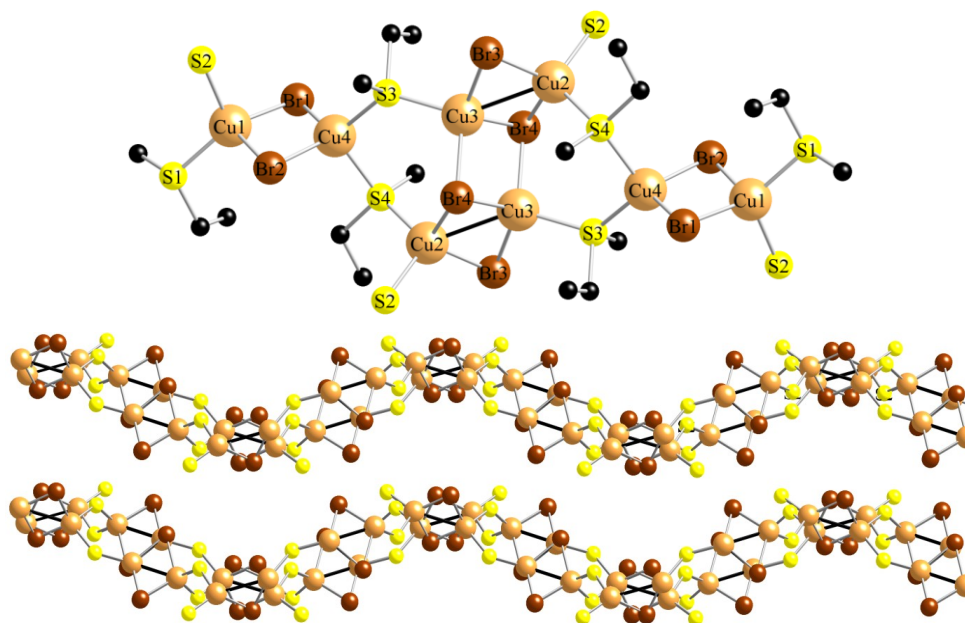


Figure I.27. (Haut) Vue du motif ponté par MeSEt de **M-8** incorporant l'alternance d'unité dinucléaire $\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2$ et tétranucléaire $\text{Cu}_4(\mu\text{-Br})_4$ le long de l'axe b. (bas) Vue plongeante de l'axe c sur le plan a,b de **M-8** montrant l'arrangement ondulateur des couches. Les groupes alkyles n'y figurent pas pour plus de clarté. Les longueurs des liaisons [Å] sélectionnées à 115 K : Cu1-Cu1#1 2.899(1), Cu2-Cu3 2.785(1), Cu3-Cu3#2 3.233(1), Cu1-Br1 2.451(1), Cu1-Br1#1 2.473(1), Cu2-Br2 2.442(1), Cu2-Br3 2.615(1), Cu3-Br2 2.471(1), Cu3-Br3 2.496(1), Cu3-Br3#2 2.518(1), Cu1-S1 2.322(1), Cu1-S2 2.260(1), Cu2-S1 2.280(1), Cu2-S3 2.263(1), Cu3-S2 2.310(1). Transformations de symétrie utilisées pour produire des atomes équivalents: #1 -x, -y+3, -z #2 -x+1, -y+2, -z.

En effet, la caractérisation cristallographique des cristaux incolores de composition $[(\text{Cu}_3\text{Br}_3)(\text{MeSEt})_3]_n$ (**M-8**) obtenu par la superposition d'une solution de CuBr dans MeSEt pur par du *n*-heptane a révélé des similitudes structurales avec les SBUs de $[(\text{Cu}_3\text{Br}_3)(\text{SEt}_2)_3]_n$, mais un changement de la dimensionnalité de 1D à 2D a été notée. Chaque couche de $[(\text{Cu}_3\text{Br}_3)(\text{MeSEt})_3]_n$ (**M-8**) est constituée par une alternance de dimère rhomboïdaux de cuivre (contacts $\text{Cu1}\cdots\text{Cu4}$: 3.074 Å), qui sont liés par deux ligands μ_2 -MeSEt à une unité cubane ouvert de type "step" Cu_4Br_4 , formant ainsi un cycle déformé à 6 chaînons (Figure I.26 et Tableau I.5). La sphère de coordination autour de Cu(1) est complétée par un thioéther de terminal MeSEt. La connectivité à l'intérieur de la couche 2D est obtenue par un troisième ligand μ_2 -MeSEt reliant Cu1 et Cu2 aux unités Cu_4Br_4 voisines. Le fragment cubane de type "step" se trouve sur le centre de symétrie (1/2, 0, 1) du groupe d'espace $P2_1/c$. Chaque unité Cu_4Br_4 se compose de deux dimères rhomboédriques $[\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})(\mu_3\text{-Br})\text{Cu}]$ avec une distance Cu2-Cu3 de 2,783(1) Å à 115 K. Les deux rhomboèdres sont plus ou moins reliés entre eux par deux ligands $\mu_3\text{-Br}$ [Cu(3)-Br(4) 2.503(1) Å], la séparation entre les centres Cu3 voisins de ce noyau tétranucléaire s'approche de 3.274 Å. Une étude

cristallographique à 5 températures différentes a également été réalisée. Les variations des distances Cu...Cu avec la température sont données dans le Tableau I.5.

Les distances les plus courtes entre les deux atomes voisins Cu2 et Cu3 de l'unité tétramérique "step-cubane", qui sont proches de la somme des rayons de van der Waals, augmentent comme prévu lorsque la température augmente. D'autre part, les deux distances Cu...Cu les plus longues du cluster se raccourcissent légèrement lorsque l'on augmente la température.

Tableau I. 5. Distances Cu...Cu (Å) trouvées pour **M-8** à 5 différentes températures.

Cu...Cu	115 K	155 K	195 K	235 K	275 K
Cu2...Cu3	2.783(1)	2.799(1)	2.817(1)	2.834(1)	2.863(1)
Cu1...Cu4	3.074	3.071	3.070	3.062	3.053(1)
Cu3...Cu3	3.274	3.268	3.266	3.257	3.248
Mean	2.703	2.710	2.720	2.728	2.748

La stabilité thermique de **M-8** (voir la Figure AI.1 de l'annexe) est comparable à celle observée pour **M-4** et **M-5**. Le spectre ATG montre trois plateaux dont les deux premiers sont compris entre 50 et 300°C, ce qui suggère la perte d'au moins deux ligands et la décomposition partielle du troisième (-24.71 % ; th : -34.68 %). Le troisième est compris entre 300 à 750°C et correspond à la perte des ligands bromures (-74.82 % ; th : -36.38 %).

I.6.b. Propriétés photophysiques.

Les adduits de bromure de Cuivre(I) sont beaucoup moins luminescents que les adduits d'iodure de Cuivre(I). Pour **M-8**, les spectres d'émission à l'état solide à 298 K et 77 K sont très proches. Ils présentent une émission à environ 440 nm avec un épaulement à 415 nm pour les deux températures. Les spectres se terminent par une longue traine au-delà de 470 nm. Le signal est faiblement résolu car le produit est peu luminescent. En raison de la présence du double motif, l'attribution de ces bandes est complexe. Cependant, certaines caractéristiques vibroniques sont remarquables et la forme de bande d'émission rappelle celle déjà relatée avec des motifs rhomboédriques similaires (S₂Cu(μ-X)₂CuS₂; X = Br, I)³⁶. Le temps de vie à 298 K pour l'émission à 380 nm s'est révélée trop courte pour l'instrument de mesure aussi ne peut-on l'estimer que comme étant inférieur à 1 μs (durée de vie du pulse de la lampe). A 77 K, les temps de vie mesurés sont de 4.98 ± 0.07 μs à 370 nm et 8.29 ± 0.20 μs à 510 nm. En se basant sur l'échelle de temps en μs pour les valeurs de τ_e, ces émissions proviennent d'états triplets. On peut raisonnablement penser des émissions de type ³M/XLCT en se basant sur de

³⁶ Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9917-9934.

précédents calculs de Hückel d'OM liés à des espèces bimétalliques $\text{Ag}_2(\mu\text{-X})_2(\text{dmb})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{dmb} = 1,8\text{-diisocyanomenthane}$).³⁷

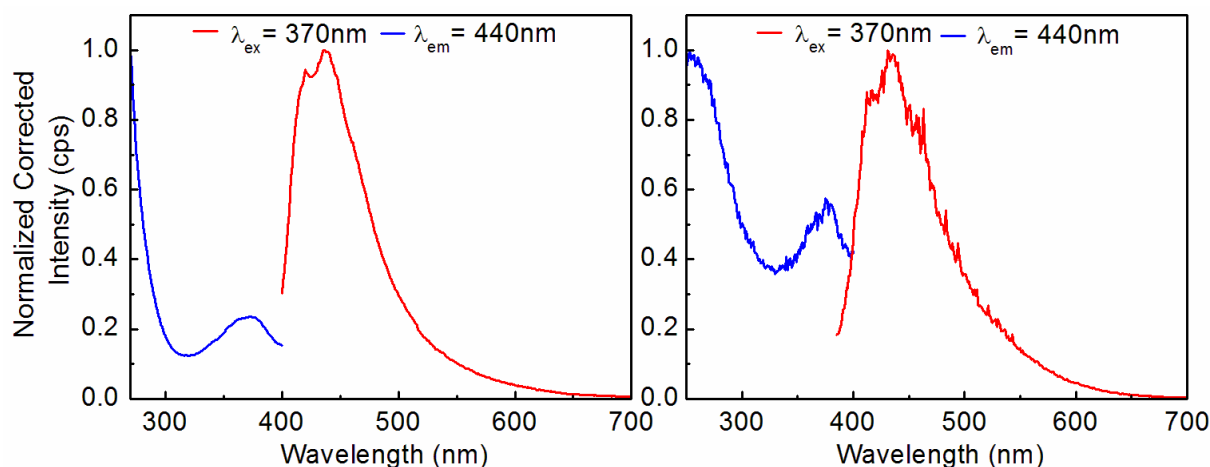


Figure I.28. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **M-8** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

I.7. Coordination de MeSPr sur CuBr.

I.7.a. Synthèse, structure et stabilité thermique.

La coordination du ligand PrSMe avec CuBr en utilisant le MeCN comme solvant a donné un matériau 2D inattendu formé de clusters $[\text{Cu}_5(\mu_4\text{-Br})(\mu_3\text{-Br})_2(\mu_2\text{-Br})_2]_5(\mu_2\text{-MeSPr})_3)_n$ (**M-9**)³⁸. Ce MOF 2D présente un espace vide de 81 %, ce qui dénote une étonnante ressemblance avec les zéolithes. Il est d'ailleurs intéressant de constater que la dimensionnalité passe de 1D lorsque le ligand PrSMe est coordonné avec CuI, comme montré dans la section I.3, à 2D avec CuBr. Il en est de même pour la géométrie qui passe d'unités cubanes fermés pour CuI à des pyramides à base carrée coiffées par CuBr, motif que nous considérons comme étant, à notre connaissance, nouveau et que nous décrivons ici pour la première fois.

³⁷ Piche, D.; Harvey, P. D. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 705-713.

³⁸ Lapprand, A.; Bonnot, A.; Knorr, M.; Rousselin, Y.; Kubicki, M. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Chem. Com.*, **2013**, *49*, 8848-8850.

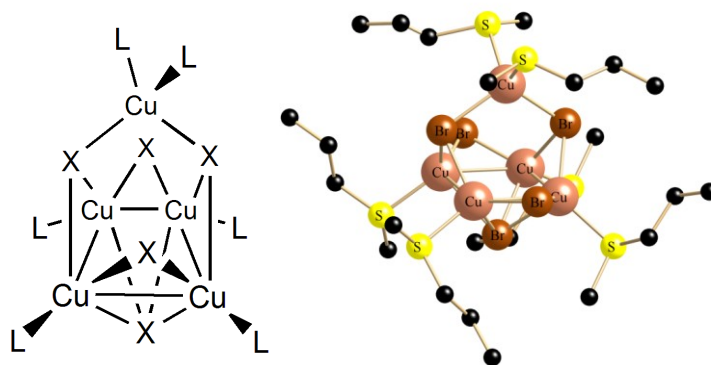


Figure I.29. Schématisation et vue du cluster pentanucléaire « pyramide à base carré coiffé » de $[(\text{Cu}_5\text{Br}_5)(\mu_2\text{-MeSPr})_3]_n$ (**M-9**) à 115 K.

Chaque SBU pentanucléaire de **M-9** est construite sur un cadre plan Cu_4 quasi-carré avec de longues distances $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ allant de 2,77 à 2,91 Å, où chaque atome Cu est ponté par deux anions Br^- ($2,41 < d_{\text{Cu}\cdots\text{Br}} < 2,47$ Å) au-dessus de ce plan Cu_4 et où chaque atome Cu est coordonné par un ligand PrSMe ($d_{(\text{Cu-S})} \sim 2,29$ Å), formant ainsi le lien avec le prochain cluster pour donner des feuillet 2D. Cet ensemble en forme de couronne est coiffée par un fragment $\text{Cu}(\text{PrSMe})_2$ placé au-dessus du plan lié par deux ions Br^- pontant ($d(\text{Cu-Br}) \sim 2,31$ Å). Enfin, la face inférieure Cu_4 est coiffée par un ion Br^- dans un mode $-\mu_4$ ($d_{\text{Cu}\cdots\text{Br}} \sim 2,60$ Å).

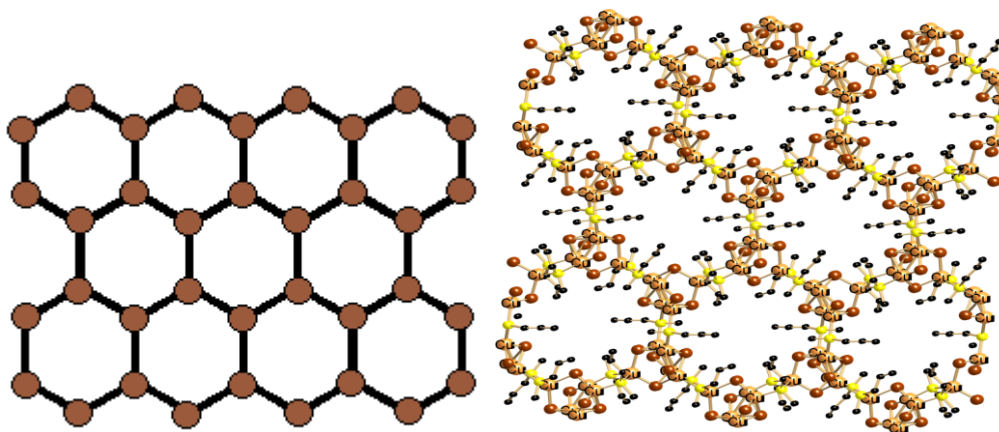


Figure I.30. Schématisation du dessus d'un feuillet 2D hexagonale de $[\text{Cu}_5(\mu_4\text{-Br})(\mu_3\text{-Br})_2(\mu_2\text{-Br})_2]_5$ de **M-9** avec ● Cluster pentanucléaire et — Ligand PrSPr pontant deux clusters pentanucléaires. (gauche) Vue cristallographique du dessus du feuillet 2D.

La structure de ce groupe pentanucléaire est sans précédent pour les espèces " $(\text{CuX})\text{L}$ ", où L- donneurs peut être soit N, P, As ou S.³⁹

Une autre caractéristique frappante est sa structure alvéolaire rappelant celles généralement rencontrées pour les zéolithes (Figure I.30).⁴⁰ Via l'utilisation du logiciel CrystalMaker (v.8.7.2), la porosité de ce matériau a été déterminée et donne : espace rempli:

³⁹ (a) Rabilloud, F.; Mathian, D. *J. Clus. Sci.*, **2012**, 23, 165-176. (b) Ye, Q.; Liu, M.-L.; Chen, Z.-Q.; Xiong, R.-G. *Organometallics.*, **2012**, 31, 7862-7869.

⁴⁰ Guisnet, M. ; Ribeiro, F. R. *Les Zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse*, Ed. EDP Sciences, **2006**.

560,228 Å³ (15,53%) par cellule unitaire; espace vide : 2463.900 Å³ (81,47%) par cellule unitaire. A l'intérieur de la cavité formée par les 6 maillons pentanucléaires se trouvent des molécules très désordonnées de CH₃CN qui représentent la valeur résiduelle de 3%. La séparation face à face pour Br[⋯]Br décrivant des cavités sont de 10.79, 10.15 et 11.31 Å, alors que les distances entre les centres de gravité des cadres Cu₄ sont de 14,63, 15,60 et 15,60 Å.

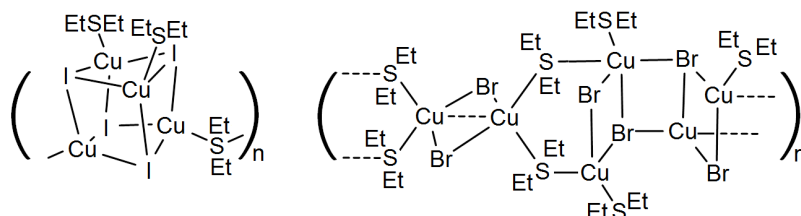


Schéma I.6. Structures des polymères 1D qui résulte de la coordination de Et₂S sur CuI et CuBr.^{14,16}

Les ligands MeSPr et SEt₂ présentent le même effet stérique sur la structure résultante 1D car on peut noter que le composé **M-5** n'est pas sans rappeler le polymère 1D ([Cu(μ₃-I)]₄(SEt₂)₃)_n (Schéma I.6). A 115 K, les $d_{\text{Cu} \cdots \text{Cu}}$, $d_{\text{Cu} \cdots \text{I}}$, et $d_{\text{Cu-S}}$ moyennes sont de 2,70, 2,69 et 2,31 Å pour **M-5**, tandis que celles de ([Cu(μ₃-I)]₄(SEt₂)₃)_n sont de 2,76, 2,68, et 2,31 Å, respectivement. De ce fait, sachant que la réaction entre CuBr et SEt₂ forme le polymère 1D [(Cu₄Br₄)(SEt₂)₂](Cu₂Br₂)(μ₂-SEt₂)₂)_n (Schéma I.6) et sachant que le changement de MeSPr pour SEt₂ ne modifie pas la structure du polymère comme indiqué ci-dessus, la différence drastique des structures de cluster et de polymère entre le MOF **M-9** et le polymère [(Cu₄Br₄)(SEt₂)₂](Cu₂Br₂)(μ₂-SEt₂)₂)_n n'est pas due à la variation de ligand, mais plutôt à la polyvalence des clusters CuBr associée à la « souplesse » des interactions Cu[⋯]Br. Les faits que la structure cubane partiellement ouvert est induite par l'ajout de deux ligands L au cluster de cubane fermé, que le Br⁻ peut être pontant et que d'autres espèces "Cu₅Br₅" sont également connus mais avec des géométries différentes fait prendre conscience de cette « souplesse » dans le lien Cu[⋯]Br.

La séparation Cu[⋯]Cu (distance moyenne à 2,84 Å) de **M-9** suggère la présence d'une faible interaction M[⋯]M par rapport à celle de **M-5** (distance moyenne à 2,70 Å). En outre, les longues distances $d_{\text{Cu} \cdots \text{Cu}}$, $d_{\text{Cu} \cdots \text{I}}$, et $d_{\text{Cu-S}}$ et les grands espaces vides suggèrent que **M-9** est susceptible d'être fragile. En effet, les traces ATG de ce dernier (voir la Figure AI.1 de l'annexe) présentent deux plateaux où la première perte de poids se produit légèrement en dessous de 100°C (perte/décomposition de deux ligands -22 % ; th : -25.73 %) et la seconde commence à environ 550 °C et est susceptible de correspondre au départ des ligands bromures (de 350 à 850°C : -76.69 % ; th : 34.19 %). Toutefois, cette stabilité thermique limitée ne peut être attribuée à la présence de l'espace vide important car par comparaison avec le composé

M-5 les traces TGA sont très similaires, ce qui suggère également que le chemin de décomposition est susceptible d'être similaire. Le ligand PrSMe semble être le facteur déterminant dans la stabilité. Ce matériau **M-9** très poreux résultant de la réaction CuBr / PrSMe est très intéressant pour les applications potentielles telles que le piégeage du gaz mais s'avère thermiquement fragile, fragilité liée à la nature du ligand.

I.7.b. Propriétés photophysiques.

Les spectres de luminescence de **M-9** à 298 K et 77 K sont présentés dans la Figure I.31. Ce composé possède une intensité de luminescence totale plus faible que son homologue iodé **M-5** et son spectre est composé d'une large bande, respectivement située à ~ 385 nm à 298 K et à ~ 400 nm avec deux épaulements à ~ 470 nm et ~ 525 nm à 77 K.

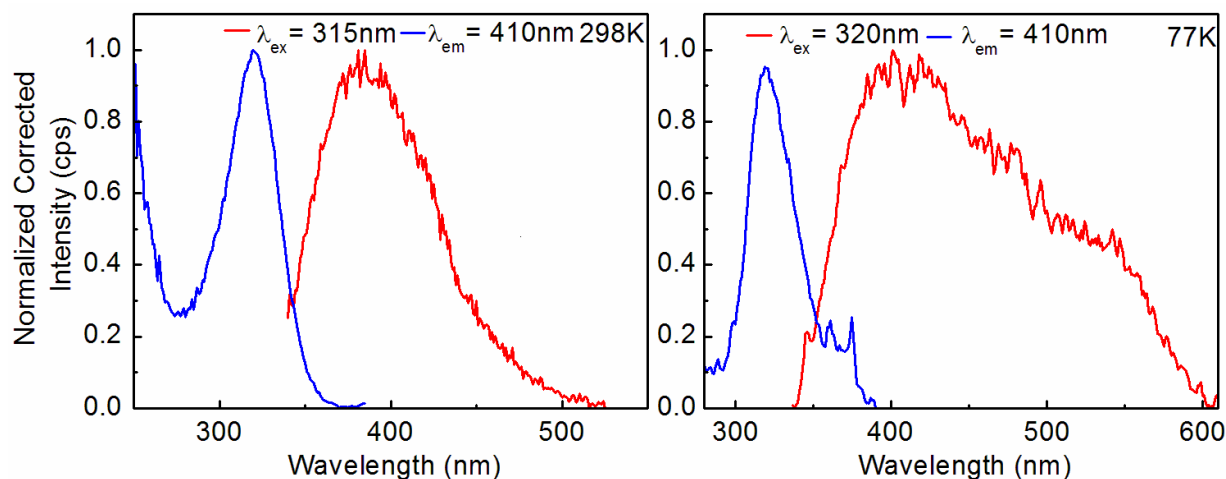


Figure I.31. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **M-9** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

Une très faible fluorescence a été détectée à partir des mesures de τ_F à 325 nm (c'est à dire sur le côté de la bande HE) avec une échelle de temps de ~ 100 à 300 ps. Cette échelle de temps est cohérente avec celle rapportée pour les polymères 1D ($[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2](\text{L})_2$)_n (L = PhS(CH₂)_xSPh (x = 3, 5), TolS(CH₂)₅Tol ; Ph = phényle; Tol = tolyle) où $\tau_F < 250$ ps.³⁴ La large bande placée à ~ 400 nm est également de la phosphorescence (durée de vie de l'ordre de la μs). L'épaulement à ~ 525 nm détecté à 77K est semblable à celui observé précédemment pour $[(\text{Cu}_4\text{Br}_4)(\text{SEt}_2)_2](\text{Cu}_2\text{Br}_2)(\mu_2\text{-SEt}_2)_2$ _n. Les valeurs de τ_P à 1.34 ± 0.01 μs à 385 nm à 298K et de 1.08 ± 0.01 μs à 400 nm et de 2.70 ± 0.01 μs à 525 nm.

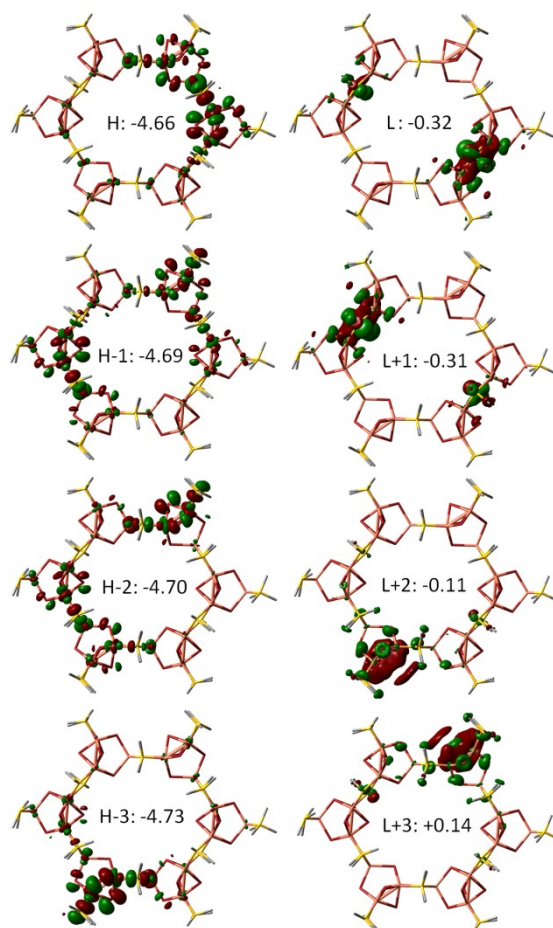


Figure I.32. Représentation des OM frontières d'une unité hexagonale de **M-9**. H = HOMO, L = LUMO. Les énergies sont en eV.

Comme la géométrie de **M-9** est nouvelle, des calculs DFT et td-DFT ont été effectués par Daniel Fortin (Université de Sherbrooke). Les orbitales moléculaires (OM) frontières pleines montrent une contribution locale de différentes parties des unités répétitives (2 unités = un hexagone) sur les atomes Cu (diverses orbitales d), Br (p_x ou p_y) et S (p_z). Les OM vides sont placées sur un ou deux segments S-pontant du macrocycle. Les contributions atomiques de ces OM sont pour la plupart composés d'orbitales de S, p_x ou p_y , avec des contributions mineures du Cu adjacent et des orbitales atomiques du Br. Toutes les transitions électroniques de faible énergie de ces OM conduisent à des états excités MX/LCT sans prédiction d'états excités de basse énergie CC*. Ce résultat contraste avec les états excités fréquemment rapportés pour cubanes $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$, où les deux états excités MX/LCT et CC* sont visibles.²⁶ Les deux émissions de **M-9** à 77 K sont attribuées à une transition de type MX/LCT. Les calculs td-DFT placent les transitions de spin de plus basse énergie <350 nm, ce qui est cohérent avec les spectres observés.

Aucune trace d'une transition à l'état excité CC* n'a été montré par DFT. La similitude de comportement d'émission de **M-9** par rapport à $[(\text{Cu}_4\text{Br}_4)(\text{SEt}_2)_2](\text{Cu}_2\text{Br}_2)(\mu_2-$

$\text{SEt}_2)_2]_n$ suggère fortement que l'absence de l'état excité CC^* de **M-9** découle de la faible interaction $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Br}$ vs $\text{Cu}^{\text{III}}\text{I}$ et non de la structure cluster pentanucléaire vs les cubanes.

I.8. Conclusion

Nous aurons pu au cours de ce chapitre apprécier les différents composés 0D, 1D et 2D formés par la coordination de ligands monothioéthers symétriques et asymétriques avec des halogénures de Cuivre(I). L'analyse structurale ainsi que les propriétés notables de ces composés ont été décrites au mieux. En se basant sur de précédents travaux, nous avons montré qu'en faisant varier les paramètres stœchiométriques lors de la synthèse, il est possible de modifier la structure du matériau résultant (passage de $[(\text{Me}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_2(\mu\text{-I})\}_2]_n$ **M-1** à $[(\text{Me}_2\text{S})_3\{\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_4\}]_n$ **M-2**). Nous avons, par là-même, observé un gain de stabilité thermique dû probablement au changement de dimensionnalité (1D à 2D) et au changement de motifs structuraux (rhomboèdre à cubane).

Les polymères $[(\text{MeSEt})_2\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})\}_2(\text{MeCN})_2]_n$ **M-3** et $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ **M-4** ont montré qu'il était possible d'avoir une transformation à l'état solide par évaporation de molécules de solvant coordonnées et qu'en plus d'un gain de stabilité thermique, on notait un gain de luminescence (**M-3** non luminescent). L'implication des molécules de solvant dans la formation de polymère de coordination montre qu'elles influent sur les propriétés de luminescence lorsqu'elles jouent le rôle de ligand. Par ailleurs, on relèvera que les distances moyennes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}$ semblent être plus longues dans le cadre de motif "step-cubane" (**M-3**) que "cubane" (**M-4**).

Au travers de ces quatre premiers adduits, nous avons aussi montré que le choix du solvant a un effet décisif sur l'architecture des adduits thioéthers. Le passage d'un milieu de réaction non-polaire comme le *n*-hexane ou le *n*-heptane à MeCN peut conduire à une composition de polymère différente intégrant MeCN comme un ligand. Toutefois, l'impact du solvant ne peut être généralisé, puisque le résultat de la réaction de CuI avec MeSPr, EtSPr et *i*-Pr₂S est indépendant du milieu de réaction.

La comparaison du polymère $[(\text{MeSPr})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ **M-5** à $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ **M-4** (structuralement très proche) montre que l'effet stérique exercé par le ligand affecte la stabilité thermique du polymère sans pour autant dans ce cas modifier grandement les propriétés photophysiques.

Nous avons synthétisé deux composés discrets à motifs cubane $[(\text{EtSPr})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ **M-6** et $[(\text{Pr}_2\text{S})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ **M-7** présentant la propriété d'être partiellement (**M-6**) ou

totale (M-7) fondu à température ambiante sans pour autant détruire totalement le cluster mais en modifiant probablement sa structure. Nous avons montré que la luminescence est cependant moins intense à l'état fondu en raison du changement structural qui est réversible sans pour autant connaître cette dernière à l'état fondu. A température ambiante, les propriétés de luminescence sont restaurées. Indépendamment du ligand, ces deux composés suivent les mêmes voies de désexcitation et ont des stabilités thermiques proches. Une différence a cependant été relevée dans le temps que met l'échantillon à retourner à son état initial et le ligand joue, cette fois ci, un rôle notable.

Pour l'ensemble des composés de coordination à base d'iodure de cuivre(I) émissifs, une attribution des bandes a pu être faite. Les émissions de HE ($T_2 \rightarrow S_0$) sont attribuables à des transitions mixte $^3XLCT/^3MLCT$ et les émissions de BE ($T_1 \rightarrow S_0$) sont attribuables à des transitions centrés sur le cuivre ($3d \rightarrow 4s, 4p$, *i.e.* transition CC^*). Ces émissions présentent des temps de vie de l'ordre de la μs ce qui est cohérent avec le type de motif cubane fermé et cubane "en forme de panier à fleur". La présence de "*hot bands*" dans l'enveloppe des émissions à 298 K a été mise en évidence par la diminution de la *fwhm* de ces dernières à 77 K.

Notre étude a en outre démontré que la nature du ligand à l'halogénure joue également un rôle important. Comme observé précédemment, l'architecture et de la topologie des produits d'addition de $CuBr \cdot RSR$ est tout à fait différente par rapport à leurs analogues CuI .

Les composés de coordination à base de bromure de cuivre(I) indique que la liaison $Cu \cdots Br$ peut former des structures originales alternant motifs "rhomboédriques" et "step-cubane" pour M-8 (polymère 1D) ou formant des pyramides à base carrée coiffée en réseau 2D pour $[Cu_5(\mu_4-Br)(\mu_3-Br)_2(\mu_2-Br)_2]_5(\mu_2-MeSpr)_3)_n$ M-9 dans la mesure où on considère le motif rhomboédrique comme particulièrement récurrent dans la littérature. M-9 se présente d'ailleurs comme un MOF de type zéolithe. Ainsi même dans le cas de $CuBr$, la polarité solvant peut jouer un facteur clé.

Nous avons aussi pu mettre en avant une attribution partielle des bandes pour le polymère $[(Cu_3Br_3)(SEt_2)_3]_n$ M-8 en raison de la présence de deux motifs différents et des émissions de faibles intensités. Pour M-9, un calcul DFT à montrer une absence totale de transition CC^* qui a pour origine la « souplesse » de la liaison $Cu \cdots Br$. Cette étude met en évidence que les interactions $Cu \cdots Br$ sont faibles, ou au moins plus faibles que celles de $Cu \cdots I$, rendant la géométrie d'espèces polynucléaires "(CuBr)L" très flexible et polyvalente, mais en même temps très imprévisible, par comparaison avec celles observées pour "(CuI)L".

Enfin un examen cristallographique à température variable en profondeur de certains composés représentatifs a également aidé à faire la lumière sur l'évolution des paramètres métriques en fonction de la température.

I.9. Experimental section

Materials. CuI and CuBr were purchased from Acros, the thiols from Alfa Aesar and Aldrich. Coordination polymers **M-1**, **M-5** and **M-9** were prepared as previously reported in the literature.^{16,38}

Preparation of Polymer M-2. CuI (0.28 g, 2.00 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL) and then Me₂S was added in excess (0.73 mL, 10.00 mmol). The resulting clear solution was stirred for 2h, and the Schlenk tube was placed inside a refrigerator (5° C), where colorless crystals of **M-2** crystallized overnight. A second crop was isolated after keeping the filtered solution in a freezer at -20 °C. Overall yield: 75 %. Anal. Calcd. for C₆H₁₈Cu₄I₄S₃ (948.21): C, 7.60; H, 1.91; S, 10.15. Found: C, 7.94 ; H, 2.15 ; S, 10.51.

Preparation of Polymer M-3. CuI (0.28 g, 2.00 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL) and MeSEt was added (0.53 mL, 6.00 mmol). The resulting clear solution was stirred for 2h, and the Schlenk tube was placed inside a refrigerator (5 °C), where colorless crystals of **M-3** crystallized overnight. A second crop was isolated after keeping the filtered solution in freezer at -20 °C. Overall yield: 68 %. This compound was too unstable (the ligand evaporated) to obtain a satisfactory elemental analysis.

Preparation of Polymer M-4. CuI (0.38 g, 2.00 mmol) was dissolved in neat MeSEt (2 mL) (exothermic reaction) and the resulting yellow viscous solution was stirred for further 2 h in a Schlenk tube. *n*-Heptane (10 ml) was added slowly to form a layer. In the course of several hours, colorless crystals of **M-4** appeared. The Schlenk tube was placed inside a refrigerator (5 °C) overnight to complete the crystallization process. A second crop of this air-stable compound was isolated after keeping the filtered solution in a freezer at -20 °C. Overall yield: 76%. Anal. Calcd. for C₉H₂₄Cu₄I₄S₃ (990.29): C, 10.91; H, 2.44; S, 9.71. Found: C, 11.06; H, 2.50; S, 9.52 %.

Preparation of Cluster M-6. CuI (0.38 g, 2.00 mmol) was dissolved in neat EtSPr (2 mL) (exothermic reaction) and the resulting yellow viscous solution was stirred for further 2 h in a Schlenk tube. *n*-Heptane (10 ml) was added slowly to form a layer. In the course of several hours, colorless crystals of **M-6** started to grow. The Schlenk tube was placed inside a

refrigerator to complete the crystallization process. Overall yield: 73%. Anal. Calcd. for $C_{20}H_{48}Cu_4I_4S_4$ (1178.67): C, 20.38; H, 4.10; S, 10.88. Found: C, 20.06; H, 3.95; S, 10.56 %.

Preparation of Cluster M-7. CuI (0.57 g, 3.00 mmol) was dissolved in neat EtSPr (3 mL) and the resulting yellow viscous solution was stirred for further 2 h in a Schlenk tube. *n*-Hexane (15 ml) was added slowly to form a layer. The Schlenk tube was placed inside a refrigerator (5° C) where colorless crystals of **M-7** started to grow. Overall yield: 76 %. No satisfying elemental analysis could be obtained from the waxy solid formed at room temperature.

Preparation of Polymer M-8. CuBr (0.71 g, 5.00 mmol) was dissolved in neat MeSPr (4 mL) and the resulting brown-yellow solution was stirred for further 5 h in a Schlenk tube. *n*-Heptane (15 ml) was layered in three portions. During the addition of the last portion, precipitation of a small amount of a colorless solid was noticed. The Schlenk tube was placed inside a refrigerator, where large slightly brownish crystals of **M-8** crystallized overnight. Overall yield: 70 %. Anal. Calcd. for $C_{12}H_{30}Br_3Cu_3S_3$ (700.92): C, 20.56; H, 4.31; S, 13.72. Found: C, 20.26 ; H, 4.15 ; S, 13.40 %.

Annexe I

Tableau AI.1. Données cristallographiques, collecte des données et affinement de la structure de **M-3**, **M-5**, **M-6** et **M-7**.

Compound	M-3	M-5	M-6	M-7
Formula	C ₅ H ₁₁ Cu ₂ I ₂ NS	C ₁₂ H ₃₀ Cu ₄ I ₄ S ₃	C ₂₀ H ₄₈ Cu ₄ I ₄ S ₄	C ₂₄ H ₅₆ I ₄ Cu ₄ S ₄
Formula weight	9498.09	1032.30	1178.58	1234.69
Temperature/K	115	115	115	115
Wavelength/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Pbcn	Ccca
<i>a</i> /Å	7.2263(6)	14.2852(7)	15.1013(6)	14.9490(7)
<i>b</i> /Å	10.4398(8)	11.1485(6)	15.4882(4)	17.2332(9)
<i>c</i> /Å	16.0553(11)	21.5737(8)	15.5085(5)	15.3952(7)
α /°	-	-	-	-
β /°	90.326(2)	129.284(2)	90	90
γ /°	-	-	-	-
Volume/ Å ³	1211.21(16)	2659.4(2)	3627.3(2)	3966.1(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
Density (calc.) g/cm ³	2.731	2.578	2.158	2.068
Absorp. coefficient/mm ⁻¹	8.730	8.031	5.958	5.454
<i>F</i> (000)	912	1912	2240	2368
Crystal size/mm ³	0.25x0.10x0.05	0.37x0.20x0.15	0.40x0.25x0.20	0.12x0.10x0.10
Theta range for data collection/°	2.819 to 27.611	1.84 to 42.66	2.63 to 27.43	2.24 to 27.46
Index ranges	-9<= <i>h</i> <=9, -13<= <i>k</i> <=13, -20<= <i>l</i> <=20	-25<= <i>h</i> <=27, -21<= <i>k</i> <=21, -41<= <i>l</i> <=19	-19<= <i>h</i> <=19, -19<= <i>k</i> <=20, -20<= <i>l</i> <=20	-19<= <i>h</i> <=19, -22<= <i>k</i> <=22, -19<= <i>l</i> <=19
Reflections collected	20464	113827	40556	4250
Independent reflections	2801 [R(int) = 0.0353]	19030 [R(int) = 0.0570]	4130 [R(int) = 0.0675]	2268 [R(int) = 0.0436]
Refl. greater [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	2501	13781	3594	1857
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	2801 / 0 / 103	19030 / 0 / 214	4130 / 7 / 152	2268/0/84
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044	1.078	1.077	1.120
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0151, w <i>R</i> ₂ = 0.0290	<i>R</i> ₁ = 0.0412, w <i>R</i> ₂ = 0.0957	<i>R</i> ₁ = 0.0636, w <i>R</i> ₂ = 0.1464	<i>R</i> ₁ = 0.0442, w <i>R</i> ₂ = 0.0795
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0202, w <i>R</i> ₂ = 0.0304	<i>R</i> ₁ = 0.0719, w <i>R</i> ₂ = 0.1150	<i>R</i> ₁ = 0.0732, w <i>R</i> ₂ = 0.1531	<i>R</i> ₁ = 0.0585, w <i>R</i> ₂ = 0.0868
Largest diff. peak and hole/e. Å ⁻³	0.43 and -0.50	3.906 and -2.773	3.977 and -3.186	0.838 and -0.768

Tableau AI.2. Données cristallographiques, collecte des données et affinement de la structure de **M-8** et **M-9**.

Compound	M-8	M-9
Formula	C ₁₂ H ₃₂ Br ₄ Cu ₄ S ₄	C ₁₂ H ₃₀ Br ₃ Cu ₃ S ₃
Formula weight	878.42	700.89
Temperature/K	115	115
Wavelength/Å	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P-1
<i>a</i> /Å	8.4080(3)	8.6040(10)
<i>b</i> /Å	22.2837(6)	11.9434(13)
<i>c</i> /Å	14.0550(5)	12.1004(15)
α /°	-	80.617(4)
β /°	96.4820(10)	83.668(5)
γ /°	-	69.142(4)
Volume/ Å ³	2616.53(15)	1144.6(2)
<i>Z</i>	4	2
Density (calc.) g/cm ³	2.230	2.034
Absorp. coefficient/mm ⁻¹	9.632	8.264
<i>F</i> (000)	1696	684
Crystal size/mm ³	0.22x0.05x0.02	0.30x0.15x0.15
Theta range for data collection/°	1.72 to 27.48	2.67 to 27.60
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	18072	43734
Independent reflections	5967 [R(int) = 0.0967]	5284 [R(int) = 0.0369]
Ref. greater [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4804	4786
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	5967/0/225	5284/0/196
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.119	1.079
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0521, <i>wR</i> ₂ = 0.1264	<i>R</i> ₁ = 0.0182, <i>wR</i> ₂ = 0.0354
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0706, <i>wR</i> ₂ = 0.1449	<i>R</i> ₁ = 0.0232, <i>wR</i> ₂ = 0.0367
Largest diff. peak and hole/e. Å ⁻³	1.172 and -1.718	0.574 and -0.357

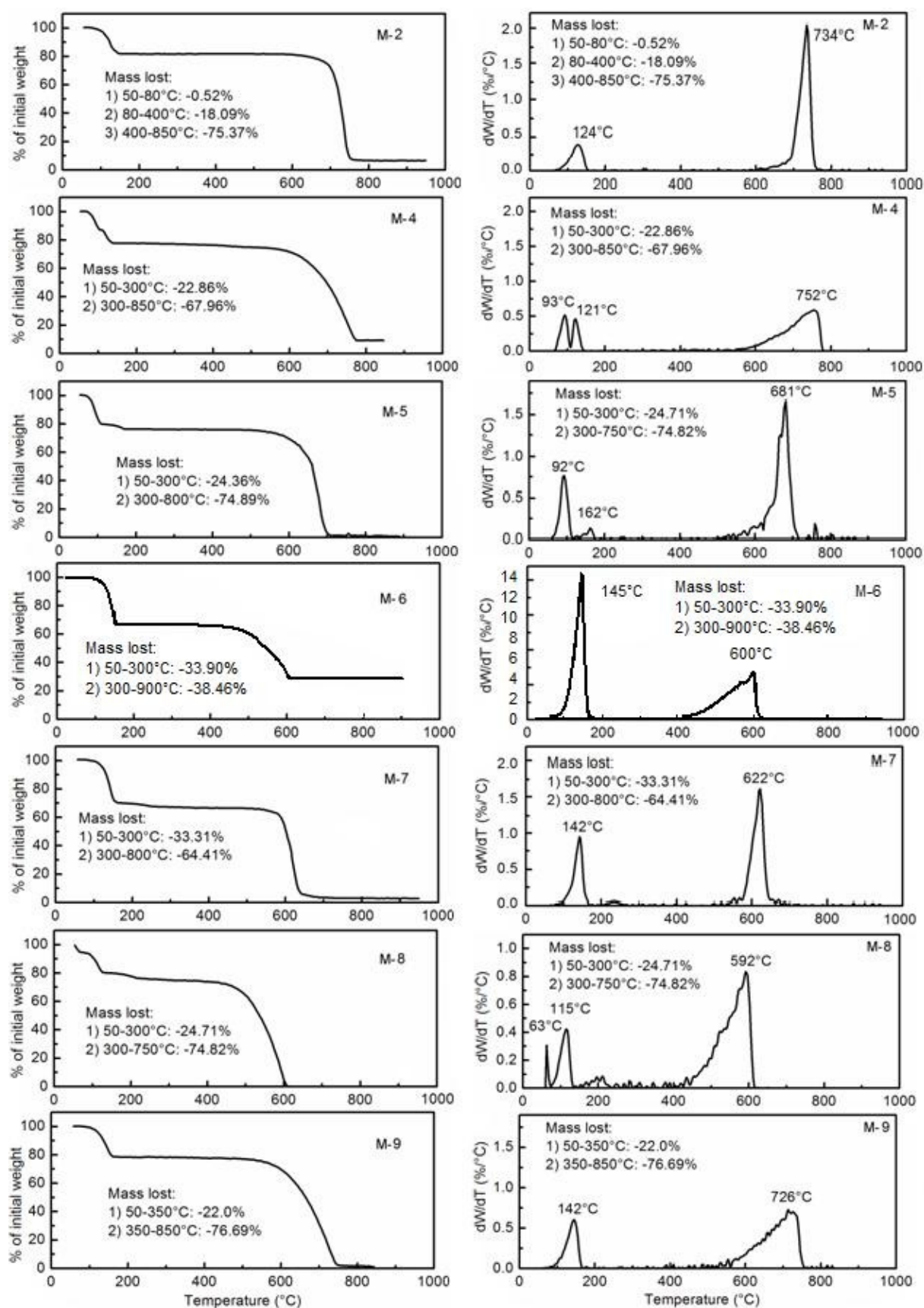


Figure AI.1. Traces ATG de M-2, M-4, M-5, M-6, M-7, M-8 et M-9 (10°C/min, N₂: 50mL/min).

Chapitre II

Coordination de ligands dithioéthers $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ sur des halogénures de Cuivre (I) CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$): Effets des substituants du groupement R , de la nature de l'halogène et de la longueur du ligand ($n = 1$ à 8) sur la dimensionnalité, la taille des clusters Cu_mX_m , et sur les propriétés de luminescence du réseau de coordination.

*Note : Les travaux présentés dans ce chapitre sont le fruit d'une intense collaboration entre les équipes des professeurs P. D ; Harvey à Sherbrooke (Sherbrooke, Canada) et M. Knorr (Besançon, France). Les articles issus de ces travaux seront indiqués en début de chaque partie relative aux composés présentés. Pour ma part, j'ai synthétisé les ligands présentés dans le tableau II.1 ainsi que les adduits d'halogénure de cuivre(I) **D1-4**, **D1-5**, **D1-8**, **D1-9**, **D1-10**, **D8-1**, **D8-3**, **D8-4**, **D8-5**, **D8-6**, **D8-7**, **D8-8**, **D8-9** et **D8-10**. Les autres adduits ont été synthétisés par l'équipe du professeur M. Knorr. J'ai réalisé les caractérisations physiques (ATG) de l'ensemble des adduits présentés ci-après. J'ai effectué, soit pour la première fois, soit en corroborant par mes propres mesures les résultats du Dr. Shawcat Ali (membre de l'équipe du Pr. Pierre D. Harvey) les mesures photophysiques des adduits présentés ci-après. J'ai aussi réalisé les calculs théoriques DFT et TD-DFT de **D1-1** et **D1-2**.*

Les ligands dithioéthers $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ présentent comme leurs homologues monothioéthers RSR une tendance à souvent former des polymères de coordination contenant des unités secondaires de construction (SBUs) di- ou polymétalliques lors d'un traitement avec des halogénures de cuivre. Ces agrégats polynucléaires de coordination avec des ligands donneurs neutres se forment via la formation de ponts halogénures de type μ_2 - ou μ_3 - alors observée. Rappelons qu'avec ses deux soufres possédant chacun deux doublets libres (donneurs de 4 électrons, pontage μ_2 -), les dithioéthers ont la possibilité d'être multidentates. La littérature regorgeant d'exemples d'édifices métalliques (à base de Pt(II) , Ag(I) , Au(I) , Cu(I) ...) pontés et/ou chélatés par des ligands diphosphine R_2PEPR_2 ($\text{E} = \text{espaceur}$) tels que le 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (ou dppm)¹ ou le 1,2-Bis(diphénylphosphino)éthane (ou dppe)², nous avons voulu savoir si la réaction d'halogénure de Cuivre(I) avec nos ligands

¹ (a) Di Nicola, C.; Effendy; Fazarah, F.; Claudio Pettinari, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, 358, 720-734. (b) Cooper, G. R.; Hutton, A. T.; Langrick, C. R.; McEwan, D. M.; Pringle, P. G.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 855-862

² (a) Briant, C. E.; Calhorda, M. J.; Hor, T. S. A.; Howells, N. D.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 1325-1330. (b) Cox, P. J.; Aslanidis, P.; Karagiannidis, P. *Polyhedron*, **2000**, 19, 1615-1620.

dithioéthers permettrait l'assemblage d'édifices similaires aux vues des ressemblances structurales entre R_2PEPR_2 et $RSESR$ ($E = \text{espaceur } -(\text{CH}_2)_n-$).

On cherchera dans ce chapitre à établir l'influence des substituants $-SR$ et de la longueur de la chaîne alkyle de ligands dithioéthers sur la structure et les propriétés photophysiques du matériau résultant de leur coordination avec CuX .

II.1. Les ligands dithioéthers

II.1.a. Synthèse de ligand dithioéthers

Il est possible de former des dithioéthers à partir d'alcyne comme l'a montré *Bader* avec une réaction d'hydrothiolation d'alcyne^{3,4} ou par clivage de la liaison S-S à l'aide de complexes de métaux de transition utilisés en tant que catalyseur comme l'a montré *Mitsudo*⁵. Dans ces travaux, il a notamment mis en avant la réaction catalysée par un complexe de ruthénium menant de manières simples et sélectives à des dithioéthers vicinaux. Par le traitement de diphenyldisulfide avec du 2-norbornène en présence de 4 mol % du catalyseur $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ [cod: 1,5-cyclooctadiène] (voir schéma II.I) mène à la formation du dithioéther avec un rendement de 95%.

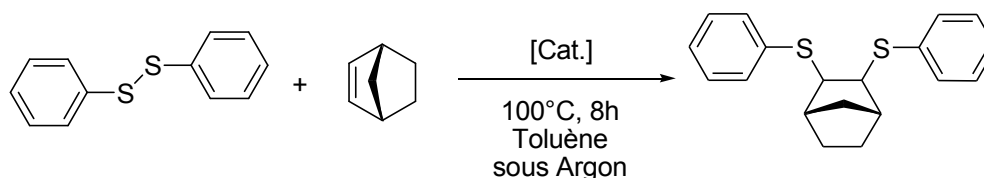


Schéma II.1. Synthèse de dithioéther par clivage de la liaison S-S (schéma extrait des travaux de *Mitsudo*⁵).

Il est aussi possible de synthétiser des ligands dithioéthers par la méthode développée par *Yoon et Lee*⁶. En effet, cette méthode est une protection par le titane des thiols hétérocycliques via la formation d'éthoxy- ou de méthoxy-méthyléther, en l'absence de réactif carcinogène tel que l'éther méthylique de chlorométhyle. Ce groupe a donc étudié la réaction entre les thiols et le diméthoxyméthane (DMM) ou diéthoxyméthane (DEM) et a notamment observé la formation de composés dithioacétals dans les cas d'utilisation de thiols aromatiques ou aliphatiques.

³ (a) Bader, H.; Cross, L. C.; Heilbron, I.; Jones, E. R. H.. *J. Chem. Soc.*, **1949**, 619-623. (b) Bader, H. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 116-121.

⁴ (a) March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure 3rd*, Ed Wiley, **1985**. (b) Hoogenboom, R. *Angew. Chem. Int.*, **2010**, *49*, 3415-3417. (c) Fairbanks, B. D.; Scott, T. F.; Kloxin, C. J.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 211-217.

⁵ Kondo, T.; Uenoyama, S.; Fujita, K.; Mitsudo, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 482- 483.

⁶ Lee, J-H. ; Jeong, H. J. ; Jin, C. K.; Jang, S. H.; Kim, M. K.; Yoon, Y-J.; Lee, S-G. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*, 811-817.

Schéma II.2. Synthèse de dithioéther par Yoon et Lee⁶.

De manière générale, la synthèse des ligands dithioéthers peut aussi s'effectuer par alkylation de composés porteurs de fonctions thiol et est en deux étapes (

Schéma II.3)⁷. La première consiste en la formation d'un thiolate, RS^- , par action d'une base, sur la fonction thiol, $-\text{SH}$. La seconde étape consiste en la substitution nucléophile $\text{S}_\text{N}2$ d'un halogénoalcane

Tableau II.1. Liste des ligands synthétisés.

	Formule	Nom	Rend. (%)	T _{Fus} (°C)
L3		bis(m-tolylthio)méthane	83	-a-
L5		bis(4-bromophénylthio)méthane	80	71
L17		1,8-bis(m-tolylthio)octane	79	70
L18		1,8-bis(4-tertbutylphénylthio)octane	77	44
L19		1,8-bis(cyclohexylthio)octane	84	-b-
L20		1,8-bis(benzylthio)octane	82	-b-
-		1,8-bis(3,5-xyllylthio)octane	80	89
-		1,8-bis(2-méthyl-5-tertbutylphénylthio)octane	87	71

a-non mesuré ; b-liquide à T_{amb}.

⁷ Baliah, V.; Aparajithan, K. *J. Indian. Chem. Soc.*, **1992**, 69, 255-259.

par le thiolate. C'est réaction est alors très similaire à la synthèse de Williamson⁸ qui est une réaction organique formant un éther-oxyde à partir d'un halogénure organique et d'un alcool.

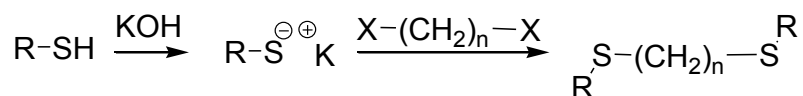


Schéma II.3. Synthèse de ligands dithioéthers utilisés (n= 1 à 8).

La mise en œuvre de cette synthèse s'effectue pour la première étape sous agitation à température ambiante des réactifs dissous dans de l'éthanol. Après environ une demi heure à une heure, la seconde étape peut débuter et l'halogénoalcane est additionné. Le mélange est alors porté à reflux pendant une à deux heures. Après refroidissement, un petit volume de méthanol est ajouté et le mélange est placé au froid. Le ligand précipite puis il est filtré et lavé par de petites fractions de méthanol froid. C'est cette méthode que nous avons choisi de suivre. Les synthèses de ligands ont été effectuées en utilisant les halogénoalcane suivant : dichlorométhane et 1,8-dibromooctane. Elles donnent lieu à de très bons rendements (voir Tableau II.1). Les autres ligands utilisés dans ce chapitre ont été synthétisés par le PR Knorr et ses collaborateurs.

II.1.b. Spectres UV-Vis des ligands dithioéthers

Les spectres d'absorption des ligands dithioéthers ont été réalisés dans du dichlorométhane et présentent un maximum d'absorption compris entre 274 nm et 283 nm pour les ligands $\text{RS(CH}_2)_n\text{SR}$ (n=1, 5) et aux environs de 260 nm pour les ligands $\text{RS(CH}_2)_8\text{SR}$ ⁹. Pour le ligand $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S(CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_{11}$ et le ligand $\text{PhCH}_2\text{S(CH}_2)_8\text{SCH}_2\text{Ph}$, le spectre d'absorption n'a pas pu être mesuré car les transitions impliquées interviennent en dessous de 250 nm soit hors limite de notre gamme de mesure.

Lorsque R comporte un noyau aromatique, on peut attribuer les bandes d'absorption aux transitions $\pi-\pi^*$ des noyaux aromatiques. En ce qui concerne le ligand $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11}$, la bande d'absorption est essentiellement due à l'interaction des atomes de soufre géminé car l'angle S-C-S favorise le recouvrement orbitalaire entre les doublets

⁸ Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Traité de chimie Organique 4ème édition*, Ed.de boeck, **2004**, p 339.

⁹ Chen, W. ; Yin, Q-X. ; Xie, C. ; Wang, J-K. ; Li, H. *Acta Cryst.*, **2004**, E60, o2147-o2148.

non-liants des deux soufres.¹⁰ Cette bande d'absorption correspond donc à une transition $n-\pi^*$ comme le montre la faible valeur de son coefficient d'extinction molaire.

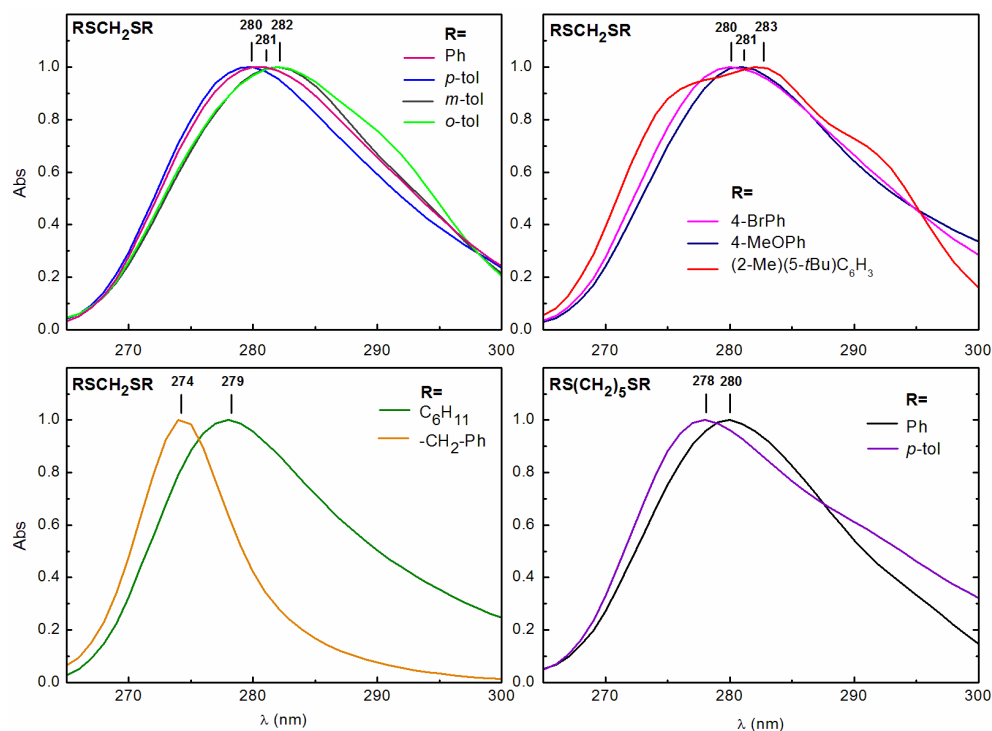


Figure II.1. Spectres d'absorption de ligands dithioéthers dans CH_2Cl_2 .

La comparaison entre groupements tolyle (Tol) vs. phényle (Ph) montre un décalage de la bande d'absorption vers le bleu qui augmente avec la longueur de chaîne des ligands $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ avec $n=1, 5$. Ce décalage s'accroît pour $n=8$. Cette tendance signifie que le gap énergétique $\pi-\pi^*$ augmente avec la longueur de la chaîne alkyle rendant la transition de plus en plus interdite ce qui est confirmé par la diminution de la valeur des coefficients d'ex-

Tableau II.2. Coefficients d'extinction molaire de ligands dithioéthers mesurés dans du DCM.

	Ligands	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
L1	PhSCH ₂ SPh	281 (5041)
L2	p-TolSCH ₂ STol-p	280 (4413)
L3	m-TolSCH ₂ STol-m	282 (3584)
-	o-TolSCH ₂ STol-o	282 (3935)
L4	p-MeOC ₆ H ₄ SCH ₂ S C ₆ H ₄ OMe-p	281 (4185)
L5	p-BrC ₆ H ₄ SCH ₂ S C ₆ H ₄ Br-p	280 (11005)
L6	(5-tBu)(2-Me)C ₆ H ₃ SCH ₂ S C ₆ H ₃ (2-Me)(5-tBu)	283 (1782)
L7	C ₆ H ₁₁ SCH ₂ SC ₆ H ₁₁	279 (19)
-	PhCH ₂ SCH ₂ SCH ₂ Ph	274 (134)
L13	p-TolS(CH ₂) ₅ STol-p	278 (2467)
L14	PhS(CH ₂) ₅ SPh	280 (2553)

¹⁰ Jeminet, G.; Kergomard, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 9, 3233-3243.

-tinctions molaires. Cette diminution est constatée aussi bien sur le passage phényle à tolyle que sur le passage $n=1$ à $n=5$.

Notons aussi que les ligands PhSCH_2SPh et $\text{PhCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{Ph}$ qui ne diffèrent que par l'insertion d'un carbone entre le groupement phényle et l'atome de soufre ont des maxima d'absorption respectivement à 281 nm et 274 nm. Cette insertion induit un effet hypsochrome causé par la perte de la conjugaison entre l'hétéroatome S et le groupement phényle.

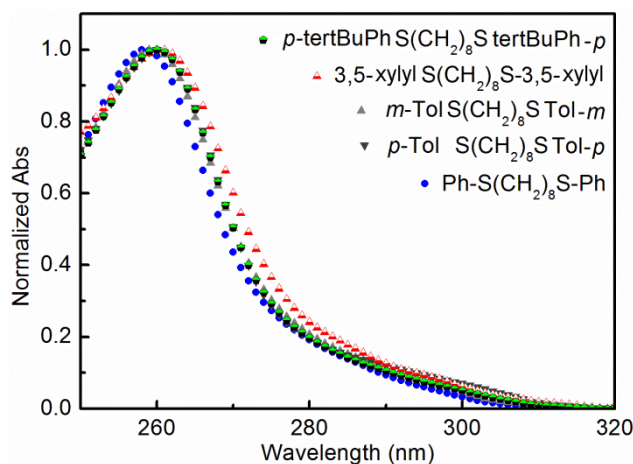


Figure II.2. Spectres d'absorption des ligands dithioéthers de type $\text{RS}(\text{CH}_2)_8\text{SR}$ mesurés dans une solution de DCM.

II.1.c. Partie expérimentale.

La numérotation des ligands suivants est discontinue car il a été décidé de les numéroter par ordre d'apparition dans la partie II.2 consacrée aux adduits formés.

- Des cristaux incolores du ligand bis(*p*-méthoxyphénylthio)méthane (**L4**) ont pu être isolés. La structure est montrée ci-dessous.

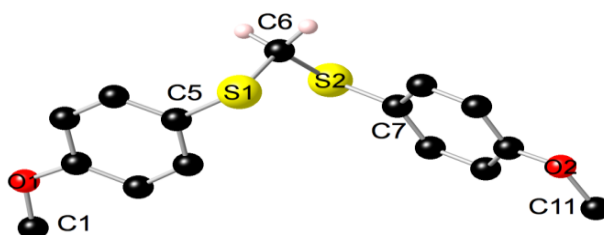


Figure II.3. Vue cristallographique du ligand **L4** à 115 K¹¹. Sélection de longueurs de liaisons [Å] et d'angles [°]: S1-C5 1.776(2), S1-C6 1.818(2), S2-C6 1.808(2), S2-C7 1.772(2), O1-C1 1.421(2), O1-C2 1.369(2), O2-C10 1.369(1), O2-C11 1.419(2), C5-S1-C6 100.430(70), C7-S2-C6 103.490(70), C2-O1-C1 117.180(120), C10-O2-C11 117.900(130), S2-C6-S1 117.320(90).

¹¹ Données cristallographiques: Empirical formula : $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; Formula weight : 292.40; Temperature/K : 115.0; Crystal system : orthorhombic; Space group : Pbca ; $a/\text{Å}$: 6.3356(3); $b/\text{Å}$: 16.2250(6); $c/\text{Å}$: 27.0548(10); $\beta/^\circ$: 90; Volume/ Å^3 : 2781.1(2); Z : 8; $\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$: 1.397; μ/mm^{-1} : 0.377; $F(000)$: 1232.0; Crystal size/ mm^3 : $0.25 \times 0.15 \times 0.15$; 2θ range for data collection : 5.022 to 55.042; Index ranges : $-8 \leq h \leq 8$, $-21 \leq k \leq 21$, $-35 \leq l \leq 35$; Reflections collected : 30115; Independent reflections : 3198 [$R(\text{int}) = 0.0426$]; Data/restraints/parameters : 3198/0/174; Goodness-of-fit on F^2 : 1.021; Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] : $R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0768$; Final R indexes [all data] : $R_1 = 0.0488$, $wR_2 = 0.0850$; Largest diff. peak/hole / $e \text{ Å}^{-3}$: 0.35/-0.22.

Les ligands ci-dessous ont été synthétisés :

• Bis(*para*-bromophénylthio)méthane **L5**

Rendement = 80%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.44 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.26 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 4.28 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 133.58, 132.50, 132.12, 121.53, 40.78.

• Bis(*meta*-tolylthio)méthane **L3**

Rendement = 83%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.34-7.19 (m, 6H), 7.07 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 4.36 (s, 2H), 2.35 (s, 6H).

• 1,8-bis(*meta*-tolylthio)octane **L17**

La structure cristallographique de ce ligand a été résolue¹².

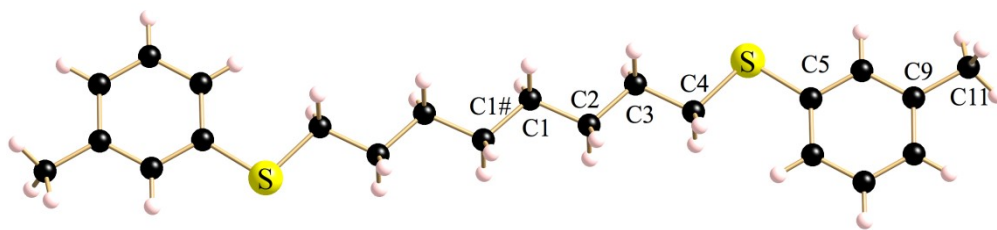


Figure II. 4 Vue cristallographique du ligand **L17** à 173 K. Sélection de longueur de liaison [Å]: C1-C2 1.525(3), C1-C1 1.527(5), C2-C3 1.527(3), C3-C4 1.526(3), C4-S 1.813(2), C5-C6 1.395(3), C5-C10 1.403(3), C5-S 1.763(3), C6-C7 1.386(4), C7-C8 1.385(4), C8-C9 1.394(4), C9-C10 1.390(3), C9-C11 1.506(3).

Rendement = 79%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.15 (m, 6H), 6.98 (d, 2H), 2.89 (t, 6H), 2.32 (s, 4H), 1.67-1.60 (m, 4H), 1.44-1.29 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 138.50, 136.65, 129.42, 128.61, 126.48, 125.71, 33.43, 29.05, 28.96, 28.69, 21.33.

• 1,8-bis(4-*tert*butylphénylthio)octane **L18**

Rendement = 77%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.32-7.25 (m, 8H), 2.88 (t, 4H), 1.66-1.58 (m, 4H), 1.46-1.36 (m, 4H), 1.33-1.27 (m, 22H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 148.94, 133.27, 129.04, 125.85, 34.40, 33.95, 31.27, 29.20, 29.01, 28.71.

• 1,8-bis(cyclohexylthio)octane **L19**

Rendement = 80%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.69-2.56 (m, 2H), 2.51 (t, 4H), 1.99-1.90 (m, 4H), 1.79-1.71 (m, 4H), 1.63-1.49 (m, 4H), 1.41-1.18 (m, 20H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 43.42, 33.74, 30.00, 29.10, 28.96, 26.14, 25.85.

¹² Données cristallographiques: Empirical formula : $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{S}_2$; Formula weight : 358.58 ; Temperature/K : 173.0 ; Crystal system : monoclinic ; Space group : P21/c ; a/Å : 5.6219(4) ; b/Å : 32.512(3) ; c/Å : 5.4658(4) ; $\beta/^\circ$: 95.598(7) ; Volume/Å³ : 994.28(15) ; Z : 2 ; $\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$: 1.198 ; μ/mm^{-1} : 0.269 ; F(000) : 338 ; Crystal size/mm³ : 0.50 × 0.20 × 0.10 ; 2 θ range for data collection : 2.51 to 25.99 ; Index ranges : $-6 \leq h \leq 6$, $-40 \leq k \leq 40$, $-6 \leq l \leq 6$; Reflections collected : 12603 ; Independent reflections : 12603 [R(int) = 0.0605] ; Data/restraints/parameters : 1946/0/110 ; Goodness-of-fit on F^2 : 1.147 ; Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] : $R_1 = 0.0547$, $wR_2 = 0.1095$; Final R indexes [all data] : $R_1 = 0.0718$, $wR_2 = 0.1174$; Largest diff. peak/hole / e Å⁻³ : 0.334/-0.203.

- 1,8-bis(benzylthio)octane **L20**

Rendement = 82%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.36-7.21 (m, 10H), 3.71 (s, 4H), 2.41 (t, 4H), 1.63-1.48 (m, 4H), 1.40-1.18 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 138.67, 128.85, 128.47, 126.89, 36.31, 31.37, 29.18, 29.07, 28.80.

- 1,8-bis(2,5-xylylthio)octane

Rendement = 84%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.94 (s, 4H), 6.79 (s, 2H), 2.89 (t, 4H), 2.28 (s, 12H), 1.70-1.57 (m, 4H), 1.44-1.29 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 138.40, 136.46, 127.57, 126.46, 33.46, 29.14, 29.02, 28.76, 21.27.

- 1,8-bis(2-methyl-5-tertbutylphénylthio)octane

Rendement = 87%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.31 (s, 2H), 7.11 (s, 4H), 2.88 (t, 4H), 2.34 (s, 6H), 1.71-1.60 (m, 4H), 1.51-1.39 (m, 8H), 1.31 (s, 18H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 149, 18, 135.35, 134.70, 129.74, 125.36, 122.70, 34.52, 33.17, 31.37, 29.12, 29.08, 28.89, 19.80.

II.2. Coordination de ligands de type $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ sur CuX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ et $n = 1, 2, 3, 4, 5, 8$)

Au travers de la variation de paramètres de synthèse tels que la nature du substituant R du ligand dithioéther (aryle, alkyle ou cycloalkyle), de la nature de l'halogène X (I, Br, Cl), du choix du solvant, de la stœchiométrie et de l'augmentation de la flexibilité du ligand, nous avons obtenu de nombreux adduits et allons rapporter leurs architectures et leurs propriétés physiques et photophysiques lorsque celles-ci sont présentes.

II.2.1 Coordination de ligands de type RSCH_2SR sur CuX

*Note : Une grande partie des résultats présentés ici a fait l'objet d'une publication dans Crystal Growth & Design.*¹³

Le ligand 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm) présente une large utilisation en chimie de coordination et de nombreux articles ont montré que ce ligand diphosphane peut adopter de nombreux modes de coordination pour former des complexes mono- et dinucléaires ainsi que des amas polymétalliques.^{14a-g} Il y a aussi quelques rapports sur les

¹³ Knorr, M. ; Khatyr, A. ; Aleo, A. D. ; El Yaagoubi, A. ; Strohmman, C. ; Kubicki, M. M. ; Roussel in, Y. ; Aly, S. M. ; Fortin, D. ; Lapprand, A. ; Harvey, P. D. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 5373-5387.

¹⁴ (a) Benner, L. S. ; Olmstead, M. M. ; Hope, H. ; Balch, A. L. *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *153*, C31-C35. (b) Puddephatt, R. *J. Chem. Soc. Rev.*, **1983**, *12*, 99-127. (c) Braunstein, P. ; De Meric de Bellefon, C. ; Ries, M. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1181-1186. (d) Chaudret, B. ; Delavaux, B. ; Poilblanc, R. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *86*, 191-243. (e) Mague, J. T. *J. Cluster Sci.*, **1995**, *6*, 217-269. (f) Oldham, S. M. ; Houllis, J. F. ; Sleigh, C. J. ; Duckett, S.

aspects structuraux et propriétés de composés di- et poly- nucléaires luminescents à base de Cu(I) pontés par du dppm.^{14h-n} Parallèlement, son analogue de soufre, PhSCH₂SPh (**L1**), a attiré beaucoup moins d'attention, bien que le bis(phénylthio)méthane affiche également des polyvalences intéressantes dans ses modes de coordination. En effet, un mode de liaison η^1 a été rapporté pour $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Fe(CO)}_2(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})][\text{BF}_4]$, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_2]$ et *trans*- $[\text{PdCl}_2(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_2]$ ¹⁵ ainsi que pour d'autres complexes contenant **L1** comme $[\text{Rh}(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ir}(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_3\text{Cl}_3]$ et $[\text{Ru}(\eta^1\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_2\text{Cl}_3\text{EtOH}]$.^{16a} Lors du traitement de **L1** avec $[\text{M}(\text{MeCN})_4][\text{ClO}_4]_2$, les complexes chélatés $[\text{M}(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_4](\text{ClO}_4)_2$ (M = Pd, Pt) sont formés.^{16a} D'autres exemples de complexes chélatés incluent les sels $[(\text{OC})_4\text{Re(PhSCH}_2\text{SPh)}][\text{BF}_4]$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe-(CO)(PhSCH}_2\text{SPh)}][\text{BF}_4]$.^{16b,c} De plus, **L1** est également connu pour agir comme un ligand pontant dans l'assemblage de cadres complexes tels que $[\text{Rh}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})(\mu_2\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_2]$, de composés polynucléaires et de MOFs (*metal-organic frameworks*)^{16b,d,17}

B.; Eisenberg, R. *Organometallics*, **2000**, *19*, 2985-2993. (g) Evrard, D.; Clement, S.; Lucas, D.; Hanquet, B.; Knorr, M.; Strohmman, C.; Decken, A.; Mugnier, Y.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1305-1315. (h) Camus, A.; Nardin, G.; Randaccio, L. *Inorg. Chim. Acta.*, **1975**, *12*, 23-32. (i) Yam, V. W.-W.; Lee, W.-K.; Cheung, K.-K.; Crystall, B.; Phillips, D. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3283-3287. (j) Bera, J. K.; Nethaji, M.; Samuelson, A. G. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 218-228. (k) Zhou, W.-B.; Dong, Z.-C.; Song, J.-L.; Zeng, H.-Y.; Cao, R.; Guo, G.-C.; Huang, J.-S.; Li, J. J. *Cluster Sci.*, **2002**, *13*, 119-136. (l) Di Nicola, C.; Effendy, F.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, *358*, 720-734. (m) Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Bolte, M.; Klein, A. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *12*, 134-143. (n) Naik, S.; Mague, J. T.; Balakrishna, M. S. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 3864-3873.

¹⁵ (a) Valderrama, M.; Contreras, R.; Arancibia, V.; Boys, D. J. *Organomet. Chem.*, **2001**, *620*, 256-262. (b) Thepot, J. Y.; Guerschais, V.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4843-4853. (c) Chiffey, A. F.; Evans, J.; Levason, W.; Webster, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2835-2840. (d) Awaleh, M. O.; Badia, A.; Brisse, F. *Acta Crystallogr.*, **2005**, *E61*, m1586-m1587. (e) Potapov, V. V.; Khisamutdinov, R. A.; Murinov, Y. I.; Baikova, I. P.; Puzin, Y. I. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1999**, *44*, 371-375. (f) Sanger, A. R.; Weiner-Fedorak, J. E. *Inorg. Chim. Acta.*, **1980**, *42*, 101-103.

¹⁶ (a) Murray, S. G.; Levason, W.; Tuttlebee, H. E. *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, *51*, 185-189. (b) Kuhn, N.; Schumann, H. J. *Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, 93-103. (c) Lippmann, E.; Kramer, R.; Beck, W. J., *Organomet. Chem.*, **1994**, *466*, 167-174. (d) Sanger, A. R.; Lobe, C. G.; Weiner-Fedorak, J. E. *Inorg. Chim. Acta.*, **1981**, *53*, L123-L124.

¹⁷ (a) Hilt, R. W.; Sherlock, S. J.; Cowie, M.; Singleton, E.; Steyn, M. M. d. V. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3161-3167. (b) Bu, X.-H.; Chen, W.; Du, M.; Biradha, K.; Wang, W.-Z.; Zhang, R.-H. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 437-439. (c) Awaleh, M. O.; Baril-Robert, F.; Reber, C.; Badia, A.; Brisse, F. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2964-2974. (d) Awaleh, M. O.; Badia, A.; Brisse, F. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 1897-1906. (f) Li, J.-R.; Bu, X.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 27-40. (g) Pour la chimie de coordination liée ligand bis(2-pyridylthio)méthane, voir : Bu, X.-H.; Xie, Y.-B.; Li, J.-R.; Zhang, R.-H. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7422-7430. (e) Concernant l'assemblage de polymères de coordination à base de Ag(I) avec le ligand *t*-BuSCH₂SBu-*t*, voir : Li, J.-R.; Zhang, R.-H.; Bu, X.-H. *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 829-835.

II.2.1.a. Coordination de PhSCH_2SPh sur CuI .

J'ai effectué la synthèse de l'adduit résultant de la coordination du ligand bis(phénylthio)méthane (**L1**), avec CuI afin d'approfondir son étude photophysique¹⁸ qui avait déjà été abordé en 2007 et qui ne présentait qu'un spectre d'émission à température ambiante. Le composé est un métallopolymère 1D $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\mu\text{-PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ (**D1-1**) issu de la réaction du iodure de cuivre(I) avec le ligand **L1** dans un ratio 2 : 1 dans de l'acétonitrile. La modification du ratio n'a pas d'influence sur la structure du matériau résultant.

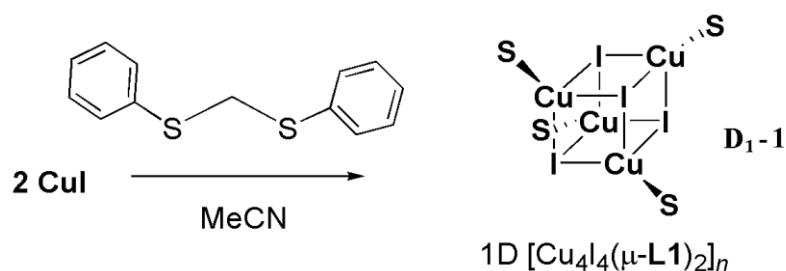


Schéma II.4. Synthèse de **D1-1**.

Il est formé par des motifs cubane pontés par les ligands **L1**. Entre chaque cubane, on dénombre deux ligands reliés au cuivre par des liaisons Cu-S avec une distance moyenne Cu-S de 2.312(1) Å. Les longueurs des liaisons Cu-I vont de 2.622 à 2.807 Å avec une moyenne de 2.688(1) Å. Les distances $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ vont de 2.666 à 2.815 Å avec une moyenne de 2.744(1) Å. Cette moyenne est inférieure mais relativement proche de la somme des rayons de van der Waals pour deux atomes de cuivre (2.8 Å) (Tableau II.3).

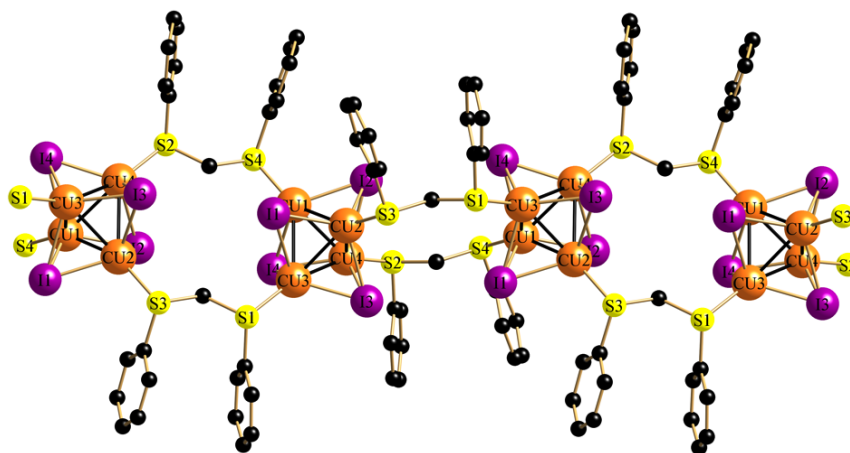


Figure II.5. Vue de la chaîne 1D de **D1-1** enregistrée à 235 K s'étendant le long de l'axe *c*. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

L'étude cristallographique à différentes températures révèle que **D1-1** appartient au système cristallin monoclinique. Cette étude montre aussi que **D1-1** subit une transition de phase qui

¹⁸ Peindy, H. N.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Knorr, M.; Strohmman, C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 13, 1823-1828.

s'opère entre 195 K et 235 K passant respectivement du groupe d'espace $C2/c$ à $P21/c$. La distance moyenne Cu $\cdots$ Cu (2,724 Å à 235 K) et le volume du tétraèdre de Cu₄ (2,370 Å³ à 235 K) augmentent plus rapidement que prévu à partir de corrélations linéaires valables pour les structures de 115 K à 195 K (Figure II.6 ; les valeurs extrapolées sont, respectivement, de 2,714 Å et 2,338 Å³ à 235 K). Il convient de noter, les distances Cu $\cdots$ Cu et les volumes des tétraèdres Cu₄ augmentent de façon monotone lors du réchauffement de 115 à 195 K comme déjà observé précédemment.

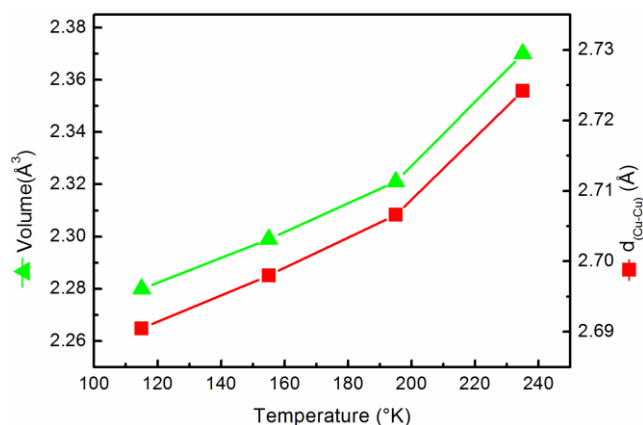


Figure II.6. Distances Cu $\cdots$ Cu et volumes du tétraèdre Cu₄ en fonction de la température de **D₁-1**.

On observe aussi que ces valeurs sont en augmentation de 1,4% (2,756 à 2,794 Å) et 4,4% (2,460 à 2,569 Å³), respectivement, dans la structure 1D [(Et₂S)₃{Cu₄(μ₃-I)₄}]_n^{19a} et de 1,8% (de 2,726 à 2,775 Å) et 5,4% (de 2,387 à 2,516 Å³)[Cu₄I₄{μ-*n*BuS(CH₂)₄SnBu₂}₂]_n^{15b} de 115 K à 275 K.

Tableau II.3. Sélection de quelques longueurs de liaison de **D₁-1** à 235 K.

Cu1–S4	2.309(1)	Cu1–I2	2.639(1)	Cu3–I3	2.622(1)
Cu2–S3	2.309(1)	Cu1–I4	2.728(1)	Cu3–I4	2.675(1)
Cu3–S1	2.317(1)	Cu2–I1	2.637(1)	Cu4–I2	2.802 (1)
Cu4–S2	2.312(1)	Cu2–I2	2.676(1)	Cu4–I3	2.693(1)
Cu1–Cu2	2.666(1)	Cu2–I3	2.720(1)	Cu3–I3	2.622(1)
Cu1–Cu3	2.795(1)	Cu3–I1	2.808(1)	Cu4–I4	2.626(1).
Cu1–Cu4	2.671(1)	Cu1–I1	2.639(1)	Cu3–Cu4	2.815(1)
Cu2–Cu3	2.700(1)	Cu2–Cu4	2.815(1)		

Dans le cas de **D₁-1**, une augmentation de la distance moyenne Cu $\cdots$ Cu de 1,25% et du volume du tétraèdre Cu₄ de 3,95% est observée dans la gamme 115-235 K et devraient atteindre au moins 1,9% (d Cu $\cdots$ Cu : 2,741 Å) et 6,1% (V(Cu₄) : 2,420 Å³) à 275 K par

¹⁹ (a) Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5834-5844. (b) Knorr, M.; Guyon, F.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Harvey, P. D. *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1184-1188.

extrapolation linéaire des segments formés par les données (195 et 235 K) du graphique présenté sur la Figure II.6. Ces dernières valeurs sont données dans l'hypothèse où la transition de phase $C2/c$ pour $P21/c$ se produit un peu au dessus de 195 K, mais en fait, nous savons seulement que cette transition a lieu entre 195 K et 235 K.

D'un point de vue spectrale, **D1-1** présente les bandes d'émissions HE et BE caractéristiques des structures de type cubane. A 298 K, les durées de vie sont de $0.6 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (420 nm) et $1.0 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (515 nm) et, à 77 K, de $0.7 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (420 nm) et $1.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (515 nm). Ces valeurs sont caractéristiques de la phosphorescence.

Conformément aux travaux de Ford²⁰, Vega²¹ et plus récemment de Perruchas, l'émission de faible énergie BE ($T_1 \rightarrow S_0$) est due à la combinaison d'un transfert de charge de l'halogénure vers le cuivre (XMCT) et d'une transition centrée sur le cuivre (*CC; $3d \rightarrow 4s, 4p$). Si elle est essentiellement indépendante de la nature du ligand, elle ne l'est pas de la distance Cu...Cu. L'émission à haute énergie HE ($T_2 \rightarrow S_0$) est associée à la transition mixte $^3\text{XLCT}/^3\text{MLCT}$.

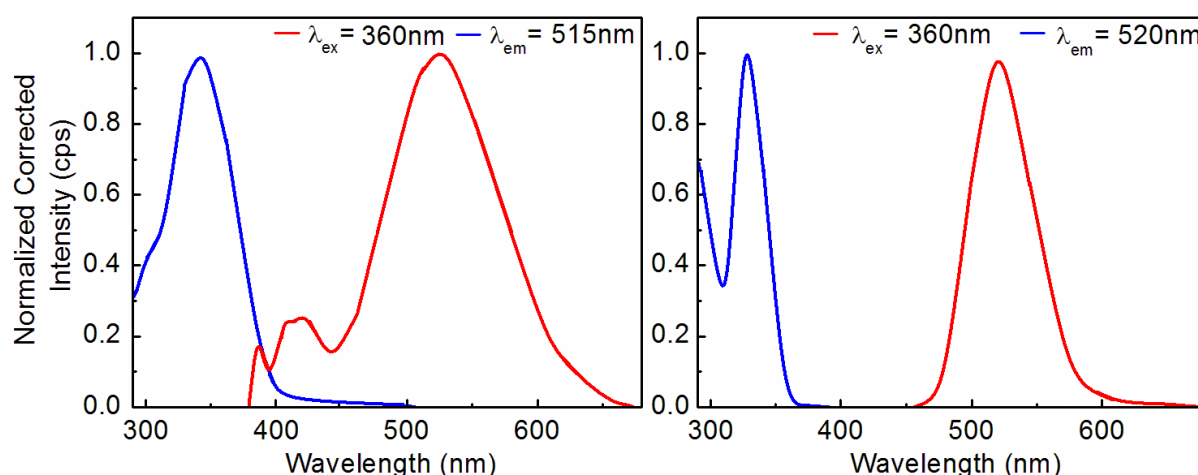


Figure II.7. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D1-1** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

J'ai aussi investigué d'un point de vue théorique ce polymère. Les calculs ont été effectués sur une section du polymère composé de trois motifs cubane afin de vérifier si la taille de l'oligomère influe sur le résultat. Au niveau d'énergie H-4, la densité électronique se situe en majorité sur les cubanes des extrémités de chaîne alors qu'au niveau énergétique H-3, elle s'y situe exclusivement. A partir de H-2 jusqu'au niveau HOMO, la densité migre progressivement vers les atomes de soufre. Au niveau LUMO, une grande partie de la densité

²⁰ (a) Vitale, M.; Ryu, C. K.; Palke, W. E.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 561-566. (b) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A.; Cariati, E.; Ugo, R.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10576-10584.

²¹ Vega, A.; Saillard, J. Y. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4012-4018.

électronique est portée par le ligand (46,91%) et notamment sa partie aromatique (24,35%). C'est au niveau L+1 que le ligand porte la majorité de la densité électronique (69,36%) et continue au niveau L+2 et L+3 avec des pourcentages du même ordre de grandeur. Au niveau L+4, un nouveau bouleversement se produit et la densité électronique est portée par le cubane Cu_4I_4 avec un pourcentage de 78,39%, soit supérieur à ceux des niveaux HOMO (Figure II.8 et Tableau II.4).

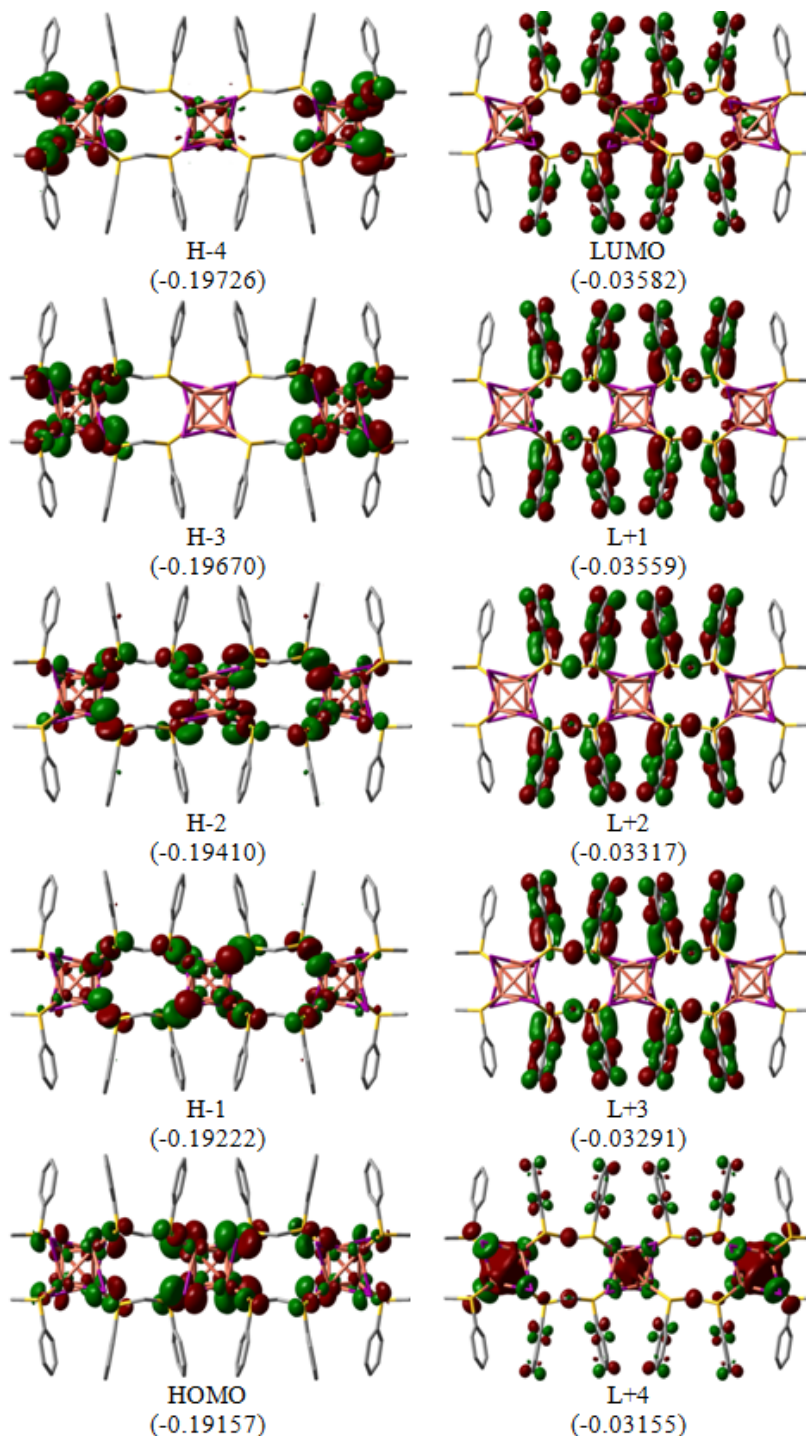


Figure II.8. Images des orbitales moléculaires de **D₁-1** (énergie donnée en Hartree).

Afin de connaître plus précisément la nature des états excités de BE, des calculs DFT ont également été en se concentrant sur l'orbitale moléculaire (OM) frontière. Les contributions atomiques calculées de HOMO à HOMO-4 de **D₁-1** partagent des caractéristiques communes au polymère **D₁-2**. Qualitativement, ces contributions sont calculées pour être majeures pour I (orbitale p_x ou p_y), moyennes pour S (orbitale p_z le long de la liaison Cu-S) et mineures pour Cu (l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ avec un lobe orienté le long de Cu-S). On notera que l'orbitale frontière vide LUMO implique les clusters Cu_4I_4 (interactions anti-liantes I (p_z)-Cu (hybride sp_z)) alors que pour LUMO+1 et LUMO+2 aucune contribution n'est calculée.

Tableau II.4. Pourcentage des contributions électroniques par fragment de HOMO-4 à LUMO+4 de **D₁-1**.

	H-4	H-3	H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2	L+3	L+4
Cluster Cu_4I_4	76.21	74.46	71.55	70.83	72.82	53.09	30.64	30.57	35.77	78.39
Ligands	23.79	25.54	28.45	29.17	27.18	46.91	69.36	69.43	64.23	21.61
S	19.16	20.60	22.34	22.96	22.09	7.35	13.01	12.44	11.49	3.71
Caromatiques	3.44	4.10	5.74	5.77	4.63	24.35	33.45	37.93	34.28	12.03
Caliphatiques	0.29	0.34	0.22	0.29	0.24	14.58	22.48	18.66	18.22	5.49

Un spectre d'absorption représentant les 100 premières transitions électroniques (voir l'annexe tableau AII.1) reliées aux bandes d'absorption a été généré à partir de calculs TD-DFT. Le maximum de la bande calculée est à ~ 305 nm. On remarque des bandes de faibles intensités à partir de 320 nm jusqu'à 360 nm. Dans l'ensemble, la forme du spectre calculé est compatible avec les spectres expérimentaux et donc le nombre d'unités n'influence pas le résultat des calculs.

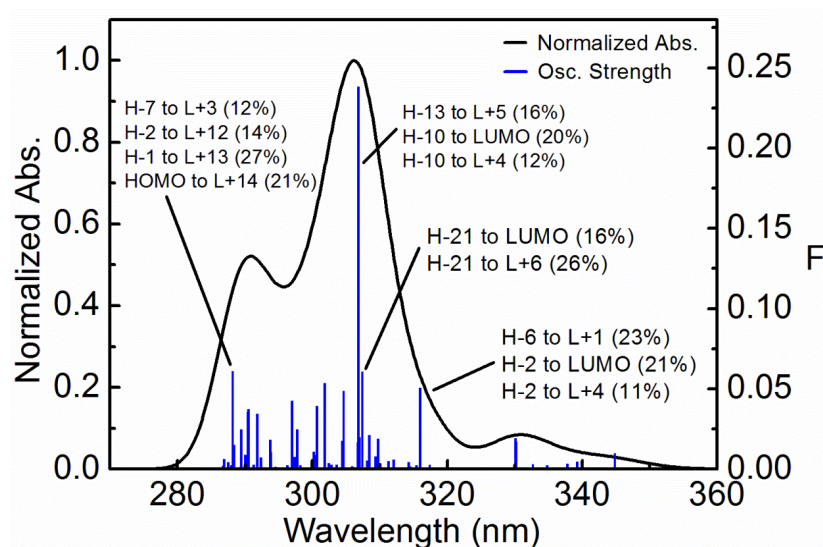


Figure II.9. Spectre d'absorption théorique de **D₁-1**.

Les transitions de plus faible énergie montrent la présence d'une quantité significative de la contribution HOMO-LUMO. Cette contribution est caractéristique des transitions CC*. Les autres contributions sont associées à un transfert de charge métal/halogénure vers le ligand ($^3\text{M/LCT}$ et $^3\text{X/LCT}$).

Ces calculs mènent à la constatation d'une petite différence dans la nature des états excités dans des matériaux contenant $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{ArSRSAr})_4$ (Ar = aryle, R= chaîne alkyle) par rapport à ceux rapportés pour $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{N}_4$ (N= pyridine et dérivé pyridinique).²⁰ De plus, on peut en conclure que la position des états excités est dépendante de la nature de l'halogène et du ligand, ainsi que de la séparation Cu...Cu.

II.2.1.b. Coordination de *p*-TolSCH₂STol-*p* sur CuI.

Nous avons voulu étudié l'influence d'un ligand stériquement plus volumineux sur les paramètres de maille et donc sur les propriétés photophysiques.

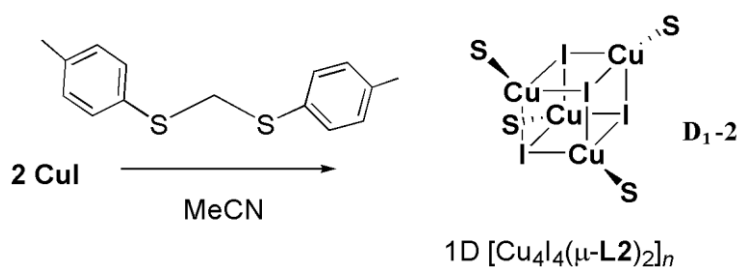


Schéma II.5. Synthèse de **D₁₋₂**.

Le polymère $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\mu\text{-L2})_2]_n$ (**D₁₋₂**) est issu de la réaction du iodure de cuivre(I) avec le ligand bis(*p*-tolylthio)méthane (**L2**) dans un ratio 2 :1 dans de l'acétonitrile. Il cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe d'espace $C2/c$.

La Figure II.10 montre que les unités tétranucléaires $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4$ sont doublement pontées par le ligand dithioéther pour former un ruban 1D. Comme dans la Figure II.5, les substituants aryles adoptent une orientation parallèle à une courte distance $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ipso}}$ de 3.459 Å. Au sein du groupe tétranucléaire, la distance Cu...Cu est comprise entre 2.652(3)-2.829(2) Å et la séparation moyenne de $[\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}(\mu\text{-L2})_2]_n$ étant un peu supérieure à celle rencontrée dans $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\mu\text{-L1})_2]_n$ (2.738 vs 2.678 Å à 173 K) reste inférieure à la somme de van der Waals (2.8 Å) de deux atomes de cuivre. De plus, les moyennes distances des liaisons Cu-S sont légèrement plus longues de [2.324(3) vs 2.297(2) Å] que pour $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\mu\text{-L1})_2]_n$. Les longueurs des liaisons Cu-I tombent dans la gamme de 2.634 (2)-2.756 (2) Å.

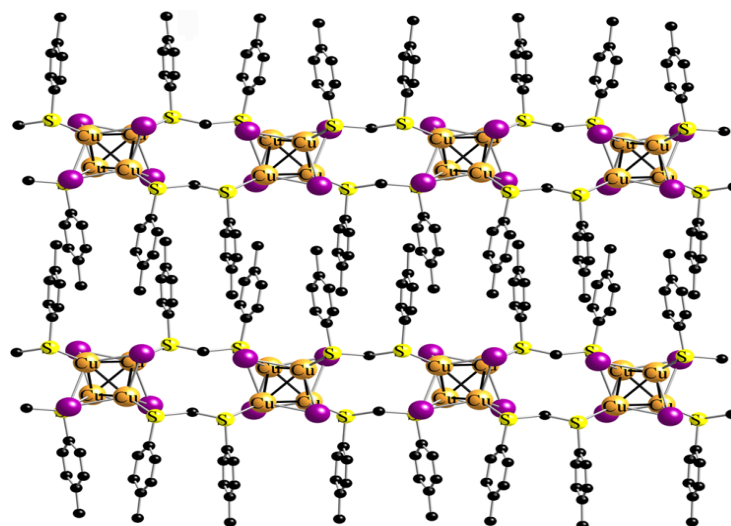


Figure II.10. Vue de la disposition parallèle des chaînes 1D de **D₁₋₂** le long de l'axe *c*. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

D'un point de vue spectral, **D₁₋₂** présente les bandes d'émissions HE et BE caractéristiques des structures de type cubane. A 298 K, une durée de vie de $1.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 500 nm et, à 77 K, de $1.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 510 nm. Ces valeurs sont caractéristiques de la phosphorescence.

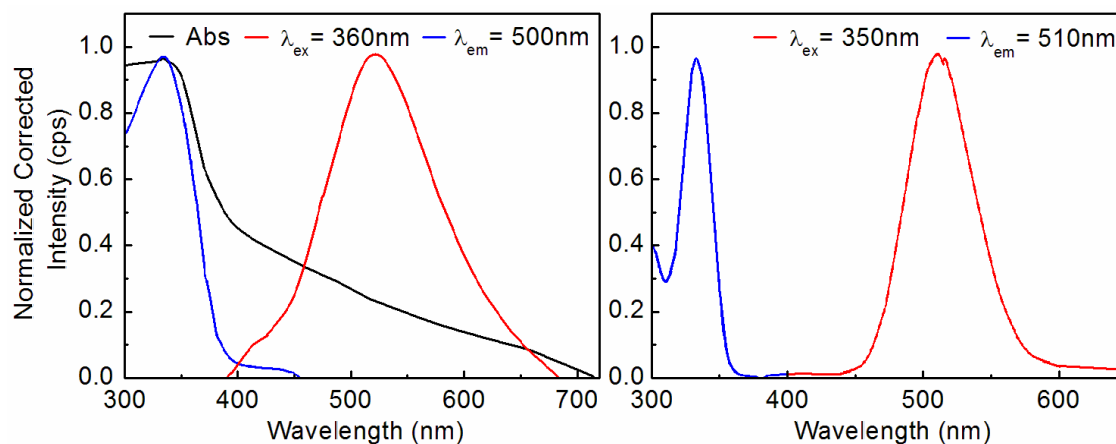


Figure II.11. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₁₋₂** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

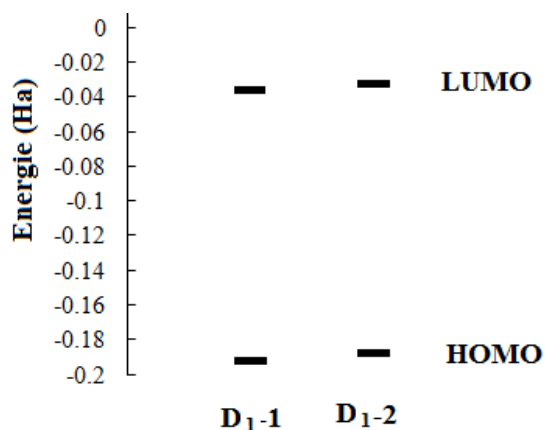


Figure II.12. Représentation des gaps énergétiques HOMO-LUMO de **D₁₋₁** et **D₁₋₂**.

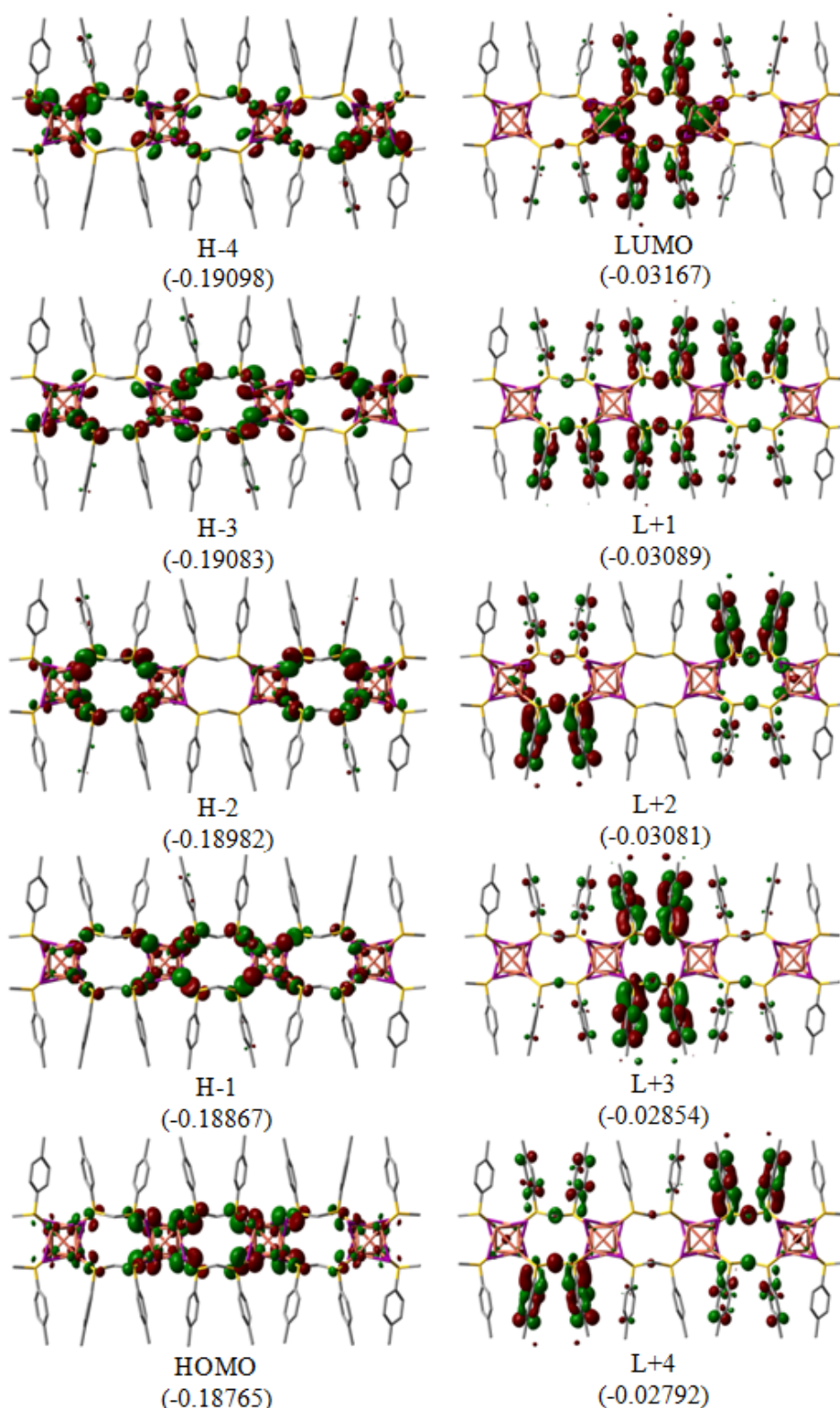


Figure II.13. Images des orbitales moléculaires de D_{1-2} (énergie donnée en Hartree).

D'un point de vue théorique, on constate une grande similitude entre les polymères D_{1-1} et D_{1-2} malgré le fait d'avoir utilisé 4 unités Cu_4I_4 lors du calcul. Les commentaires émis au sujet de D_{1-1} sont valables pour D_{1-2} . Pour D_{1-2} , la distribution de la densité électronique est très similaire à D_{1-1} dans les niveaux H-4, H-3, H-2 et HOMO avec un pourcentage

d'environ 70% centré sur le cubane. Au niveau LUMO, une grande partie de la densité électronique est toujours portée par le cubane (62.86%) et les atomes de soufre du ligand portent 8.1% et 15.4% pour les carbones aromatiques). C'est au niveau L+1 que la transition de densité électronique s'effectue avec environ 66% porté par le ligand dont 26.7% par les carbones aromatiques. Au niveau L+2, ces pourcentages diminuent au profit d'une localisation sur le cubane. Le niveau L+3 retrouve des pourcentages similaires bien qu'un peu plus faible à ceux de L+1 alors que L+4 retrouve des pourcentages similaires bien qu'un peu plus faible à ceux de L+2. Les gaps énergétiques HOMO-LUMO de **D₁₋₁** et **D₁₋₂** sont presque identiques (respectivement, 0.15575 Ha et 0.15598 Ha) ce qui est en accord avec la forte similitude structurelle.

Tableau II.5. Pourcentage des contributions électroniques par fragment de HOMO-4 à LUMO+4 de **D₁₋₂**.

	H-4	H-3	H-2	H-1	HOMO	LUMO	L+1	L+2	L+3	L+4
Cluster Cu ₄ I ₄	72.14	69.88	70.35	70.07	71.36	62.86	33.88	44.76	34.21	46.66
Ligands	27.86	30.12	29.65	29.93	28.64	37.14	66.12	55.24	65.79	53.34
S	22.07	23.84	22.62	23.38	23.18	8.10	15.16	9.51	16.25	9.64
C _{aromatiques}	5.05	5.63	6.39	5.93	4.87	15.45	26.73	26.05	29.06	27.04
C _{aliphatiques}	0.29	0.24	0.28	0.29	0.26	11.68	21.74	17.30	17.33	14.27

On relèvera tout de même une petite différence par rapport à **D₁₋₁** à propos de HOMO-4 qui dans les polymères **D₁₋₂** implique l'ensemble des motifs Cu₄I₄. Cela peut être associé à la taille de l'oligomère utilisé pour les calculs.

Par conséquent, la nature des états excités dans les polymères **D₁₋₁** et **D₁₋₂** (et très probablement tous les polymères contenant le motif cubane Cu₄I₄S₄ présentés ici) est une combinaison de *CC et ³(M/X)LCT. Ces résultats sont en accord avec les travaux théoriques de Ford et Perruchas jusqu'ici cités.

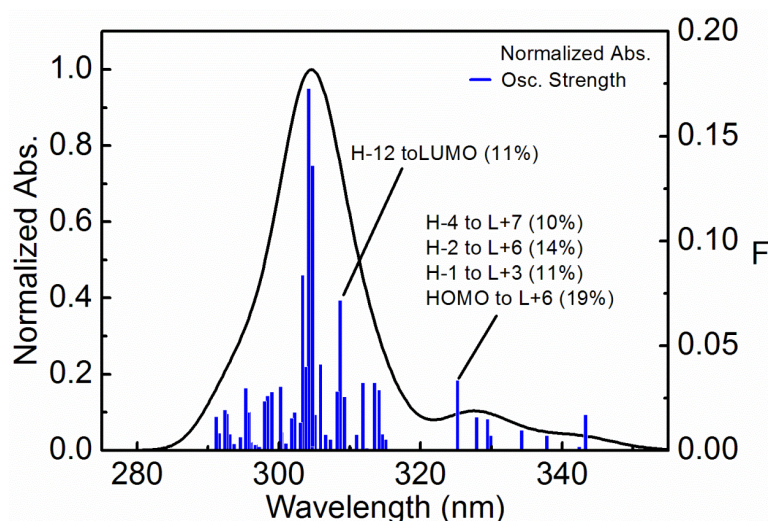


Figure II.14. Spectre d'absorption théorique de **D₁₋₂**.

II.2.1.c. Coordination de *m*-TolSCH₂STol-*m* sur CuI.

Après avoir observé les changements dus au groupement tolyle, nous avons voulu savoir si la position du méthyle (Me) sur le phényle influait sur les paramètres de maille et sur les propriétés de l'adduit résultant. Nous avons donc étudié, ici avec le méthyle en position méta du phényle, la coordination du ligand bis(*m*-tolylthio)méthane (**L3**) avec CuI dans un ratio 2 :1 dans une solution d'ACN. Le produit est un polymère [Cu₄I₄(**L3**)₂]_n (**D1-3**). La résolution cristallographique de **D1-3** montre une chaîne 1D cristallisant dans le système orthorhombique et appartenant au groupe d'espace *Pca21*. Elle est constituée de clusters tétranucléaires cubanes fermés Cu₄I₄ avec des distances moyennes Cu···Cu de 2.733 Å à 115 K.

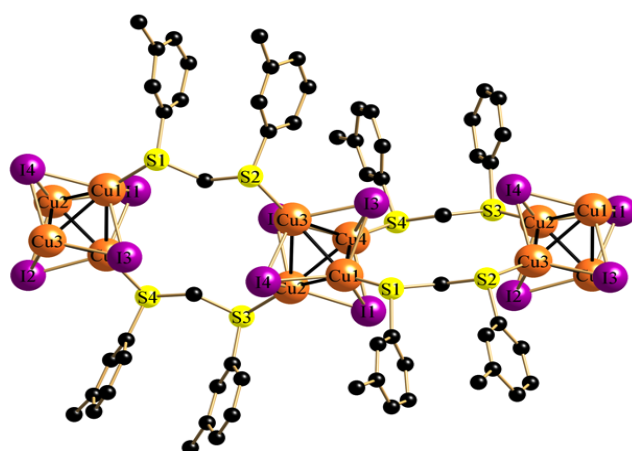


Figure II.15. Vue de la chaîne 1D de **D1-3** enregistrée à 115 K le long de l'axe *a*.

D1-3 présente les bandes d'émissions HE et BE caractéristiques des structures de type cubane. A 298 K, une durée de vie de $10.3 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 537 nm et, à 77 K, de $5.9 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 520 nm. Notons que les bandes HE ont des durées de vie supposées $< 1 \mu\text{s}$ (limite de détection). Ces valeurs sont caractéristiques de la phosphorescence.

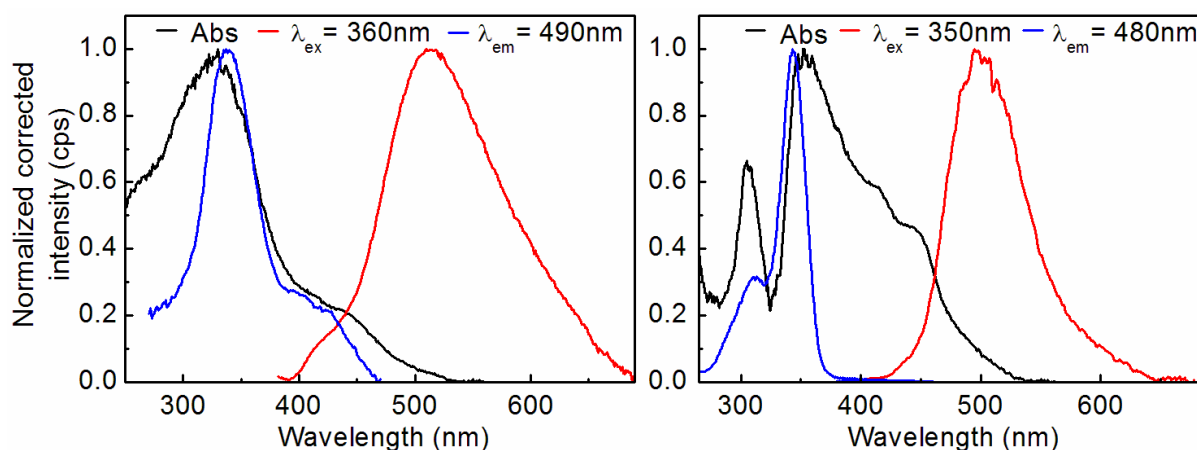


Figure II.16. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D1-3** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.1.d. Coordination de *p*-MeOC₆H₄SCH₂S C₆H₄OMe-*p* sur CuI.

Via l'utilisation d'un groupement mésomère donneur, méthoxy, plus fort que le simple groupement méthyle en position para sur le groupement phényle du ligand dithioéther, nous avons voulu connaître les effets sur la structure puis sur la photophysique de l'adduit résultant.

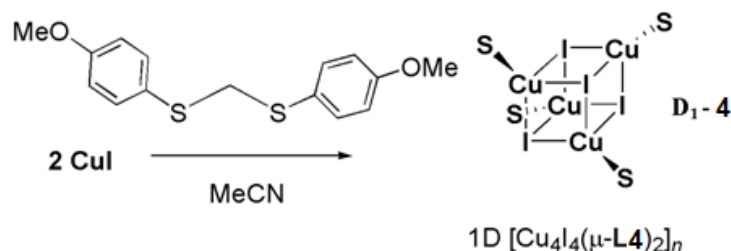


Schéma II. 6. Synthèse de **D₁-4**.

La réaction de CuI avec le bis(4-méthoxyphénylthio)méthane (**L4**) dans une solution d'ACN pour un ratio 2:1 CuI/ligand donne des cristaux incolores d'un polymère possédant la même topologie de réseau que **D₁-1** et **D₁-2**. La résolution cristallographique à 115 K montre un polymère de formule générale [**Cu₄(μ₃-I)₄**](μ-L₄)₂ (**D₁-4**) cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique *Cc*.

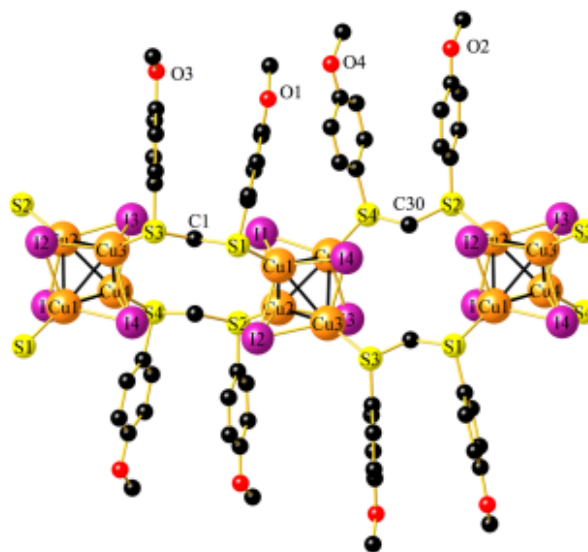


Figure II.17. Vue de la chaîne 1D de **D₁-4** enregistrée à 115 K le long de l'axe *c*. Sélection de longueur de liaison [Å]: Cu1-S1 2.314(2), Cu2-S2 2.316(2), Cu3-S3 2.316(2), Cu4-S4 2.314(2), Cu1-I1 2.671(1), Cu1-I2 2.741(1), Cu1-I4 2.620(1), Cu2-I1 2.768(1), Cu2-I2 2.686(1), Cu2-I3 2.627(1), Cu3-I2 # 2.626(1), Cu3-I3 # 2.682(1), Cu3-I4 # 2.758(1), Cu1-Cu2 2.805(1), Cu1-Cu3 2.770(1), Cu1-Cu4 2.641(1), Cu2-Cu3 2.680(1), Cu2-Cu4 2.698(1), Cu3-Cu4 # 2.824(1). Transformation de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalent: # *x* + 1/2, -*y* + 1/2, *z* + 1/2.

Au sein de chaque cluster, la distance Cu...Cu est comprise entre 2.625 Å et 2.802 Å pour une distance moyenne de 2.722 Å ce qui est proche de la valeur observée pour **D₁-2**. Les distances moyennes Cu-S et Cu-I sont respectivement de 2.310 Å et 2.679 Å.

D₁-4 présente les bandes d'émissions HE et BE caractéristiques des structures de type cubane. A 298 K, une durée de vie de $10.3 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 550 nm et, à 77 K, de $57.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 420 nm et $24.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 546 nm. Ces valeurs sont caractéristiques de la phosphorescence.

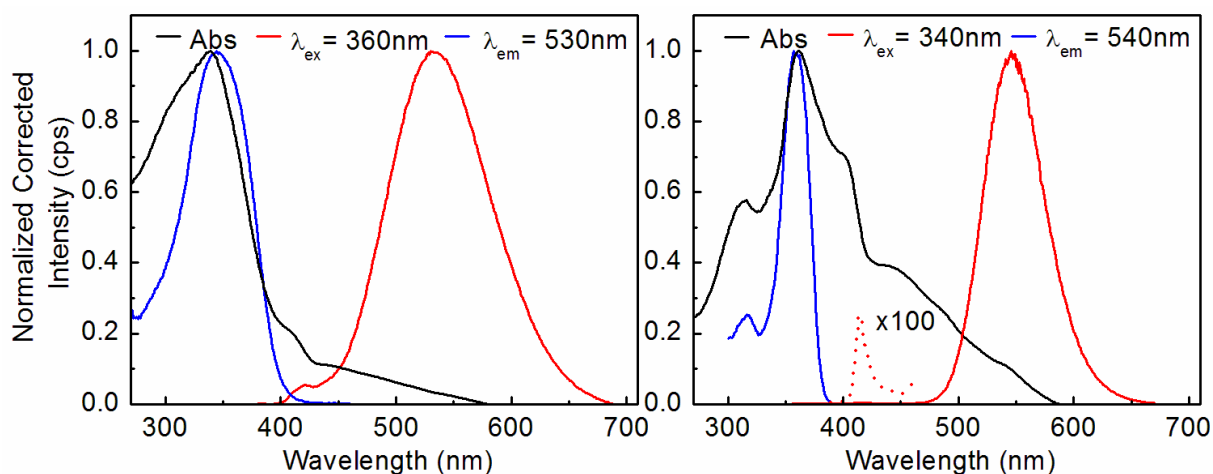


Figure II.18. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₁-4** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.1.e. Coordination de *p*-BrC₆H₄SC₂H₄SC₆H₄Br-*p* sur CuI

Nous avons choisi d'utiliser le ligands bis(*p*-bromophénylthio)méthane (**L5**) car la présence du brome au sein du ligand lui donne non seulement un caractère électro-attracteur mais le rend aussi plus volumineux. Ces deux paramètres étaient susceptibles d'engendrer un changement significatif dans la structure de l'adduit.

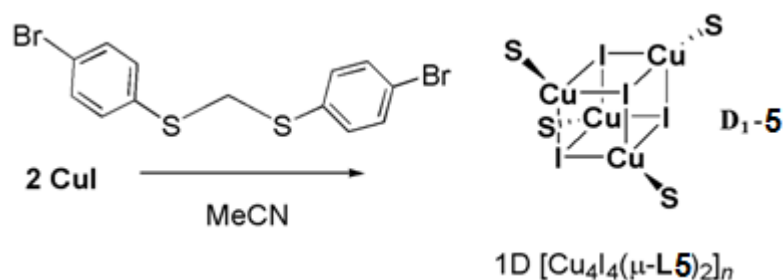


Schéma II.7. Synthèse de **D₁-5**.

Toujours synthétisé dans un ratio 2 :1 ligand/CuI dans une solution d'acétonitrile, le composé $[\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}(\mu\text{-L5})_2]_n$ (**D₁-5**) est un polymère 1D où les clusters à motifs cubane fermés Cu₄I₄ sont pontés par les ligands bis(*p*-bromophénylthio)méthane.

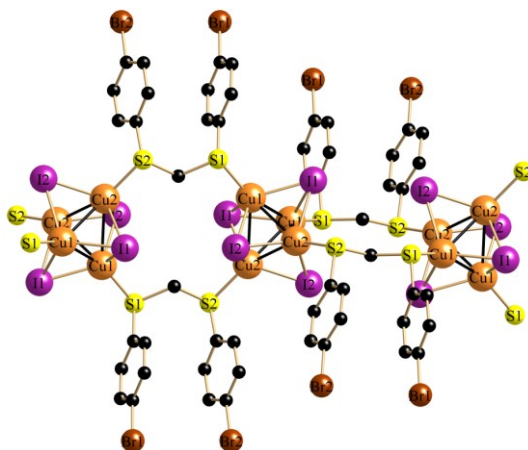


Figure II.19. Vue de la chaîne 1D de **D₁-5** enregistrée à 115 K le long de l'axe *c*. Sélection de longueurs de liaisons [Å]: I1–Cu1 2.672(1), I1–Cu1# 2.638(1), I1–Cu2 2.696(1), I2–Cu1 2.765(1), I2–Cu2# 2.628(1), I2–Cu2 2.704(1), Br1–C5 1.896(7), Br2–C11 1.889(7), Cu1–Cu1# 2.633(2), Cu1–Cu2# 2.676(1), Cu1–Cu2 2.826(1), Cu2–Cu2# 2.731(1), Cu1–S1 2.314(2), Cu2–S2 2.322(2). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : # 1-x, +y, 1/2-z. #1 x, y-1, z #2 x, y+1, z.

Comme **D₁-1**, **D₁-2** et **D₁-4**, **D₁-5** cristallisent dans le groupe d'espace *C2/c*. Une étude cristallographique a été menée à différentes températures par le PR Kubicki pour savoir si, comme dans le cas de **D₁-1**, une transition de phase avait lieu et si les paramètres métriques évoluaient. Cette étude révèle que les distances Cu···Cu moyen (Å) et les volumes des tétraèdres déformés Cu₄ (Å³) augmentent régulièrement de 2.728 à 2.762 (1.2%) et de 2.375 à 2.463 (3.7%), respectivement, vers 160 K et que les volumes des tétraèdres I₄ varient très peu et irrégulièrement à partir de 10.386 (235 K) à 10.403 Å³ (275 K). Elle révèle aussi qu'il n'y a pas de transition de phase et que le groupe d'espace est indépendant de la température

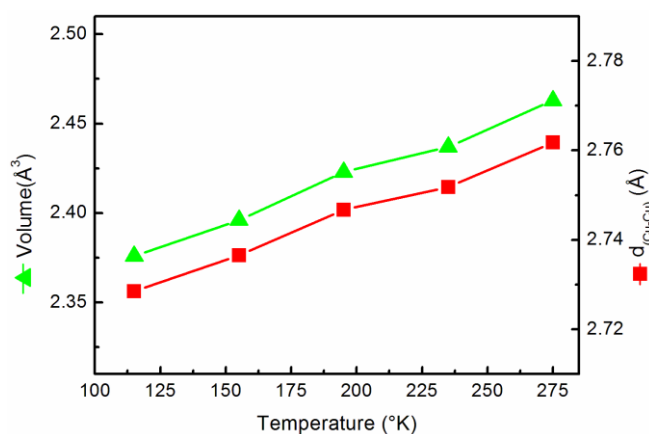


Figure II.20. Distance Cu···Cu et volume du tétraèdre Cu₄ fonction de la température pour **D₁-5**.

Ce composé est peu luminescent à température ambiante avec trois bandes d'émission à 416 nm, 440 nm et 528 nm. A 77 K, on observe une double émission à 414 nm et 494 nm caractéristique des motifs cubane. Avec un décalage vers le bleu de 34 nm de la bande BE, le thermochromisme est observable à l'œil nu. Notons aussi qu'avec **D₁-2** et **D₁-3**, **D₁-5**

présentent les plus longues distance Cu $\cdots$ Cu (**D**₁₋₂ : 2.738 Å, **D**₁₋₃ : 2.733 Å, **D**₁₋₅ : 2.741 Å et respectivement) et les plus courtes longueurs d'ondes d'émission de la bande BE (**D**₁₋₂ : 510 nm, **D**₁₋₃ : 500 nm, **D**₁₋₅ : 494 nm, à 77 K).

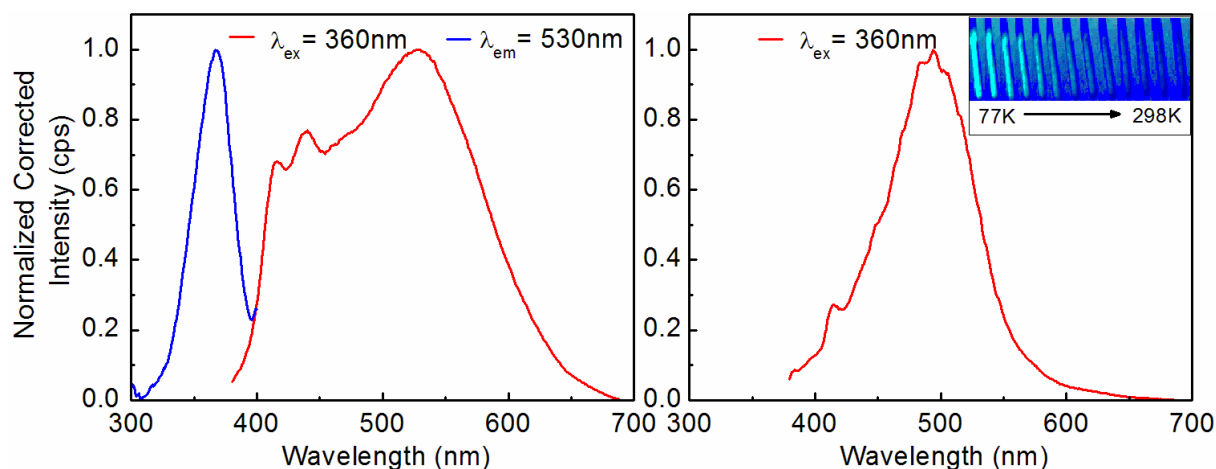


Figure II.21. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D**₁₋₅ à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide. Photographies sous irradiation à 254 nm.

II.2.1.f. Coordination de (2-Me)(5-*t*Bu)C₆H₃SC₂H₃(2-Me)(5-*t*Bu) sur CuI.

Nous avons aussi choisi d'utiliser le ligand bis(5-*tert*-butyl-2-méthylphénylthio)méthane (**L6**) car avec ses groupements *tert*-butyle (*t*Bu) et méthyle sur le phényle, il présentait un encombrement stérique plus important que pour **L2**, idéal pour étudier l'influence du paramètre stérique sur les paramètres métriques. Malgré l'encombrement stérique qu'il exerce, la complexation du ligand **L6** avec CuI dans une solution d'ACN produit un polymère 1D [$\{Cu_4(\mu_3-I)_4\}(\mu-L6)_2\}_n$ (**D**₁₋₆), cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique *C*2/*c*.

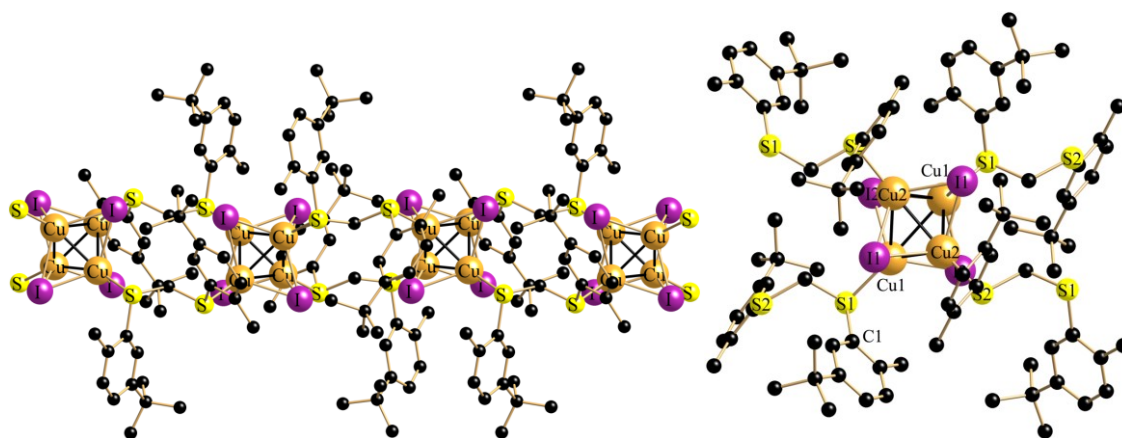


Figure II.22. Vue de la chaîne 1D de **D**₁₋₆ enregistrée à 115 K le long de l'axe *c*. (gauche) et vue de la structure locale du cubane (droite).

Un regard plus attentif sur le cluster tétranucléaire $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4$ de **D1-6** montre que chaque atome de cuivre est lié par un groupe S-Ar avec une longueur moyenne de liaison Cu-S de 2.322 Å, ce qui est proche de celle de **D1-2**. Les distances Cu...Cu individuelles sont très différentes et se situent entre 2.582 et 2.868 Å pour une distance moyenne étant de 2.722 Å à 173 K. Il est surprenant que malgré l'encombrement stérique provoqué par les groupes aryles de **L6**, les distances Cu...Cu et Cu-S ne se soient pas allongées par rapport à celles observées pour **D1-2**.

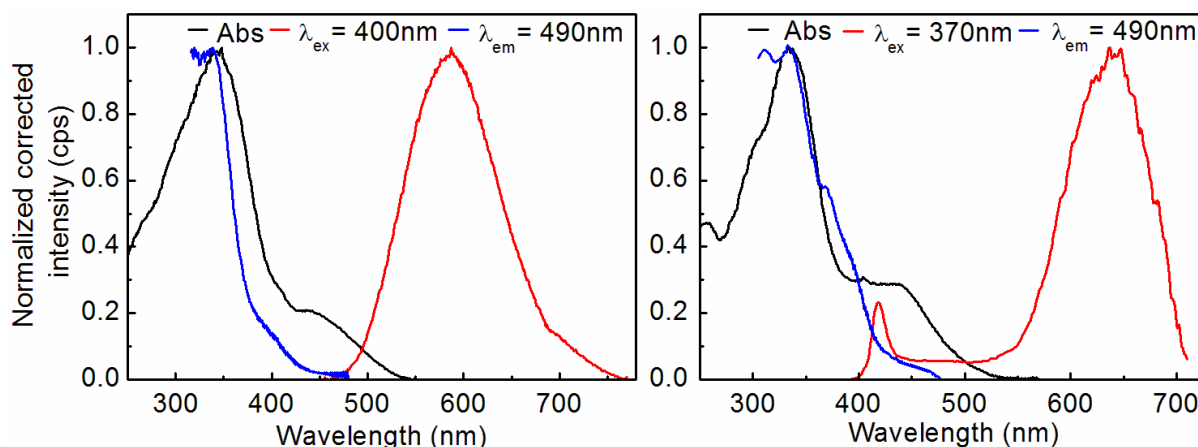


Figure II.23. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D1-6** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

D1-6 représente une exception intéressante dont le maximum d'émission de la bande BE est placé en dehors de la fenêtre spectrale 500-550 nm commune aux autres composés. Elle se place à 595 nm à 298 K et à 640 nm à 77 K, qui est la luminescence la plus décalée vers le rouge dans cette série. Une observation qualitative montre que les émissions *CC sont sensibles aux distances Cu...Cu dans le noyau Cu_4I_4 . En effet, **D1-6** possède avec **D1-4** les plus courtes distances ((2.722 et 2.721 Å, respectivement) et parallèlement les plus longues longueurs d'ondes d'émission pour cette bande (640 et 550 nm à 77 K, respectivement).

Les durées de vie des émissions de **D1-6** sont de $1.1 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 570 nm à 298 K et de $1.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$ et $9.2 \pm 0.1 \mu\text{s}$ à 420 et 640 nm à 77 K, respectivement.

II.2.1.g. Coordination de $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11}$ sur CuI.

L'utilisation du ligand bis(cyclohexylthio)méthane (**L7**) provient du fait qu'il nous était alors possible de conserver un motif cyclique mais non aromatique et de voir l'impact sur la structure et les propriétés photophysiques. Or la synthèse du composé **D1-7** qui résulte de la coordination du ligand **L7** avec CuI dans une solution d'acétonitrile dans un ratio CuI-Ligand 1 : 2 a été réalisée sans qu'aucune structure cristallographique ne soit résolue. En revanche, ce

composé présente une forte émissivité sous une lampe UV-Vis. Cette émission est qualitativement plus intense en comparaison avec son homologue aromatique **L1** (PhSCH₂SPh). Une tentative d'explication pourrait être que la nature aliphatique de ce substituant cyclohexyle est un donneur plus fort, ce qui aurait pour effet d'intensifier l'émission. En l'absence de DRX, on ne connaît malheureusement pas la dimensionnalité ni les distances Cu^{III}··Cu. Au vu des résultats de l'analyse élémentaire¹, la formation de SBU de type Cu₂I₂L₂ semble raisonnable.

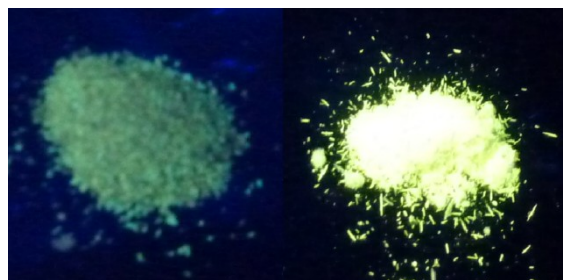


Figure II.24. Photographie comparative de **D1-1** (gauche) et **D1-7** (droite) sous lampe UV-Vis 366 nm

Une étude spectrale approfondie a donc été réalisée. Étonnamment, l'allure du spectre d'émission est proche des allures des spectres d'émission généralement observées pour une structure à motifs cubane. Comme pour **D1-6**, un décalage vers le rouge de la BE est observé lors du passage à 77 K (de 537 à 553 nm pour **D1-7** et de 595 à 640 nm pour **D1-6**).

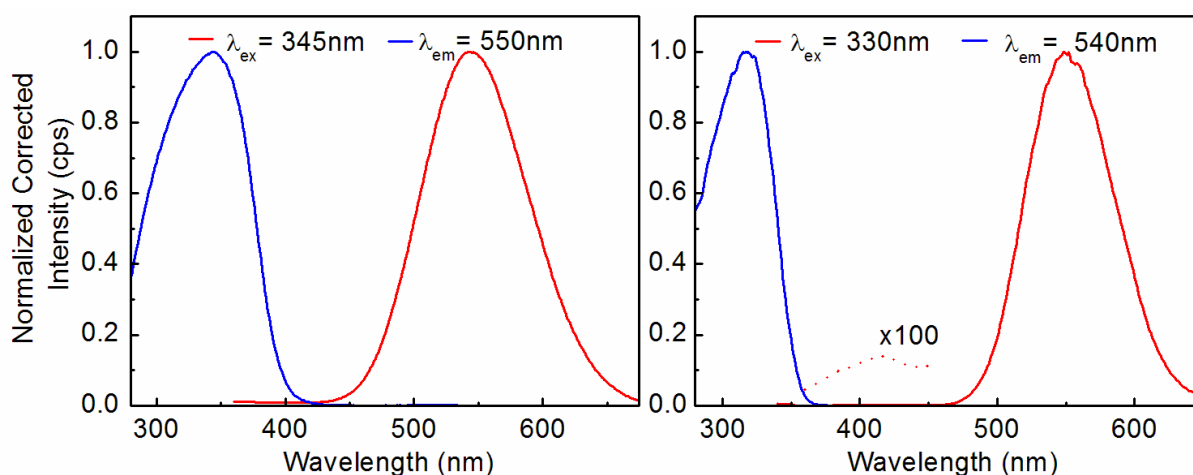


Figure II.25. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D1-7** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Des temps de vie caractéristiques de la phosphorescence ont été mesurés avec une valeur de $8.045 \pm 0.28 \mu\text{s}$ à 537 nm à 298 K et $4.878 \pm 0.04 \mu\text{s}$ à 411 nm et $11.89 \pm 0.37 \mu\text{s}$ à 553 nm à 77 K. Comparativement à **D1-1**, les temps de vie de la bande BE sont plus longs (à

¹ Résultat de l'analyse élémentaire de **D1-7** pour une C : 36.01 %, th : 35.90 % ; H : 5.74 %, th : 5.56 % ; S : 15.21 %, th : 14.75 %.

peine 1 μ s à 515 nm et 1.2 μ s à 298 K et 77 K pour **D₁₋₁**). On ne peut exclure que la nature du substituant R (cyclohexyle vs phényle) joue un rôle important dans cet allongement de la durée de vie ainsi que la structure globale de l'adduit (effet de la dimensionnalité, par exemple).

II.2.1.h. Coordination de PhSCH₂SPh sur CuBr.

Dans le but d'évaluer l'influence de l'ion halogénure sur le processus d'auto-assemblage avec un ligand dithioéther, nous nous sommes intéressés à des cristaux d'un polymère de coordination 1D de composition $[\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}(\text{L1})_2]_n$ (**D₁₋₈**) (avec **L1**=PhSCH₂SPh). Peu d'exemples d'adduits issus de la coordination de dithioéthers acycliques $\text{RS} \cap \text{SR}$ coordonnant du CuBr sont connus. Une résolution cristallographique montre que deux noyaux rhomboédriques $\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}$ agissent comme des nœuds de connexion, qui sont liés par deux ligands $\mu_2\text{-PhSCH}_2\text{SPh}$ générant un ruban 1D. Cette disposition constructive est comparable à celle du composé issu de la littérature $[\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}(\mu\text{-}p\text{-EtSCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{SEt-}p)_2]_n$ ², où deux ligands 2,2'-bis(éthylthiométhyl) biphényl relie les SBUs dinucléaires $\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}$ donnant lieu à un brin 1D infini tel que rencontré dans le polymère **D₁₋₈**. Les longueurs moyennes de liaison Cu-Br de cet exemple sont un peu plus longues que celles de **D₁₋₈** [2.518 (1) vs 2.461 (1) Å], les séparations entre les centres métalliques sont presque identiques [2.918 vs 2.919 (1) Å] et les distances moyennes de la liaison Cu-S sont légèrement plus longues [2.324 (3) vs 2.297 (2) Å]. Par comparaison avec les distances moyennes de la liaison Cu-S de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\mu\text{-L1})_2]_n$ (**D₁₋₁**) [2.309 (2) vs 2.297 (2) Å], on constate que la nature de l'halogénure n'affecte pas la longueur de ce lien.

Sur la base de la différence de pertes de masse relative (en %) pour les traces ATG de **D₁₋₈**, la décomposition thermique est associée à une simple perte/décomposition des ligands **L1**. La présence de plus d'un plateau suggère que le motif, ici Cu_2Br_2 , se dissocie du fait de la perte des ligands bromures. Le résidu supérieur à 10% au-delà de 800°C provient du résidu de cuivre. Ce composé est thermiquement stable jusqu'à 240°C (température où 5% de la masse a été perdue).

² Toyota, S.; Matsuda, Y.; Nagaoka, S.; Oki, M.; Akashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 3115-3121.

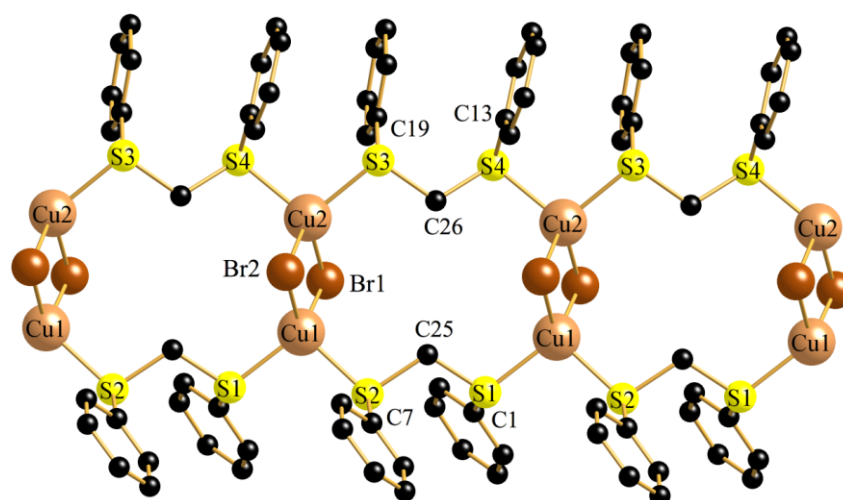


Figure II.26. Vue du ruban 1D de **D1-8** le long de l'axe *b*. Sélection de longueurs de liaisons [Å] et d'angles [°]: Cu1–S1 2.294(2), Cu1–S2 2.314(2), Cu2–S3 2.335(2), Cu2–S4 2.325(2), Cu1–Br1 2.449(1), Cu1–Br2 2.438(1), Cu2–Br1 2.475(1), Cu2–Br2 2.483(1), Cu1–Cu2 2.919(1); S1–Cu1–S2 99.210(50), S3–Cu2–S4 102.100(50), S1–C25–S2 113.200(300), S3–C26–S4 115.400(300), Br1–Cu1–Br2 108.360(30), Br1–Cu2–Br2 106.120(30), Cu1–Br1–Cu2 72.730(20), Cu1–Br2–Cu2 72.770(20), Br1–Cu1–S1 119.930(40), Br1–Cu1–S2 103.860(40), Br2–Cu1–S1 106.240(40), Br2–Cu2–S2 119.880(40), Br2–Cu2–S3 113.980(40), Br2–Cu2–S4 106.490(40). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : #1 *x*, *y*-1, *z* #2 *x*, *y*+1, *z*

De manière générale, les adduits basés sur CuBr sont beaucoup moins luminescents que leurs homologues basés sur CuI. Ainsi, les bandes d'émission de **D1-8** à 298 K et 77 K présentent un maximum au voisinage de 400 nm et une lente décroissance vers les basses énergies que l'on pourrait considérer comme une longue traine ou un épaulement de la bande.

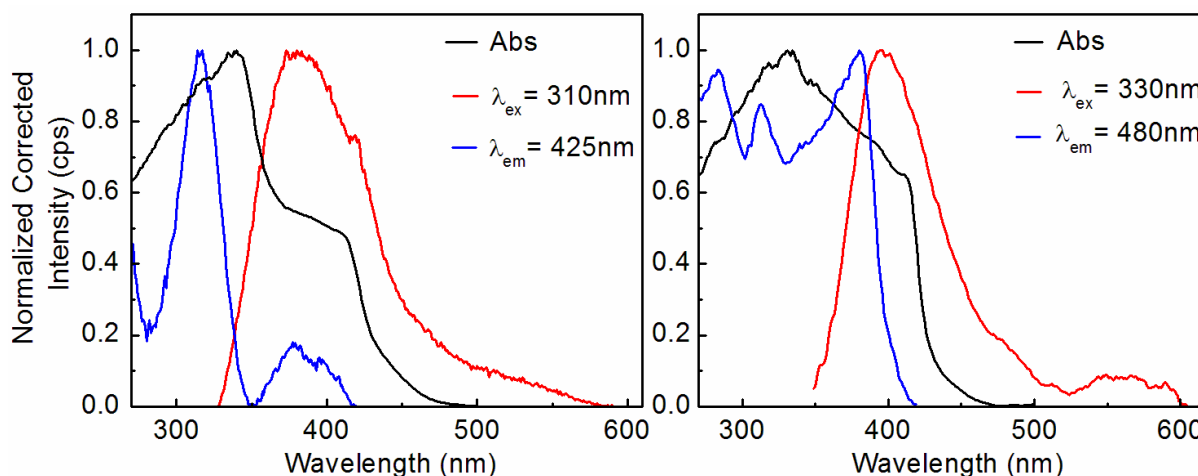


Figure II.27. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D1-8** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Ces allures de bande d'émissions rappellent très clairement celles précédemment rapportées par notre équipe sur des motifs rhomboédriques similaires ($S_2Cu(\mu-X)CuS_2$, $X = Br, I$)³. Avec des durées de vie dans l'échelle de temps de la microseconde, ces émissions sont

³ Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 9917-9934.

également attribuables à de la phosphorescence (298 K : $10.0 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (380 nm) et $12.0 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (503 nm) ; 77 K : $11.5 \pm 0.3 \mu\text{s}$ (410 nm) et $11.3 \pm 0.1 \mu\text{s}$ (550 nm)). En s'appuyant sur une ancienne étude computationnelle réalisée par l'équipe *Harvey* sur des espèces bimétalliques connexes $[\text{Ag}_2(\mu\text{-X})_2(\text{dmb})_2]$ (X = Cl, Br, I; dmb = 1,8-diisocyanomenthane)⁴, on a pu assigner ces émissions à des transitions de type transfert de charges de groupes halogène/métal vers le ligand (M/XLCT).

II.2.1.i. Coordination de *p*-TolSCH₂STol-*p* sur CuBr.

Un composé de structure similaire à **D₁₋₈** a été synthétisé et étudié. Il s'agit d'une espèce centrosymétrique 0D $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{L2})_4]$ (**D₁₋₉**) à cluster rhomboédrique qui est coordonné par 4 ligands bis(*p*-tolylthio)méthane (**L2**) indépendants (Figure II.28). Cette synthèse a été effectuée à de nombreuses reprises dans des ratio métal/ligand différents avec pour produit final **D₁₋₉**. La distance Cu $\cdots$ Cu de 2.807(1) Å est à la limite de la somme de van der Waal rayons de deux atomes de cuivre. On notera que d'autres études⁵ ont récemment montré des distances Cu $\cdots$ Cu plus longues (ex : 2.919(4) Å).

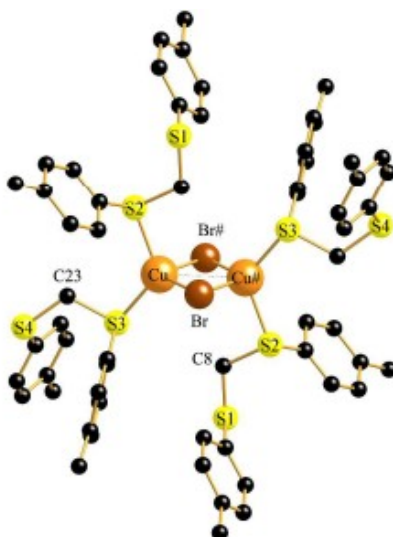


Figure II.28. Vue cristallographique du complexe dinucléaire **D₁₋₉**. Sélection de longueurs de liaisons [Å] et d'angles [°]: Cu–S2 2.316(1), Cu–S3 2.261(1), Cu–Br 2.442(1), Cu–Br# 2.524(1), Cu $\cdots$ Cu# 2.801(1); S2–Cu–S3 118.110(20), Br–Cu–Br# 111.098(9), Cu–Br–Cu# 68.900(9). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : # 1–x, –y, 1–z.

Dans **D₁₋₉**, on relève une asymétrie des longueurs de liaisons Cu–Br (0.08 Å) souvent vue dans les noyaux Cu_2Br_2 alors qu'elle n'est que de 0.01 Å pour **D₁₋₈**, le rendant plus symétrique. L'angle Cu–Br–Cu de **D₁₋₉** est plus aigu que celui de **D₁₋₈** [68.91(2) vs 72.77(10)°] en raison de leurs différentes séparations Cu $\cdots$ Cu [**D₁₋₈**, 2.919(1) Å et **D₁₋₉**, 2.807(1) Å].

⁴ Piche, D.; Harvey, P. D. *Can. J. Chem.*, **1994**, 72, 705-713.

⁵ (a) Lucas, C. R.; Liang, W.; Miller, D. O.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4508-4513. (b) Lee, S. Y.; Park, S. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11335-11341.

Les spectres d'excitation et d'émission ont été mesurés à température ambiante. Le spectre d'excitation est semblable à celui mesuré pour **D1-8** avec deux bandes vers 315 nm et 390 nm tout comme le spectre d'émission qui lui présente un maximum vers 475 nm. Les conclusions menant à l'attribution de ce signal sont identiques à celles faites pour **D1-8**, c'est-à-dire M/XLCT.

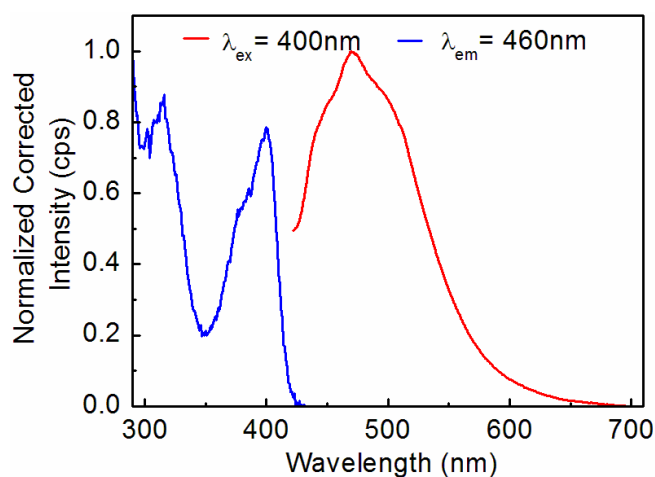


Figure II.29. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D1-9** à 298 K à l'état solide.

II.2.1.j. Coordination de *p*-MeOC₆H₄SC₂H₄SC₆H₄OMe-*p* sur CuBr.

Nous avons aussi étudié le polymère 1D [$\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}(\text{L4})_2$] (**D1-10**) qui présente une structure similaire à **D1-8** malgré une différence de groupe d'espace monoclinique (*Pn* pour **D1-8** vs *P2₁/c* pour **D1-10**). Ce ruban possède des motifs rhomboédriques Cu₂Br₂ assez symétriques (distances Cu-Br de 2.463(1) et 2.457(1) Å). On note une distance Cu $\cdots$ Cu de 2.810(2) Å nettement plus courte comparativement à son analogue structural **D1-8** (2.919(1) Å) mais très proche de celle trouvée dans **D1-9** (2.810(1) Å). Il ne semble donc pas avoir de tendance claire au sein des composés coordonnés avec CuBr entre la distance Cu $\cdots$ Cu et la substitution en position para (H, Me, OMe) des dithioéthers ArSCH₂SAr.

Sur la base de la différence de pertes de masse relative (en %) pour les traces ATG de **D1-10**, la décomposition thermique est associée à une perte de ligands **L4** dans un premier temps, puis à une perte de ligands bromures. Le résidu observé au-delà de 700°C est attribuable à un résidu de cuivre. Ce composé est thermiquement stable jusqu'à 253°C. La comparaison des dérivés des traces de polymère **D1-8** et **D1-10** indique que le polymère contenant des groupes phényles est moins stable d'environ 35°C à celui contenant les groupes méthoxy-phényle.

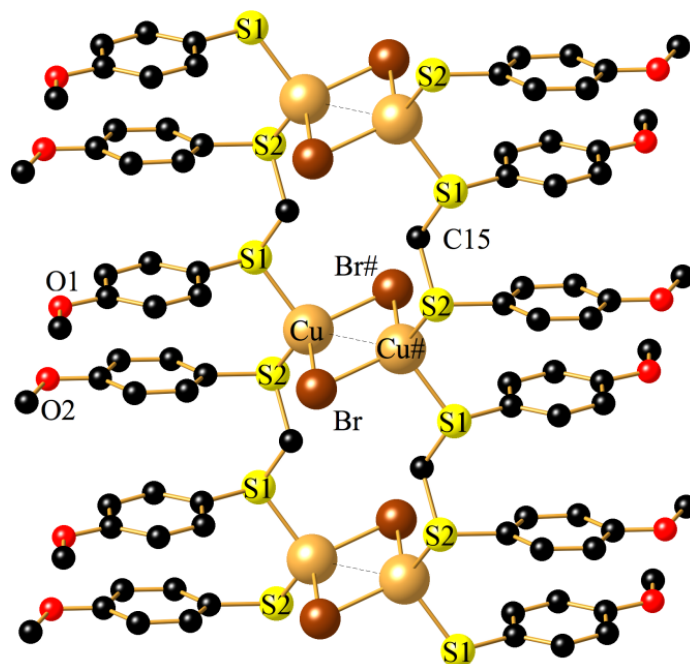


Figure II 30. Vue du ruban 1D de **D₁-10** le long des axes *X*. Sélection de longueurs de liaison [Å] et d'angles [°]: Cu–S1 2.332(2), Cu–S2 2.322(2), Cu–Br 2.457(2), Cu–Br#1 2.462(2), Cu···Cu# 2.810(2); S1–Cu–S2 104.140(50), Br–Cu–Br#1 110.350(40), Cu–Br–Cu 69.650(40).

Les bandes d'émission **D₁-10** montrent, aux deux températures, un maximum au voisinage de 400 nm (comme pour **D₁-8**). La bande d'émission se prolonge par une longue traine vers les basses énergies. Cette allure de spectre d'émission a déjà été rencontrée pour des adduits incorporant des motifs rhomboédriques Cu₂Br₂. A 298 K, la durée de vie mesurée à 380 nm est de 24.2 ± 0.1 μ s. A 77 K, la durée de vie mesurée à 410 nm est de 26.2 ± 1.3 μ s.

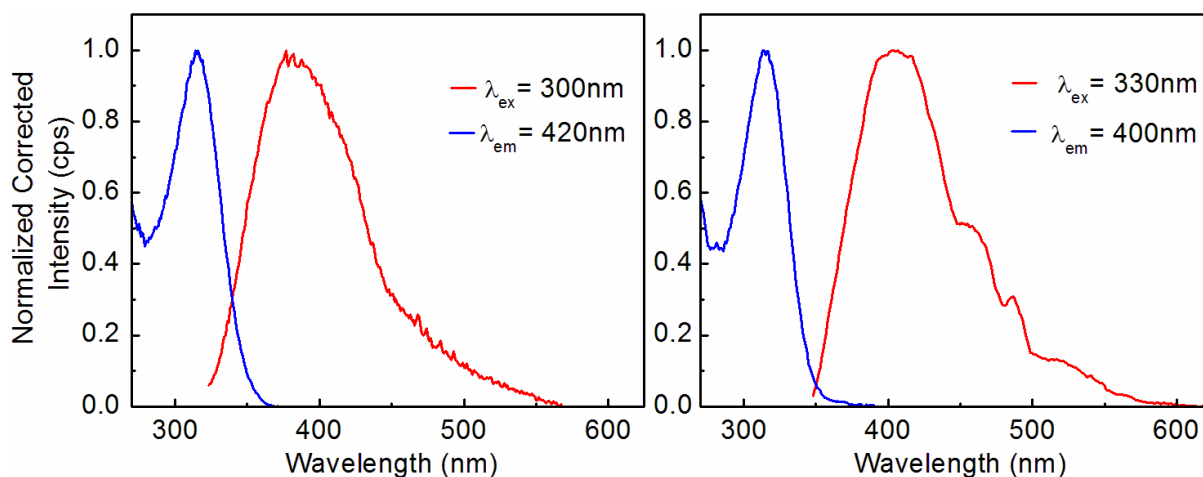


Figure II.31. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₁-10** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.2. Coordination de ligands de type $\text{RS}(\text{CH}_2)_2\text{SR}$ sur CuX

Dans cette partie, nous avons effectué des synthèses utilisant des ligands ayant une substitution aliphatique non cyclique et présentant un allongement de l'espaceur alkyle pour obtenir la rupture du recouvrement orbitalaire SCS afin de voir les conséquences sur les propriétés structurales et photophysiques des adduits.

II.2.2.a. Coordination de $t\text{BuS}(\text{CH}_2)_2\text{StBu}$ sur CuI .

Pour étudier l'impact sur la nucléarité, la dimensionnalité et sur les propriétés de luminescence, CuI a été traité avec le ligand $t\text{BuS}(\text{CH}_2)_2\text{StBu}$ (**L8**) dans un rapport 1:1. Il en résulte un composé 0D $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{L8})_2]$ (**D2-1**) se présentant sous la forme d'un dimère centrosymétrique de type rhomboïde tout comme son homologue aromatique 2D $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2\{\text{PhS}(\text{CH}_2)_2\text{SPh}\}_2]_n$ rapporté par Knorr et Guyon⁶. Mais contrairement au mode μ_2 -pontant du ligand $\text{PhS}(\text{CH}_2)_2\text{SPh}$, **L8** adopte un mode de coordination chélatant, rarement rencontré. Le complexe cristallise dans un système monoclinique et appartient au groupe d'espace $P12_1/c1$. Les deux soufres d'un même ligand cordonnent le même atome de cuivre en formant un cycle pentagonal. Les deux Cu sont équivalents et la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 2.669(1) Å (inférieur à la somme des rayons de van der Waals). Les distances Cu-I sont de 2.578 Å et 2.652 Å soit une distance moyenne de 2.6149 Å. Les distances Cu-S sont de 2.356 Å et 2.330 Å soit une distance moyenne de 2.343 Å.

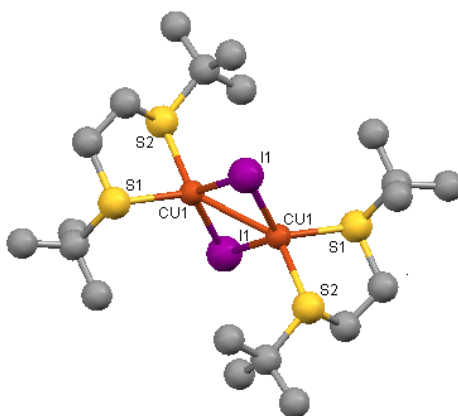


Figure II.32. Vue du complexe dinucléaire **D2-1**.

Le composé **D2-1** présente deux bandes d'émissions aux deux températures. A 298 K, les maxima d'émission sont à 384 nm et 489 nm et à 77 K, ces maxima sont à 386 nm et 492

⁶ Knorr, M., Guyon, F. *Luminescent Oligomeric and Polymeric Copper Coordination Compounds Assembled by Thioether Ligands*, in *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers, Volume 10*, Ed A. S. Abd-El Aziz, C. E. Carraher, P. D. Harvey, C. U. Pittman and M. Zeldin, **2010**.

nm. La largeur de bande à mi-hauteur, plus petite à 77 K qu'à 298 K, indique que l'enveloppe de l'émission BE comporte une large part de niveaux d'énergie d'origine vibroniques. La faible influence de la température sur la position des bandes HE et BE ainsi que leur position est en adéquation avec les caractéristiques structurales. En effet des ligands dithioéthers chélatant chacun un Cu n'offrent que peu de degré de liberté et donc peu d'états vibrationnels. La bande BE située entre 450 et 500 nm peut être considérée comme une caractéristique propre au motif Cu_2I_2 . Cependant l'agencement entre ces motifs peut influencer grandement la position. Par comparaison avec les spectres de motifs cubane déjà présentés, pourrait attribuer la bande HE à une transition MLCT et la bande BE à une transition $^*CC / \text{XMCT}$. Bien sûr cette hypothèse nécessite des calculs comme support.

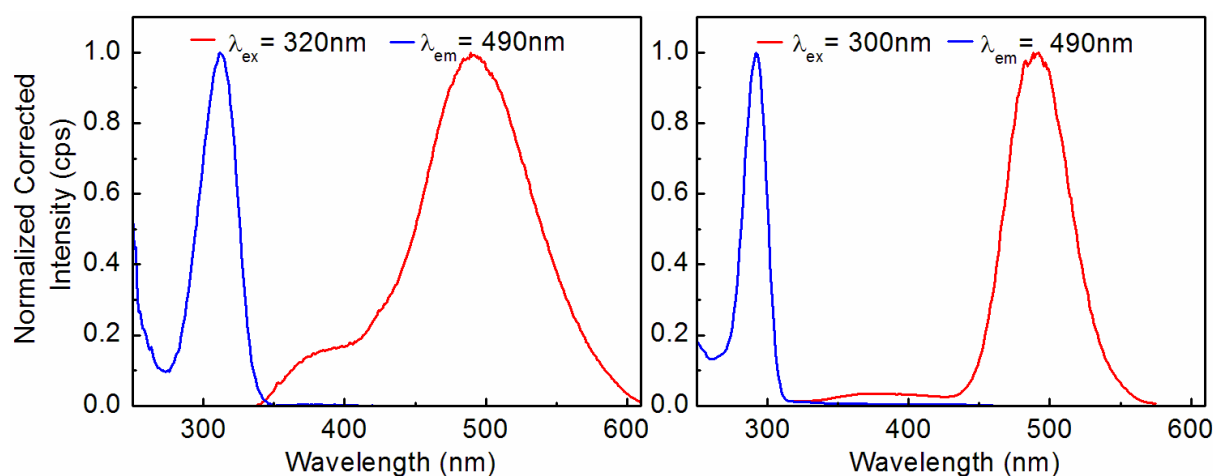


Figure II.33. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₂-1** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.2.b. Coordination de $i\text{-PrS}(\text{CH}_2)_2\text{SPr-i}$ sur CuI .

Avec un ligand porteur du groupement donneur $i\text{Pr}$ qui est moins encombrant que $t\text{Bu}$, ce composé se présente sous la forme de dimères OD $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\text{L9})_2]$ (**D₂-2**) où **L9** = $i\text{PrS}(\text{CH}_2)_2\text{SiPr}$ de type rhomboïde. Les deux complexes dinucléaires illustrés dans la Fig. II.34 sont indépendants. Ils cristallisent dans le système monoclinique et appartiennent au groupe d'espace $P12_11$. De nouveau, le ligand **L9** est chélatant comme son homologue **L8**. Pour le premier dimère, la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 2.673(2) Å et il est centrosymétrique (les deux cuivres sont équivalents). Dans le second dimère qui n'est pas centrosymétrique (l'environnement des Cu est différent), la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est plus courte avec 2.646(5) Å et se rapproche plus de celle observée pour l'analogue avec $t\text{Bu}$ **D₂-1**.

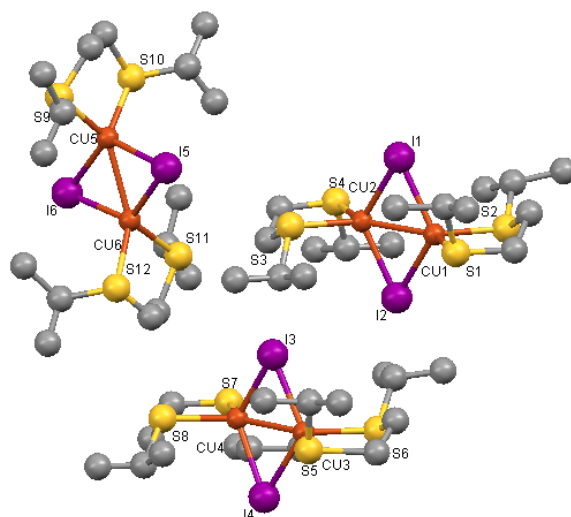


Figure II.34. Vue cristallographique de **D₂-2**.

Malgré sa structure dimérique, ce composé présente une large et intense bande d'émission à 557 nm à température ambiante et deux bandes d'émissions à basse température à 428 nm et 574 nm soit à des positions plutôt observées pour des motifs cubane à ligands dithioéthers aromatiques. A 298 K, la durée de vie d'émission est de $6.359 \pm 0.159 \mu\text{s}$ à 552 nm. A 77 K, les durées de vie sont de $5.007 \pm 0.067 \mu\text{s}$ à 425 nm et de $9.808 \pm 0.357 \mu\text{s}$ à 580 nm. La bande HE n'est pas observable à température ambiante car probablement englobée dans la large bande BE. Les attributions ne diffèrent pas et on a toujours une bande HE attribuable à une transition MLCT et la bande BE à une transition *CC / XMCT.

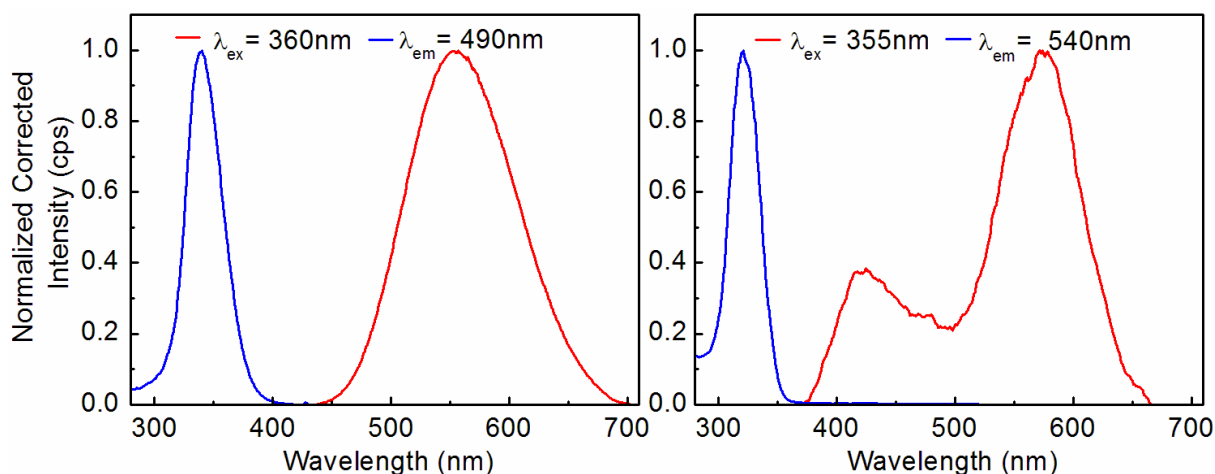


Figure II.35. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₂-2** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.2.c. Coordination de *i*-PrS(CH₂)₂SPr-*i* sur CuBr.

Le résultat de la coordination avec CuI de ce ligand ayant donné des résultats intéressants, l'équipe du professeur Knorr a décidé de synthétiser l'homologue de **D₂-2** basé sur CuBr. Ce composé discret [$\{\text{CuBr}(\eta\text{-L9})\}_2\{\mu\text{-L9}\}$] **D₂-3** est formé par deux motifs

monomériques où les atomes Cu sont pontés par un ligand et chélatés chacun par un ligand *i*PrS(CH₂)₂SiPr (**L9**). Cette coordination à la fois pontant et chélatant est sans précédent dans la chimie de coordination des thioéthers sur CuX et confirme, que les composés obtenus avec le CuBr adoptent souvent d'autres architectures plus variées que celles des composés obtenus avec du CuI.

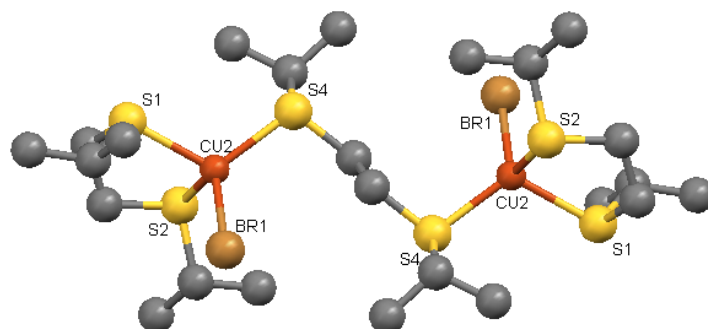


Figure II.36. Structure cristallographique de **D₂-3**.

La séparation Cu...Cu intramoléculaire est de 8.443 Å et celle intermoléculaire de 10.063 Å. La distance moyenne Cu–S est de 2.337 Å et celle de Cu–Br de 2.337 Å. Le caractère mononucléaire de chaque centre métallique ainsi que la grande distance les séparant sont certainement à l'origine de la position de la bande en dessous de 400 nm dont le temps de vie est inférieur à 1 µs (limite de détection). Notons que le recouvrement spectrale entre bande d'émission et bande d'excitation peut suggérer la présence de fluorescence mais sans confirmation.

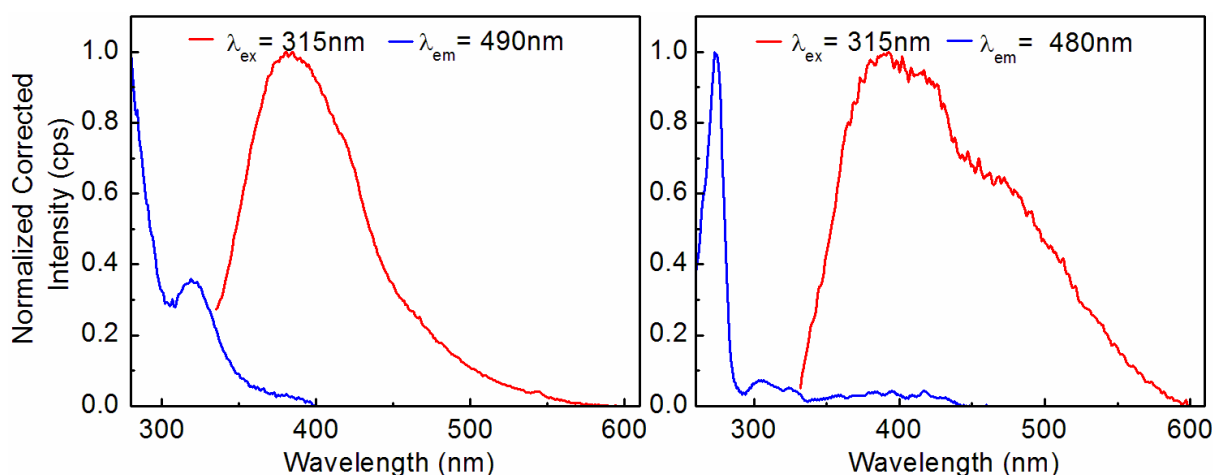


Figure II.37. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₂-3** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.3. Coordination de ligands de type PhS(CH₂)₃SPh sur CuBr

Comparativement aux nombreux exemples d'adduits dans lesquels des SBUs d'iodure de cuivre(I) sont reliés par des dithioéthers, il y a peu d'exemple de composés à base de CuBr.

Souvent peu luminescents, ils peuvent se révéler cependant cristallographiquement intéressants (voir le cas de $[\{\text{CuBr}(\eta\text{-L9})\}_2\{\mu\text{-L9}\}]$ **D2-3**). Par exemple, seule la structure cristallographique du polymère 1D $[\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\{\mu\text{-}p\text{-EtSCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SEt-}p\}_2]_n$ ² a été rapportée avant nos investigations et pas ses propriétés photophysiques. Ce manque d'information sur le lien structure-propriétés photophysiques, nous a incité à étendre notre enquête sur les polymères assemblés de dithioéther-CuBr. Nous avons donc entrepris de réaliser l'étude photophysique de l'adduit résultant de la réaction auto-assemblage de CuBr avec le bis(phénylthio)propane dans un rapport de 1:1. Ce composé est un ruban 1D $[\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}\{\mu\text{-L10}\}_2]_n$ (**D3-1**) avec **L10** = $\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{SPh}$ où des motifs rhomboédriques Cu_2Br_2 sont reliés entre eux par deux ligands **L10**. Son homologue iodé³, présente lui aussi un motif rhomboédrique mais dans une structure 2D.²¹ Le matériau cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe d'espace $P2_1$. Les distances moyennes sont pour $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 2.785 Å (contre 2.806 Å pour l'adduit Cu_2I_2), pour Cu-S de 2.314 Å et pour Cu-Br de 2.493 Å.

Le composé **D3-1** présente, à température ambiante, une bande d'émission à 468 nm plutôt caractéristique de motif rhomboédrique. Le maximum de cette bande se déplace à 479 nm à 77 K. Malgré une acquisition des spectres à l'état solide, on observe une excellente corrélation entre spectre d'absorption et spectre d'excitation. Des temps de vie extrêmement courts relevés³ (de l'ordre de la ps) et le fait qu'ils décrivent plus d'une exponentielle suggèrent un taux important de processus de désactivations non-radiatifs. La présence de fluorescence est possible en raison du recouvrement spectral entre les plus faibles bandes d'absorption et d'émission au voisinage de 400 nm.

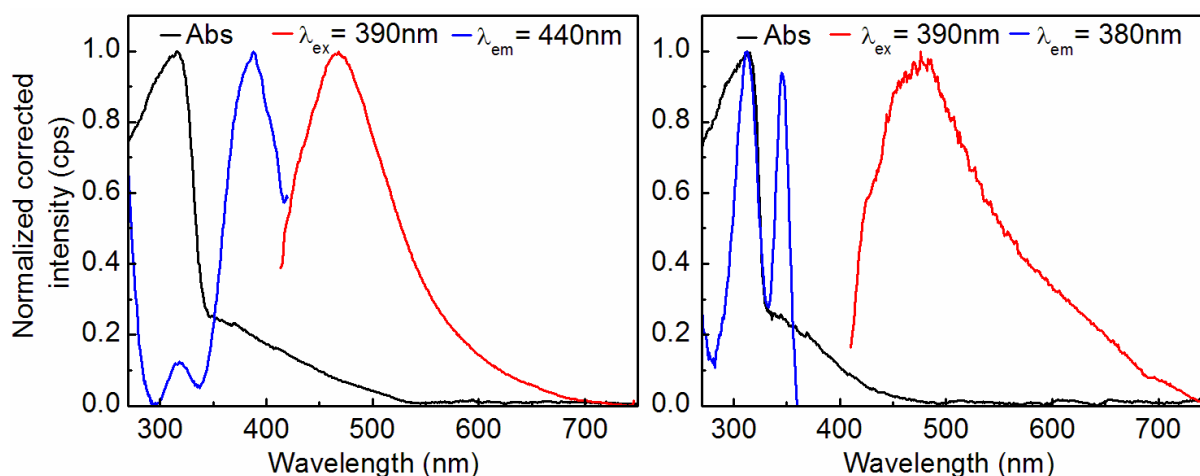


Figure II.38. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D3-1** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.4. Coordination de ligands de type $\text{RS}(\text{CH}_2)_4\text{SR}$ sur CuX

Toujours dans l'optique de voir l'influence de l'allongement de l'espaceur alkyle et de l'utilisation de substituants aliphatiques sur la structure et les propriétés photophysiques des adduits résultants, nous avons étudié les adduits ci-après.

II.2.4.a. Coordination de $\text{EtS}(\text{CH}_2)_4\text{SEt}$ sur CuI .

En 2009, le groupe *Chen* rapportait la structure cristallographique et un spectre d'émission réalisés à température ambiante sur un polymère 2D $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{EtS}(\text{CH}_2)_4\text{SEt}\}_2]_n$ (**D4-1**)⁷ très luminescent. Pour approfondir les connaissances sur ses propriétés photophysiques, nous avons donc re-synthétisé ce matériau selon le schéma II.8.

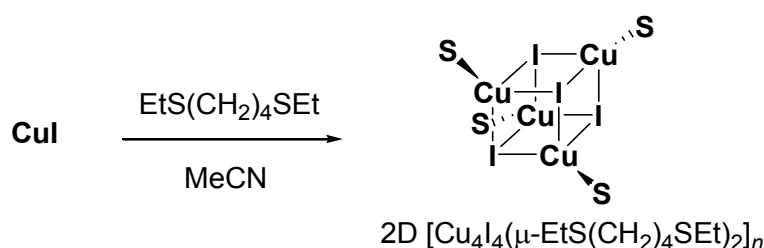


Schéma II.8. Synthèse de **D4-1** selon *Chen*.

Ce polymère possède des sous-unités de type cubane fermé Cu_4I_4 reliées les unes aux autres par quatre ligands dithioéthers $\text{EtS}(\text{CH}_2)_4\text{SEt}$ (**L11**). Il présente des distances moyennes Cu-I et Cu-S de 2.664-2.708 Å et 2.284 Å, respectivement. La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ va de 2.645 à 2.739 Å. La distance qui sépare deux cubanes est de 11.93 Å. Ce groupe a noté que le ligand adopte une *cis*-configuration via une pseudo-torsion et qu'au vu de l'architecture, du faible encombrement stérique du groupement éthyle et la notion de volume libre au sein du cristal, le groupe terminal des ligands analogues est un facteur déterminant dans la modification de la conformation du ligand dans le complexe.

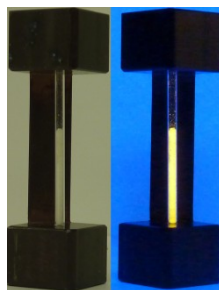


Figure II.39. Photographie en lumière naturelle (gauche) et sous rayonnement UV 254 nm (droite) de **D4-1**.

⁷ Xie, C.; Zhou, L.; Feng, W.; Wang, J.; Chen, W. *J. Mol. Struct.*, **2009**, 921, 132-136.

Dès lors nous avons ré-investigué ce composé afin de développer nos connaissances sur ses propriétés photophysiques. Le composé **D₄-1** présente deux bandes d'émissions à température ambiante et à 77 K suite à une excitation de 380 nm puis de 360 nm caractéristiques des structures de type cubane. A 298 K, les maxima d'émission sont à 419 nm et 589 nm pour une durée de vie à 419 nm trop petite pour être mesurée ($<1\mu\text{s}$) et un temps de vie de $1.071 \pm 0.003\ \mu\text{s}$ mesuré à 575 nm. A 77 K, ces maxima sont à 416 nm et 590 nm. Via un détecteur de fluorescence, on a pu mesurer une durée de vie de $38.33 \pm 0.95\ \text{ns}$ à 420 nm et de $2.54 \pm 0.005\ \mu\text{s}$. Comme pour les cubanes précédents, la bande HE est attribuable à une transition MLCT et la bande BE est attribuable à une transition *CC / XMCT.

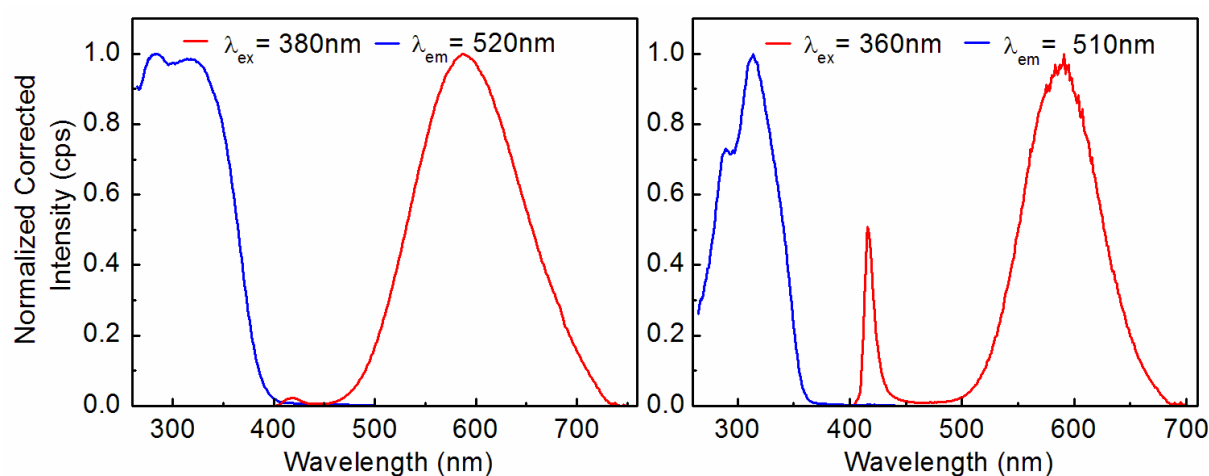


Figure II.40. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₄-1** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.4.b. Coordination de *i*-PrS(CH₂)₄SP*r*-i sur CuI.

Avec un groupement *i*-Pr plus encombrant que Et, le composé **D₄-2** se présente d'une manière surprenante sous la forme d'un dimère 0D [Cu₂(μ₂-I)₂(μ-L12)₂] (**D₄-2**) de type rhomboïde avec **L12** = *i*PrS(CH₂)₄SiPr. Soulignons, tout de même que la nature discrète de ce motif est en contradiction avec le polymère Cu₂X₂ auquel on aurait pu s'attendre. Il cristallise dans un système monoclinique et appartient au groupe d'espace *C2c*. Les deux ligands sont pontants alors que Cu₂I₂ forme un dimère rhomboédrique. Les distances moyennes Cu–I et Cu–S sont respectivement de 2.651 Å et 2.331 Å. La distance Cu...Cu est de 2.733(2) Å, plus grande que la distance rencontrée pour son homologue structural **D₂-1** ($d_{\text{Cu}\dots\text{Cu}} = 2.669\ \text{\AA}$).

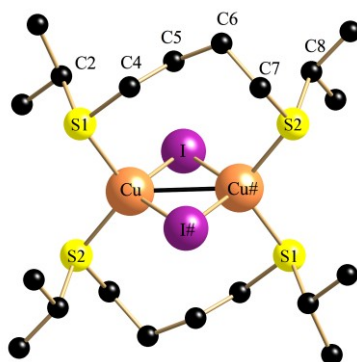


Figure II.41. Vue cristallographique de **D₄-2**.

Ce composé présente des bandes d'émissions à 523 nm (298 K) et à 535 nm (77 K). Notons la présence d'un épaulement vers 450 nm à 77 K, bande qui n'est pas visible à 298 K et qui peut être la bande HE. Les durées de vie de ces émissions sont $4.392 \pm 0.02 \mu\text{s}$ (525 nm ; 298 K), $4.86 \pm 0.04 \mu\text{s}$ (450 nm ; 77 K) et $8.175 \pm 0.10 \mu\text{s}$ (535 nm ; 77 K). Rappelons que ces valeurs, positions et intensités de bande sont caractéristiques de structure à motifs cubane fermé lorsque les ligands sont porteurs de groupements aryles. Or ici, le ligand est porteur d'une chaîne alkyle, ce qui laisse à penser que les propriétés de luminescence diffèrent en fonction de la substitution du ligand.

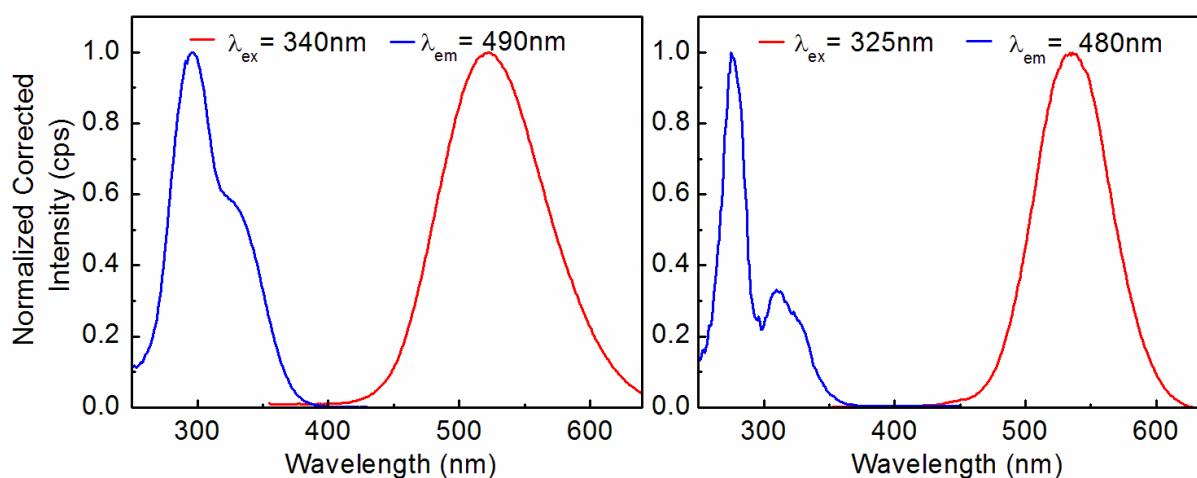


Figure II.42. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₄-2** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.4.c. Coordination de *EtS(CH₂)₄SEt* sur *CuBr*.

Contrairement au polymère 2D $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{EtS}(\text{CH}_2)_4\text{SEt}\}_2]_n$ (**D₄-1**), le composé **D₄-3** obtenu par réaction du CuBr avec le ligand EtS(CH₂)₄SEt dans l'acétonitrile forme un polymère 3D où les SBUs sont des rhomboèdres Cu₂Br₂ reliés dans les 3 dimensions par les ligands EtS(CH₂)₄SEt. Ces derniers sont doublement pontants, car chaque soufre utilise ses deux doublets en tant que donneur de 4 électrons comme illustré dans la Figure II.43 (droit).

Le MOF résultant cristallise dans le système monoclinique avec pour groupe d'espace $P2_1/$. Les distances Cu-Br sont de 2.473 Å et 2.536 Å pour une moyenne de 2.51 Å et les distances Cu-S sont de 2.520 Å et 2.313 Å pour une moyenne de 2.420 Å. La séparation Cu $\cdots$ Cu est de 3.456 Å et donc la plus longue rencontrée dans ces travaux de thèse.

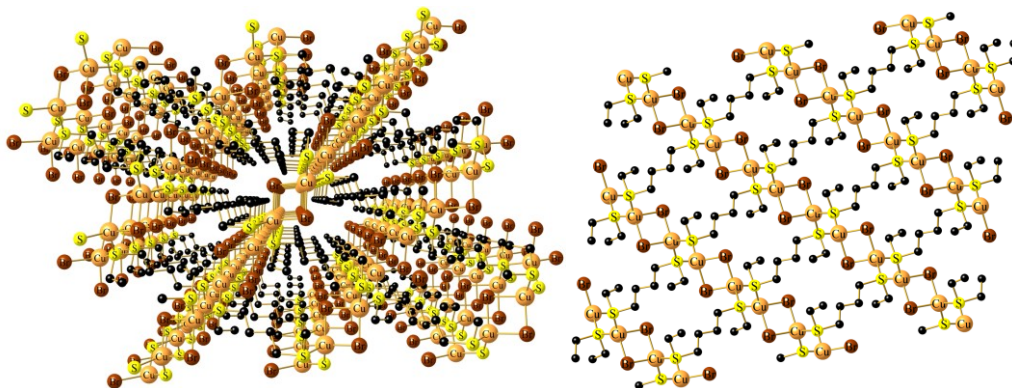


Figure II.43. Vue cristallographique du réseau 3D de **D₄-3** en perspective (gauche) et en coupe (droite).

Ce composé inhabituel présente une allure d'émission ressemblant à celle rencontrée pour d'autres structures de type rhomboédrique Cu₂Br₂ (par exemple **D₁-8** et **D₁-10** même si ces derniers sont des adduits formés avec des ligands de type bis(arylthio)alcane.

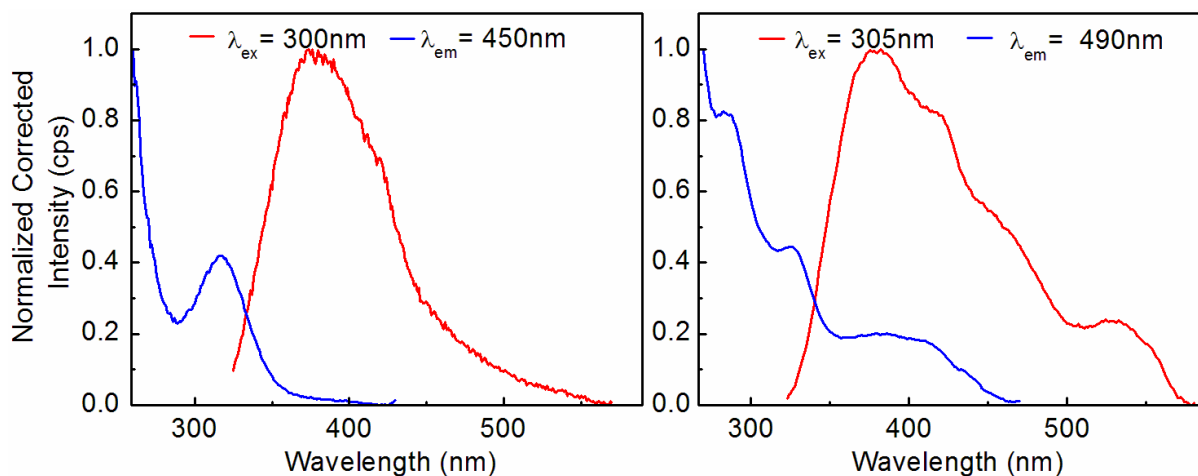


Figure II.44. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₄-3** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

A 298 K, un maximum d'émission est présent à 380 nm avec un épaulement à 420 nm pour des durées de vie en dessous du seuil de détection de notre appareillage (inférieur à 1 μs). A 77 K, ces maxima sont à 390 nm ($\tau = 4.864 \pm 0.049$ μs) et 420 nm ($\tau = 4.775 \pm 0.021$ μs) et une bande vers 520 nm ($\tau = 7.373 \pm 0.014$ μs). Les deux premières bandes ont des temps de vie très proche et ont donc la même origine. Comme pour **D₄-1** (coordination avec CuI), **D₄-3** a des durées de vie très courtes. Ce fait provient très certainement de processus non-radiatif induit par la présence du ligand avec son groupement éthyle.

II.2.4.d. Coordination de *i*-PrS(CH₂)₄SP*r*-i sur CuBr.

Le composé 0D [Cu₂Br₂(μ-L12)₂] (**D₄-4**) est constitué comme son homologue [Cu₂(μ₂-I)₂(μ-L12)₂] (**D₄-2**) d'un rhomboèdre Cu₂Br₂ ponté par deux ligands *i*PrS(CH₂)₄SiPr (**L12**). Cette observation montre, que malgré la différence structurale rencontrée souvent entre les complexes du CuBr et CuI renfermant le même ligand, cette tendance ne peut pas se généraliser.

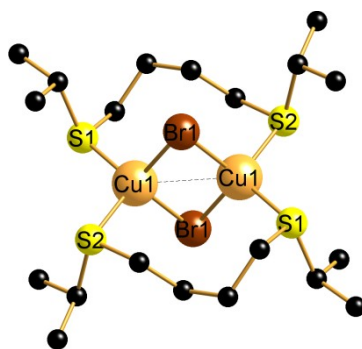


Figure II.45. Vue cristallographique de **D₄-4**.

D₄-4 est un complexe isostructural de **D₄-2**. On ne peut pas faire ici de généralité car ce n'est pas toujours le cas, la formation de polymères Cu₂Br₂ étant la plus souvent observée. Ce complexe dinucléaire **D₄-4** présente des distances Cu–Br et Cu–S de 2.485-2.525 Å et 2.285-2.319 Å, respectivement. La distance Cu···Cu est de 2.768(2) Å soit une distance plus longue que pour [Cu₂(μ₂-I)₂(μ-L12)₂] (**D₄-2**) ($d_{\text{Cu} \cdots \text{Cu}} = 2.733$ Å).

Les distances de ce composé se rapprochent de celles de **D₃-1**, les spectres d'émission sont eux aussi d'allures similaires. En effet, **D₄-4** présente à 298 K, des maxima d'émission à 390 nm et environ 510 nm. A 77 K, ces maxima sont à 390 nm avec un épaulement à 490 nm. Les bandes BE nettement observables ici pourraient correspondre à des transitions similaires à celles masquées par la longue traîne vers les BE des spectres de **D₃-1**.

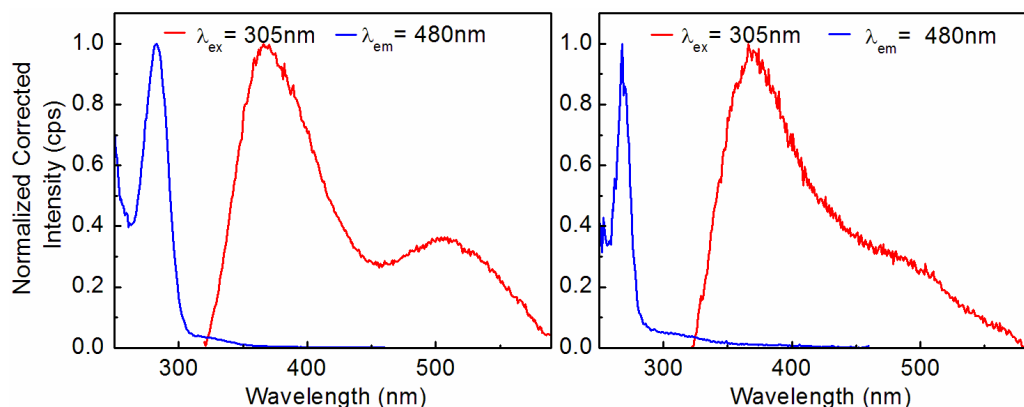


Figure II.46. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₄-4** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.5. Coordination de ligands de type R-S-(CH₂)₅-S-R sur CuX

Note : Les composés présentés dans cette partie ont fait l'objet d'un article dans Inorganic Chemistry²⁴. J'ai réalisé les mesures photophysiques présentés ici.

Dans le même cadre que pour la série de composé D₁ (substituant aromatique du ligand dithioéther), nous avons voulu étudier l'influence de l'augmentation de la flexibilité du ligand, de la nature de l'halogène et de l'effet du substituant du ligand sur la structure et les propriétés photophysiques des adduits formés avec CuX (X= I, Br).

II.2.5.a. Coordination de *p*-TolS(CH₂)₅STol-*p* sur CuI.

En 2012, le groupe *Knorr* a réalisé la réaction de CuI avec le ligand 1,5-bis(*p*-tolylthio)pentane³ en utilisant dans un premier temps, un ratio métal/ligand 1:1 qui a mené à la formation d'un polymère 2D puis un ratio métal/ligand 2:1 qui a mené à la formation de [Cu₄I₄{μ-*p*-TolS(CH₂)₅STol-*p*}₂] (**D₅-1**) (voir schéma II.9). Si aucune structure cristallographique n'a pu être déterminée, une analyse élémentaire a montré cette composition sans plus de précisions quand à la dimensionnalité. **D₅-1** présente une émission jaune-vert intense sous lumière UV à 366 nm.

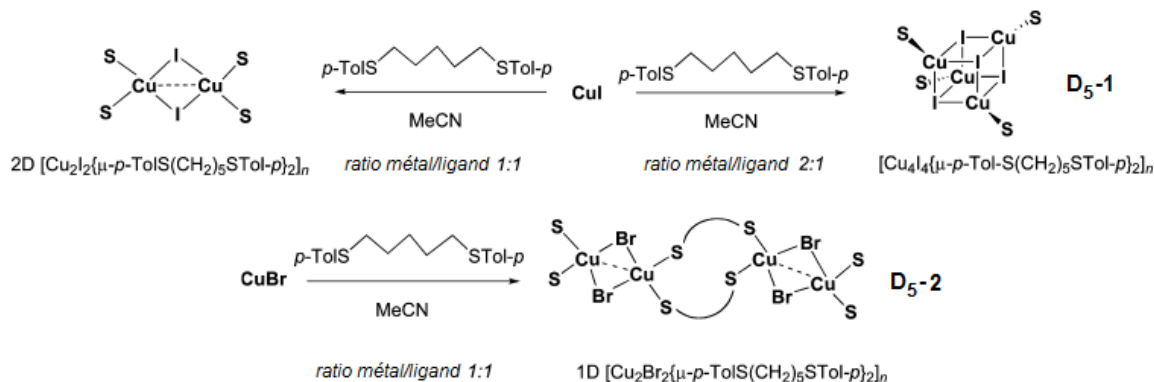


Schéma II.9. Synthèse de **D₅-1** et de **D₅-2**.

Le composé présente deux bandes d'émissions caractéristiques des structures de type cubane. A 298 K, un maximum d'émission est observé à 537 nm pour une durée de vie de $6.26 \pm 0.024 \mu\text{s}$. A 77 K, on observe deux maximums à 418 nm ($5.72 \pm 0.010 \mu\text{s}$) et 550 nm ($9.54 \pm 0.024 \mu\text{s}$). On remarque que la bande BE supplante totalement l'intensité de la bande HE. Par comparaison avec les observations faites sur les clusters Cu₄I₄ fermés sur la position des bandes et sur les durées de vie, la bande HE est attribuable à une transition MLCT et la bande BE est attribuable à une transition *CC / XMCT.

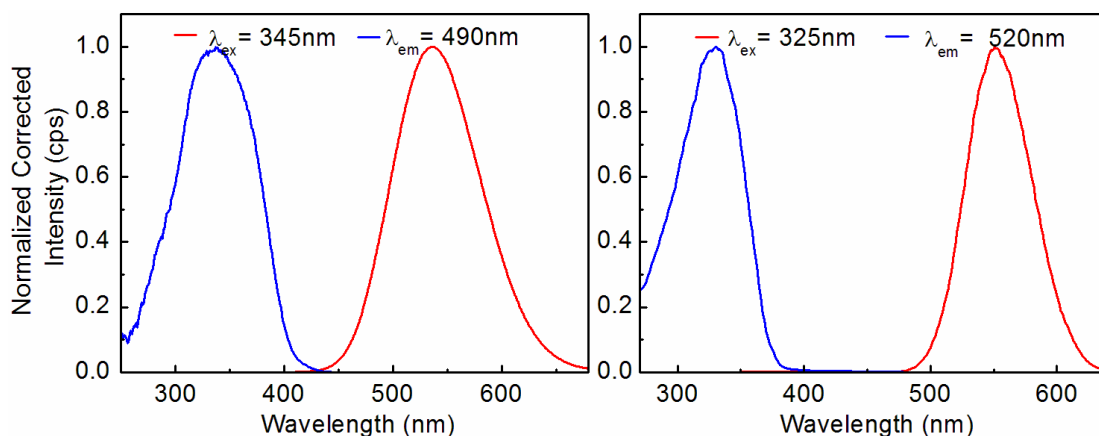


Figure II.47. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D5-1** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

II.2.5.b. Coordination de *p*-TolS(CH₂)₅STol-*p* sur CuBr.

Le composé 1D [$\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}_2\{\mu\text{-L13}\}_2\}_n$ (**D5-2**) (**L13** = *p*-TolS(CH₂)₅STol-*p*) préparé par le groupe *Knorr* dans un rapport 1:1 cristallise dans le système cristallin triclinique (groupe d'espace *P-1*) (voir schéma II.9). Comparativement à son homologue iodé 2D [$\{\text{Cu}(\mu_2\text{-I})_2\text{Cu}\}_2\{\mu\text{-}p\text{-TolS(CH}_2)_5\text{STol-p}\}_n$]³, le changement d'ion halogénure entraîne une modification de la dimension. A première vue, **D5-2** est structuralement très proche de 1D [$\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}_2\{\mu\text{-PhS(CH}_2)_5\text{SPh}\}_n$] (**D5-3**). Les rhomboèdres Cu₂Br₂ ont des distances Cu-Br assez similaires [2.472(1) et 2.536(1) Å]. L'originalité de ce ruban 1D réside dans le fait que les rhomboèdres sont orientés en diagonale de manière à former des macrocycles à 16 chaînons. Cela contraste avec **D5-3** où les rhomboèdres Cu₂Br₂ sont orthogonaux par rapport à l'axe de propagation de la chaîne infinie.

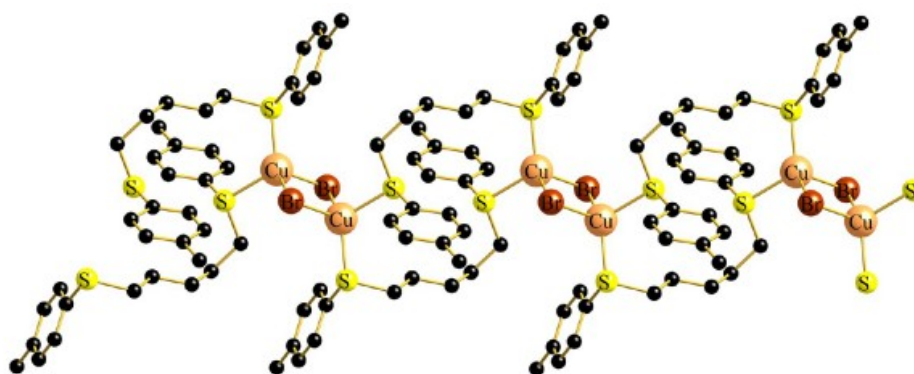


Figure II.48. Vue du ruban 1D de **D5-2** le long de l'axe *b*. (Cu : bleu ; Br : brun) Sélection de longueurs de liaison [Å] et d'angles [°]: Cu-S1 2.228(2), Cu-S2 2.325(1), Cu-Br 2.472(1), Cu-Br# 2.536(1), Cu...Cu# 3.034(1); S1-Cu-S2 112.620(40), S1-Cu-Br 124.530(40), S1-Cu-Br# 105.010(40), S2-Cu-Br 99.760(30), S2-Cu-Br# 108.700(30), Br-Cu-Br# 105.430(20) Cu-Br-Cu# 74.570(20), Cu-S1-C1 113.170(120), Cu-S2-C13 109.010(120). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : #1 -x, -y, -z+2 #2 -x, -y+1, -z+2.

L'analyse de la trace thermogravimétrique de **D₅-2** montre deux plateaux avec un résidu au-delà de 600°C proche de 20%. La perte de masse provient essentiellement de la décomposition du ligand thioéther et bromure. Par comparaison avec la trace ATG de **D₅-3**, on peut conclure que le polymère contenant du *p*-tolyle est plus stable d'environ 10°C de celui contenant Ph. De plus, on peut constater que le chemin de décomposition doit être similaire du moins jusqu'à 570°C.

Le composé **D₅-2** ne présente pas une forte intensité d'émission que ce soit à 298 K où à 77 K. Seuls des temps de vie à 77 K ont pu être mesurés et sont bien en dessous de l'échelle de temps de la microseconde, suggérant un taux particulièrement important pour les processus non radiatifs (τ_e (μ s) à 470 nm = 0.00024 (61.1%); 0.0011 (29.2%); 0.0073 (9.1%)). La composante la plus importante se trouve être à une échelle de temps très courte (picoseconde). Cette échelle de temps est extrêmement courte pour de la phosphorescence et l'on peut soupçonner la présence de fluorescence comme dans **D₃-1**. L'idée d'une émission avec un chevauchement de fluorescence et de phosphorescence est appuyée par la présence de composantes plus longues. Une telle double émission rapprochée fluorescence / phosphorescence, a aussi été détectée pour des espèces Au(I)···Au(I) construites à partir de motifs Cl-Au-S=CS₂ (à 77 K dans du 2-MeTHF : λ_{fluo} = 510 nm (épaulement); τ_F = 1.38 ± 0.02 ns; λ_{phos} = 580 nm; τ_P = 676 ± 13 μ s).⁸

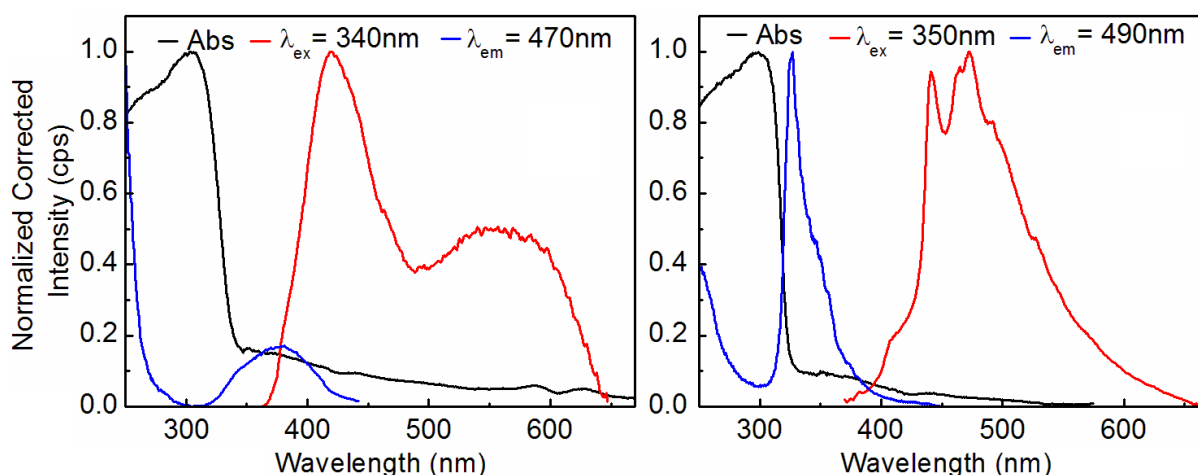


Figure II.49. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₅-2** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Pour **D₅-2**, les faibles intensités d'émission observées corroborent les très courtes durées de vie de la luminescence, et suggèrent encore fortement la présence de processus non radiatifs très efficaces. Il n'y a aucune raison évidente pour expliquer ce phénomène si ce

⁸ Guyon, F.; Hameau, A.; Khatyr, A.; Knorr, M.; Amrouche, H.; Fortin, D.; Harvey, P. D.; Strohmman, C.; Ndiaye, A. L.; Huch, V.; Veith, M.; Avarvari, N. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7483-7492.

n'est que les structures des espèces contenant Cu_2X_2 partagent des motifs centraux très similaires. On peut penser que la force relative de la liaison Cu-X joue un rôle majeur dans la définition des propriétés photophysiques de ces matériaux. En effet dans le cas de composés contenant Cu_2Cl_2 , il n'y a pas de luminescence. Nous n'avons à ce jour pas trouvé d'exemples de tels composés présentant de la luminescence.

II.2.5.c. Coordination de $\text{PhS}(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ sur CuBr .

La résolution cristallographique de **D₅-3** montre un ruban infini 1D $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\mu\text{-L14})_2]_n$ avec **L14** = $\text{PhS}(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$ incorporant des motifs dinucléaires $\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2$. Ce composé cristallise dans un système monoclinique et appartient au groupe d'espace $C2/c$. Sa structure est similaire à **D₅-2**. La distance moyenne $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 2.919 Å et les distances moyennes Cu-Br et Cu-S sont respectivement de 2.490 Å et 2.307 Å. Les distances Cu-Br de **D₅-2** et **D₅-3** sont donc très proches.

Les traces ATG montrent deux plateaux de stabilité et il semble suivre un chemin de décomposition similaire à **D₅-2**, perte/décomposition des ligands dithioéthers puis perte des ligands halogénures. Au-delà de 600°C, le résidu est attribuable au résidu de cuivre.

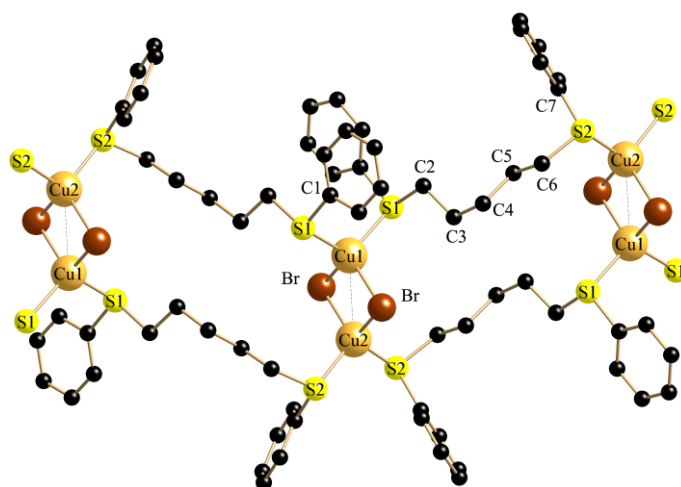


Figure II.50. Vue du ruban 1D de **D₅-3**. Sélection de longueurs de liaison [Å] et d'angles [°]: Cu1-S1 2.329(1), Cu2-S2 2.286(1), Cu1-Br 2.488(2), Cu2-Br 2.491(2), Cu1 $\cdots$ Cu2 2.919(1); S1-Cu-S1# 111.464(12), S2-Cu2-S2# 107.544(12), S1-Cu1-Br 103.287(7), S1-Cu1-Br# 115.437(6), S2-Cu2-Br 102.432(6), S2-Cu2-Br# 118.584(6), Br#-Cu1-Br 108.323(8), Br#-Cu2-Br 108.121(8), Cu1-Br-Cu2 71.778(7), Cu1-S1-C1 105.320(30), Cu2-S2-C7 113.490(30). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : #1 x, y, z+3/2 #2 -x+1/2, -y+1/2, -z+2.

Le composé **D₅-3** est comme son homologue **D₅-2** peu luminescent. Seuls des temps de vie à 77 K ont pu être mesurés et sont bien en dessous de l'échelle de temps de la microseconde, suggérant un taux particulièrement important pour les processus non radiatifs (τ_e (μs) à 470 nm = 0.00002 (81.1%), 0.0011 (15.1%), 0.0063 (3.5%)). Comme pour **D₅-2**, la

composante la plus importante se trouve être à une échelle de temps très courte (picoseconde) et des composantes plus longues sont observées. L'ensemble des remarques faites pour **D₅-2** restent valables pour **D₅-3**.

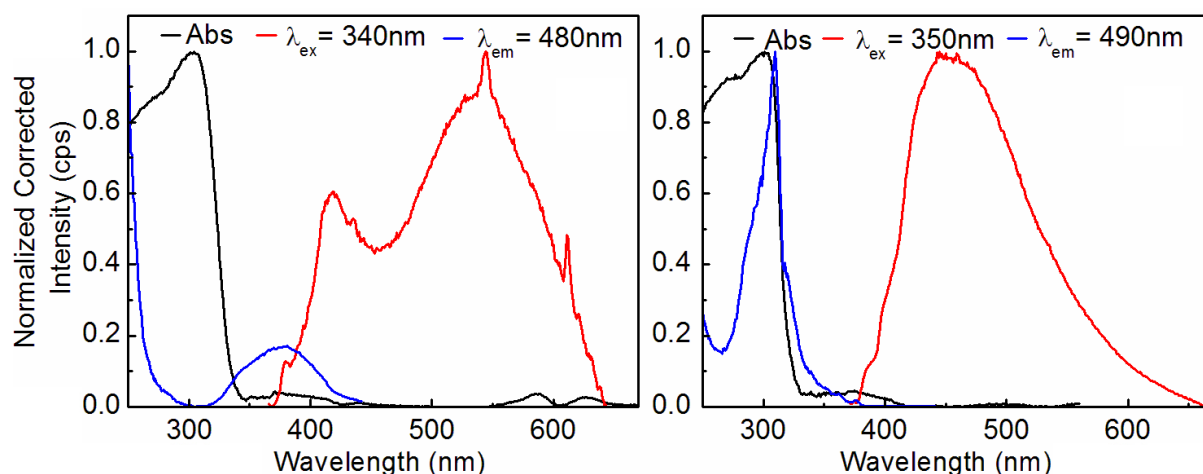


Figure II.51. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₅-3** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Par comparaison des spectres entre **D₃-1** à **D₅-2** et **D₅-3**, on note un changement d'intensité relative fluorescence vs phosphorescence allant de **D₃-1** à **D₅-2** et **D₅-3**. Cela peut refléter les processus non radiatifs accrues résultant de l'allongement de la chaîne alkyle $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ ($-(\text{CH}_2)_5-$ plus flexible que $-(\text{CH}_2)_3-$).

II.2.6. Coordination de ligands de type $\text{R-S-(CH}_2)_8\text{-S-R}$ sur CuX

*Note : Les composés **D₈-1** et **D₈-2** ont fait l'objet d'une communication dans *Macromolecular Rapid Communications*³⁷.*

L'utilisation de ligands flexibles en chimie de coordination afin de former des polymères 2D où 3D n'est pas rare. Les chercheurs se sont penchés sur ces ligands afin de mieux cerner le concept d'hélice dans l'ADN. En effet ce dernier implique une extension de ces complexes de coordination classiques vers des édifices supramoléculaires hélicoïdaux plus complexes dans lesquels deux ou plusieurs ions (des cations en général) se trouvent sur l'axe hélicoïdal⁹ via des ligands flexibles contenant des amines aliphatiques. Une étude plus générale de l'auto-assemblage de ces édifices s'est poursuivie avec la synthèse de MOF 2D et 3D basée sur la coordination de ligands flexibles contenant des amines aliphatiques puis des fonctions phosphorées et soufrées avec des ions métalliques tels que Ag(I) , Cu(I) , Pt(II) ,

⁹ Claude Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005-2062.

Pd(II)¹⁰ ou encore Mn(II)¹¹ (réseau tridimensionnel infini interpénétré de Mn(N,N'-butylène-bisimidazole)₃(BF₄)₂) ou de sels de Cd¹² (réseau tridimensionnel infini interpénétré de [Cd₂(NO₃)₄(Py₂C₅H₁₀)₃(H₂O)]). Notons que la formation de MOF 2D et 3D peut aussi se faire avec des amines aliphatiques rigides. C'est le cas dans l'étude menée par *Pickering et al.* en 2004 sur la réactivité de sels d'argent avec des amines rigides.¹³

Le cas de ligand flexible basé sur un espacement (CH₂)₈ (1,8-bis(8-thioquinolyl)-octane (C₈TQ)) coordonné à un sel d'argent AgCF₃CO₂ a été rapporté en 2003¹⁴ comme étant le premier réseau non-interpénétré 2D auto-assemblé de ce type. En effet, des structures poreuses non-interpénétrées assemblées avec des ligands flexibles (CH₂)_n (n>4) à base de SBU ont rarement été étudiées.¹⁵

Afin de mieux voir si l'utilisation de ligand 1,8-bis(arylthio)octane et 1,8-bis(cycloalkylthio)octane avec CuI générerait des réseaux interpénétrés et pour comprendre l'influence de la longueur de l'espaceur dithioéther sur la structure et les propriétés des composés de coordination formés, nous avons réalisé la synthèse d'une série de composés d'iodure de cuivre(I) avec les ligands de type RS(CH₂)₈SR. Afin de pouvoir comparer avec les autres séries de composés étudiés, nous avons choisi R= Ph, *p*-Tol, *m*-Tol, 4-*t*-BuPh (groupement stériquement très encombrant), Cy (au vu des résultats photophysiques intéressants avec ce type de substituant cyclohexyle) et Bz (benzyle).

II.2.6.a. Coordination de PhS(CH₂)₈SPh sur CuI.

La synthèse du polymère 1D [Cu₄I₄{μ-PhS(CH₂)₈SPh}₂]_n (**D₈-1**) s'est effectuée par l'addition de deux équivalents de CuI à un équivalent du ligand dans une solution d'acétonitrile.¹⁶ Une poudre luminescente a dans un premier temps été isolée, puis recristallisée dans une solution d'acétonitrile (Figure II.52). Le composé **D₈-1** cristallise dans un système triclinique et appartient au groupe d'espace *PI*. Il se présente sous la forme d'un

¹⁰ (a) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. *J. Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483-3537. (b) Cai, Y.-P.; Zhang, H.-X.; Xu, A. W.; Su, C.-Y.; Chen, C.-L.; Liu, H.-Q.; Zhang, L.; Kang, B.-S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2429-2434.

¹¹ Duncan, P. C. M.; Goodgame, D. M. L.; Menzer, S.; Williams, D. J. *Chem. Commun.*, **1996**, 2127-2128.

¹² Plater, M. J.; Foreman, M. R.; Gelbrich, T.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3065-3073.

¹³ Pickering, A. L.; Long, D.-L.; Cronin, L. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4953-4961.

¹⁴ Chen, C.-L.; Su, C.-Y.; Cai, Y.-P.; Zhang, H.-X.; Xu, A.-W.; Kang, B.-S. *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 790-792.

¹⁵ (a) Bu, X.-H.; Chen, W.; Lu, S.-L.; Zhang, R.-H.; Liao, D.-Z.; Bu, W.-M.; Shionoya, M.; Brisse, F.; Ribas, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3201-3203. (b) Bu, X.-H.; Chen, W.; Hou, W.-F.; Du, M.; Zhang, R.-H.; Brisse, F. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3477-3482. (c) Brandys, M.-C.; Puddephatt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3946-3950.

¹⁶ Harvey, P. D.; Bonnot, A.; Lapprand, A.; Strohmman, C.; Knorr, M. *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, doi: 10.1002/marc.201400659.

ruban 1D infini où chacun des SBUs Cu_4I_4 sont reliés entre eux par deux ligands dithioéthers. Les SBUs sont des clusters cubanes fermés Cu_4I_4 qui présentent des distances moyennes $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 2.716 Å, Cu-S de 2.297 Å et Cu-I de 2.675 Å. Comparativement aux homologues à chaînes plus courtes (PhSCH_2SPh et $\text{PhS}(\text{CH}_2)_5\text{SPh}$) qui donnent eux aussi un ruban 1D infini, une tendance quand à la distance moyenne $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ semble émerger pour ce type de structure. En effet, pour les polymères $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ et $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{PhS}(\text{CH}_2)_5\text{SPh}\}_2]_n$, ces distances sont de 2.744 Å et 2.713 Å, respectivement.

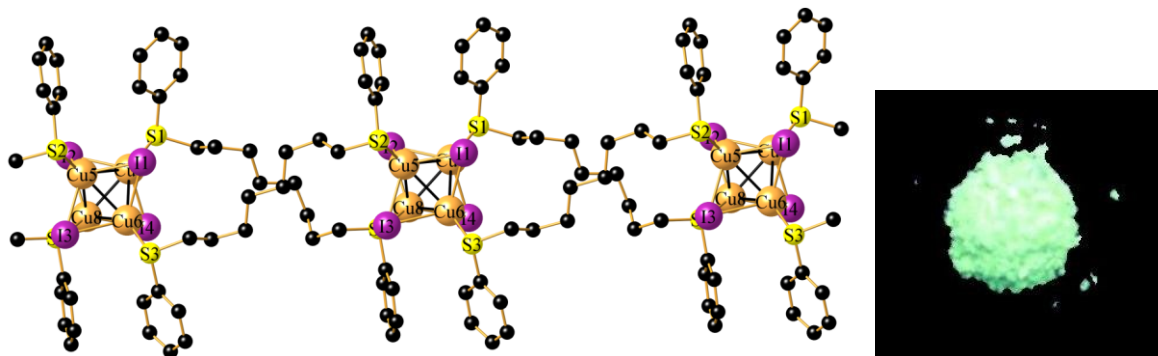


Figure II.52. Vue cristallographique du polymère **D8-1** (gauche). Photographie de la poudre sous lampe UV-visible à 366 nm (droite).

La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ au sein d'un motif cubane fermé est dépendante de la longueur de l'espaceur dithioéther. Lorsque ce dernier est long, la distance moyenne $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est plus petite que lorsque l'espaceur est plus court. Les distances Cu-S ne sont pas beaucoup impactées par l'allongement de la chaîne alkyle (2.312(2) Å pour $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ et 2.299(1) Å pour $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{PhS}(\text{CH}_2)_5\text{SPh}\}_2]_n$). Le polymère **D8-1** montre aussi qu'il est thermiquement stable jusqu'à 278°C (5% de perte de masse)³⁷.

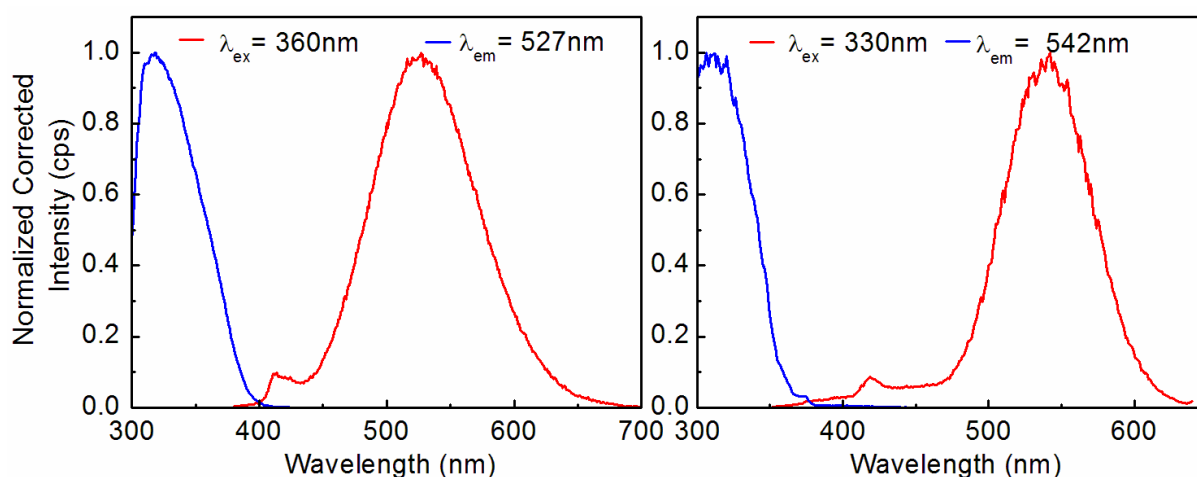


Figure II.53. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D8-1** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Le polymère **D8-1** présente une large bande BE avec un maximum à 532 nm et un petit épaulement du côté des hautes énergies vers 410 nm. Ces deux bandes d'émissions sont caractéristiques des structures de type cubane fermé. A 77 K, le maximum d'émission est à 542 nm. On remarque que la largeur de bande à mi-hauteur n'est pas beaucoup impactée par le refroidissement. Cela indique que l'enveloppe de la bande d'émission observée à 298 K ne contient pas beaucoup de niveaux d'énergies d'origine vibronique. Par comparaison avec l'ensemble des composés vus précédemment de type polymère 1D à motifs cubane fermés, la bande HE est attribuable à une transition MLCT et/ou XLCT et la bande BE est attribuable à une transition *CC / XMCT.

Comparativement à son homologue de la série D1, $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$, il n'y a pas d'influence majeure de la flexibilité du ligand ni sur l'architecture (paramètres de mailles, motifs...) ni sur les propriétés photophysiques.

II.2.6.b. Coordination de *p*-TolS(CH₂)₈STol-*p* sur CuI.

Dans un premier temps, j'ai réalisé la synthèse du polymère **D8-2**, adduit formé à partir du ligand 1,8-bis(*p*-tolylthio)octane (**L16**) et de CuI avec un ratio métal/ligand 2:1 dans une solution d'acétonitrile, puis j'ai réalisé cette même synthèse dans une solution de propionitrile afin de vérifier l'influence du solvant avant d'effectuer les mesures des spectres d'émissions de ces deux adduits à 298 K et 77 K.

Le produit réalisé dans de l'acétonitrile donne lieu d'une manière inattendue à un polymère 2D $[\text{Cu}_8\text{I}_8(\mu\text{-L16})_3]_n \cdot (\text{ACN})_{2n}$ (**D8-2**) (ACN = acétonitrile) constitué de clusters Cu_8I_8 centrosymétriques pouvant être décrit comme deux cubanes fusionnés, qui sont reliés entre eux par deux ligands $\mu_4\text{-I}$. La séparation entre Cu4-Cu4 # de 2.903(1) Å est supérieure à la somme des rayons de van der Waals de deux atomes de Cu. De ce fait, aucune interaction métal/métal majeure ne peut être prévue entre les deux clusters Cu_4I_4 . Les groupements *p*-tolyle se positionnent dans l'espace entre les couches ce qui a pour effet de former des cavités où des molécules de solvant (ACN) sont piégées de manière non covalente à raison de deux molécules par maille élémentaire. Même après un long séchage, un spectre IR-ATR révèle la présence de la liaison CN (2244 cm^{-1}), donc du solvant non-coordonné. Ce motif Cu_8I_8 est sans précédent en chimie des dithioéthers. En 2007, Tong *et al.*¹⁷ rapportait déjà dans un composé basé sur le ligand PTP (PTP= 1-(4-pyridyl)-4-thiopyridine) la présence d'un cluster Cu_8I_8 intégré dans un motif alternant Cu_8I_8 et Cu_2I_2 reliés par des ponts $\mu_2\text{-soufre}$ dans les chaînes inorganiques 1D le long de l'axe *a*. Ces motifs sont de plus reliés par des espaceurs

¹⁷ Wang, J.; Zheng, S.-L.; Hu, S.; Zhang, Y.-H.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 795-800.

PTP dans un réseau 3D avec canaux 2D. Le réseau 3D est interpénétré et a donc une structure très condensée. La distance moyenne $\text{Cu}^{\cdots}\text{Cu}$ au sein du cluster Cu_8I_8 est de 2.717 Å.

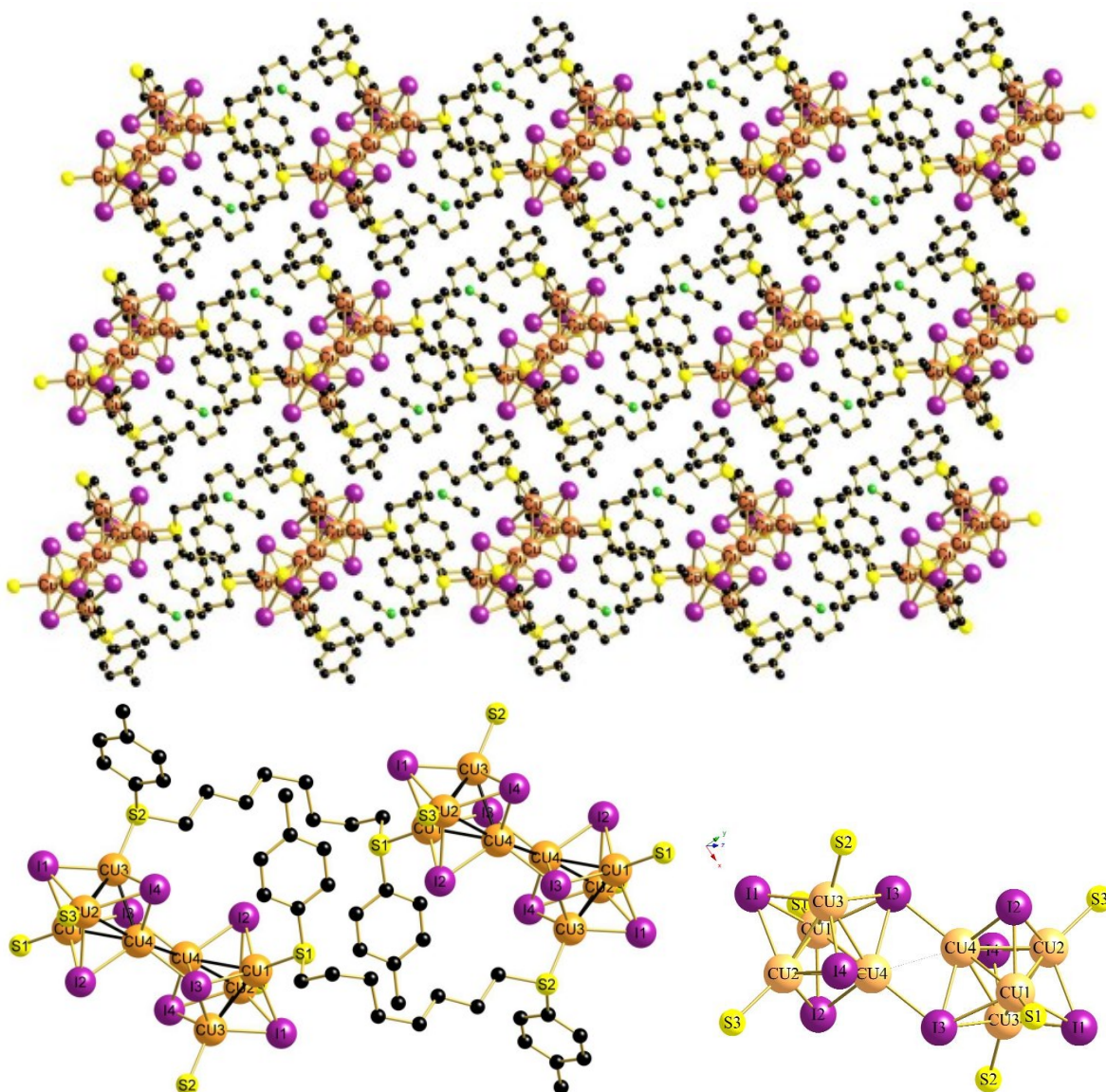


Figure II.54. (Haut) Vue du dessus de 3 couches du réseau 2D de **D₈-2** (plan ac). (Bas gauche) Vue cristallographique d'un macrocycle appartenant au réseau 2D de **D₈-2**. (Bas droite) Vue du noyau Cu_8I_8 de **D₈-2**. Sélection de longueurs de liaison [Å] : Cu1-S1 2.289(1), Cu1-I2#2 2.616(1), Cu1-I1#2 2.677(1), Cu1-I3#3 2.697(1), Cu1-Cu2#2 2.701(1), Cu1-Cu4#2 2.744(1), Cu1-Cu3#2 2.782(1), Cu2-S3 2.296(2), Cu2-Cu3 2.662(1), Cu2-I2 2.689(1), Cu2-I4 2.692(1), Cu2-I1 2.696(1), Cu2-Cu1# 4 2.701(1), Cu2-Cu4 2.756(1), Cu3-S2 2.305(2), Cu3-I1 2.611(1), Cu3-I4 2.633(1), Cu3-I3#5 2.739(1), Cu3-Cu4 2.757(1), Cu3-Cu1#4 2.782(1), Cu4-I4 2.664(1), Cu4-I3 2.666(1), Cu4-I2 2.679(1), Cu4-I3#5 2.687(1), Cu4-Cu1#4 2.744(1), Cu4-Cu4#5 2.903(1), I1-Cu1#4 2.677(1), I2-Cu1#4 2.616(1), I3-Cu4#5 2.687(1), I3-Cu1#3 2.697(1), I3-Cu3#5 2.739(1). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : #1 -x+1,-y+1,-z+2 ; #2 x,y,z-1 ; #3 -x+1,-y,-z ; #4 x,y,z+1 ; #5 -x+1,-y,-z+1.

Malgré une structure originale, leur composé ne présentait pas d'émission à température ambiante et une très faible émission à basse température (émission entre 650-775 ($\tau < 100$ ns)). Notre réseau est un réseau 2D double couche **D₈-2** qui cristallise dans un système triclinique et appartient au groupe d'espace *P1*. Sa distance moyenne $\text{Cu}^{\cdots}\text{Cu}$ est de 2.753 Å,

celle de Cu-I de 2.676 Å et celle de Cu-S de 2.296 Å. Comparativement à **D₈-1**, les distances Cu-I et Cu-S sont équivalentes et montrent la faible influence de la substitution du ligand (Ph vs. Tol) et de la dimensionnalité (1D vs 2D) sur la longueur de ces liaisons. La structure Cu₈I₈ qui peut être assimilée à deux cubanes Cu₄I₄ condensés via deux atomes I3 qui sont μ_4 -pontants. La distance moyenne Cu...Cu un peu plus longue que dans le cas d'un cubane fermé simple.

L'analyse thermogravimétrique montre que **D₈-2** est stable (284°C à 5% de perte de masse)³⁵. Le spectre présente trois plateaux qui correspondent à la perte des ligands dithioéthers et iodures. Au-delà de 800°C, le résidu correspond au résidu de cuivre à presque 20% de la masse de l'échantillon initial.

Le polymère **D₈-2** présente une large bande BE avec un maximum à 530 nm et à 77 K, le maximum d'émission est à 544 nm. On remarque que la largeur de bande à mi-hauteur n'est pas beaucoup impactée par le refroidissement. Cela indique que l'enveloppe de la bande d'émission observée à 298 K ne contient pas beaucoup de niveaux d'énergie d'origine vibronique. Le motif Cu₈I₈ est un motif rare et les propriétés chromophores n'ont pas encore été assignées. Dans le cadre de notre hypothèse structurale (Cu₈I₈ assimilable à deux cubanes Cu₄I₄ liés de type « corbeille à fleur ») et par comparaison avec l'ensemble des composés vus précédemment de type polymère 1D à motifs cubane fermé, la bande HE est potentiellement attribuable à une transition ³MLCT et/ou ³XLCT et la bande BE est potentiellement attribuable à une transition *CC / XMCT.

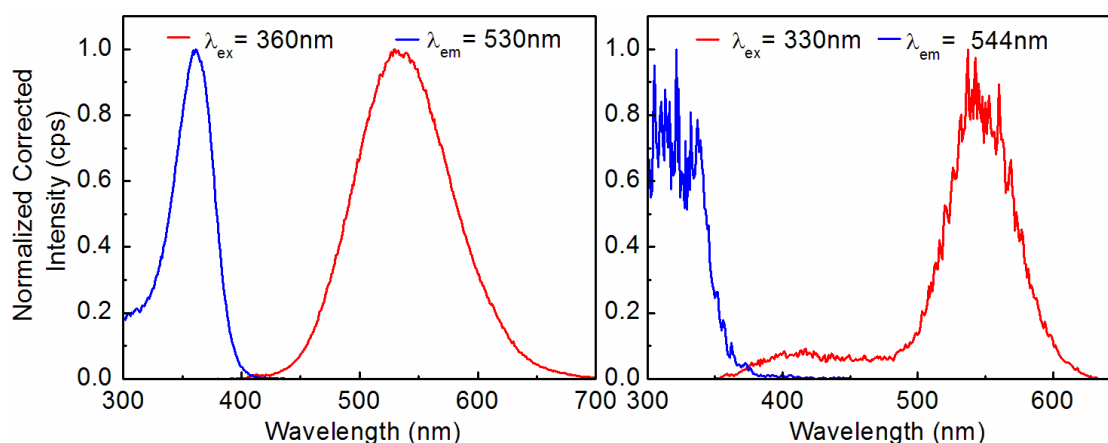


Figure II. 55. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₈-2** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Pour voir si la formation des clusters octanucléaires est éventuellement due à l'inclusion des molécules d'hôtes MeCN, j'ai également réalisé la même expérience en utilisant le propionitrile (CH₃CH₂CN) comme solvant.

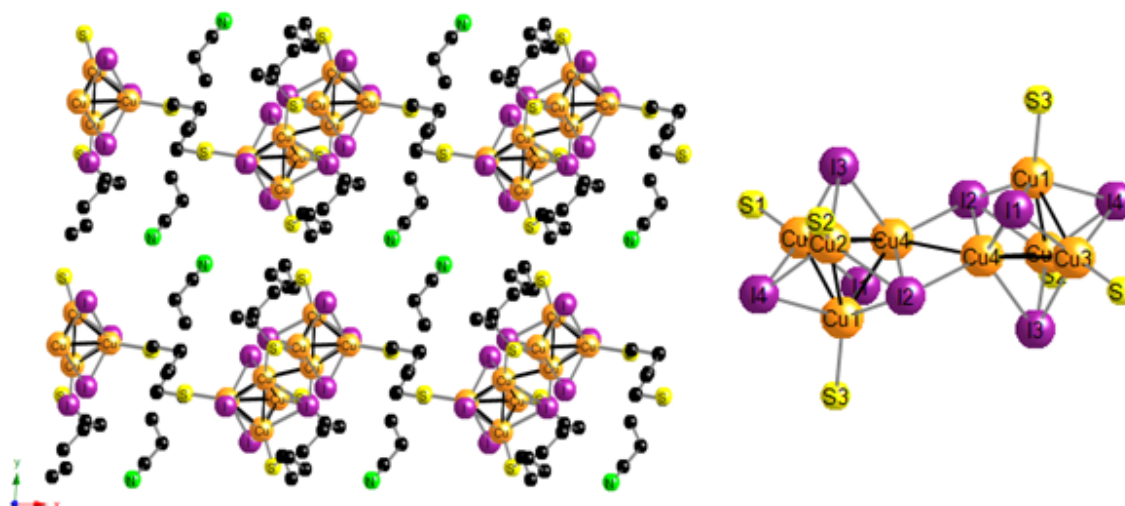


Figure II. 56. Vue cristallographique de deux couches de **D8-3** avec les molécules de propionitrile piégées de manière non covalente (gauche) et vue de son noyau Cu₈I₈ (droite) à 173 K. Les groupements *p*-tolyle sont omis pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaison [Å]: S1-Cu3 2.306(1), S3-Cu1 2.291(1), Cu1-I2 2.685(1), Cu1-Cu4 2.719(1), Cu1-Cu2 2.806(1), Cu2-I4 2.642(1), Cu2-Cu4 2.722(1), Cu3-I3 2.688(1), Cu3-I4 2.712(1), Cu4-I2#4 2.655(1), Cu4-I3 2.686(1), Cu4-Cu4#4 2.921(1), S2-Cu2 2.314(1), Cu1-I1 2.622(1), Cu1-I4 2.694(1), Cu1-Cu3 2.734(1), Cu2-I3 2.635(1), Cu2-Cu3 2.704(1), Cu2-I2 2.728(1), Cu3-I1 2.699(1), Cu3-Cu4 2.745(1), Cu4-I1 2.685(1), Cu4-I2 2.731(1), I2-Cu4#4 2.655(1). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : $x+2$, $-y$, $-z+1$.

La caractérisation cristallographique du matériau incolore obtenu (Figure II.56) montre de nouveau la cristallogenèse d'un polymère 2D [Cu₈I₈(μ-**L16**)₃]*n*•(CH₃CH₂CN)_{2n} (**D8-3**) constitué de clusters Cu₈I₈ reliés entre eux par trois ligands **L16** pontants. Les groupements *p*-tolyle se positionnent dans l'espace entre les couches ce qui a pour effet de former des cavités où des molécules de solvant propionitrile sont piégées de manière non-covalente à raison de deux molécules par maille élémentaire. **D8-3** fait partie du même système cristallin et du même groupe d'espace que **D8-2**. Comme pour ce dernier, un spectre IR-ATR réalisé après un long séchage montre la présence de la liaison CN (2244 cm⁻¹) prouvant ainsi que les molécules hôtes de solvant restent piégées.

On note dès lors une première différence avec **D8-2**, la distance Cu4-Cu4 est légèrement plus longue pour **D8-3** (2.921(1) Å vs 2.903(1) Å pour **D8-2**). On note aussi une légère augmentation du volume de la maille, plus grande pour **D8-3** avec 2183.30(60) Å³ ($Z = 2$) que pour **D8-2** avec 2129.14(11) Å³ ($Z = 1$). En revanche, les distances moyennes ne varient pas beaucoup : (Cu...Cu 2.764 Å, Cu-I 2.680 Å, Cu-S 2.304 Å pour **D8-3** vs Cu...Cu 2.753 Å, Cu-I 2.676 Å, Cu-S de 2.296 Å pour **D8-2**). On peut légitimement supposer que le volume des cavités est un peu plus grand dans le cas de **D8-3** que pour **D8-2**. Une comparaison des paramètres des mailles respectives est présentée dans le tableau AII.3. L'augmentation du volume de la maille est susceptible d'être un effet de l'insertion du propionitrile, plus volumineux que l'acétonitrile en tant que molécule hôte. Cependant nous ne sommes pas en

mesure de fournir une explication à ce phénomène.

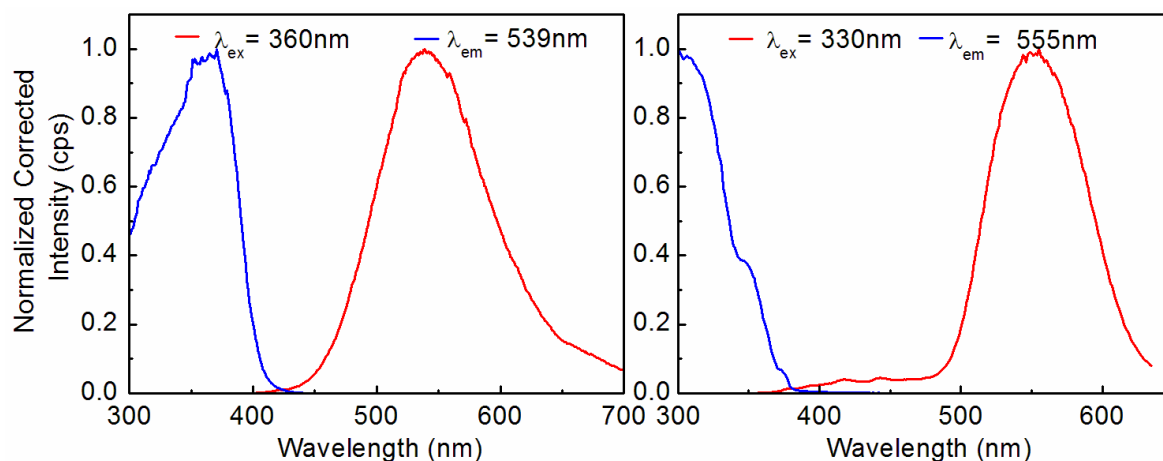


Figure II.57. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₅-3** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

Le polymère **D₈-3** présente une large bande BE avec un maximum à 539 nm et à 77 K, le maximum d'émission est à 555 nm. Comparativement à **D₈-2**, ces maxima sont plus bas en énergie ce qui est cohérent avec des distances $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Cu}$ plus longues. Comme pour **D₈-2**, on remarque que la largeur de bande à mi-hauteur n'est pas beaucoup impactée par le refroidissement. Cela indique que l'enveloppe de la bande d'émission observée à 298 K ne contient pas beaucoup de niveaux d'énergie d'origine vibronique. D'un point de vue photophysique, on peut considérer que le motif Cu_8I_8 se comporte là aussi comme deux motifs cubane Cu_4I_4 .

Contrairement à la comparaison entre **D₈-1** et son homologue **D₁-1**, la comparaison entre **D₈-2** et son homologue **D₁-2** montre une influence majeure de la flexibilité du ligand sur l'architecture (changement de dimensionnalité, passage de Cu_4I_4 à Cu_8I_8 ...) et sur les propriétés photophysiques (décalage des émissions vers les basses énergies).

Concernant les différences observées entre les adduits de CuI formés à partir de ligand 1,8-bis(phenylthio)octane et 1,8-bis(*p*-tolylthio)octane, nous n'avons malheureusement pas encore d'explication sur comment un groupement méthyle peut avoir un si gros impact sur l'architecture (la taille et la nature du SBU, les paramètres métriques...).

II.2.6.c. Coordination de *m*-TolS(CH₂)₈STol-*m* sur CuI .

Dans le cas de la série **D₁**, nous avons déterminé que l'effet stérique et/ou électronique du groupement *m*-tolyle vs. *p*-tolyle n'a pas d'influence sur l'architecture du SBU. Suite à l'architecture obtenue pour **D₈-2** et **D₈-3**, nous avons voulu vérifier si ces effets portaient à conséquence dans le cadre de ligands plus flexibles (ligands utilisés dans la série **D₈**). A notre

grande surprise, lors de l'utilisation du ligand 1,8-bis(*m*-tolylthio)octane, un polymère 1D $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\mu\text{-}m\text{-tolS}(\text{CH}_2)_8\text{Stol-}m\}_2]_n$ (**D₈-4**) a été obtenu via la réaction de deux équivalents de CuI ayant réagi avec un équivalent du ligand dans une solution d'acétonitrile. Une poudre luminescence a dans un premier temps été isolée, puis recristallisée dans une solution d'acétonitrile.

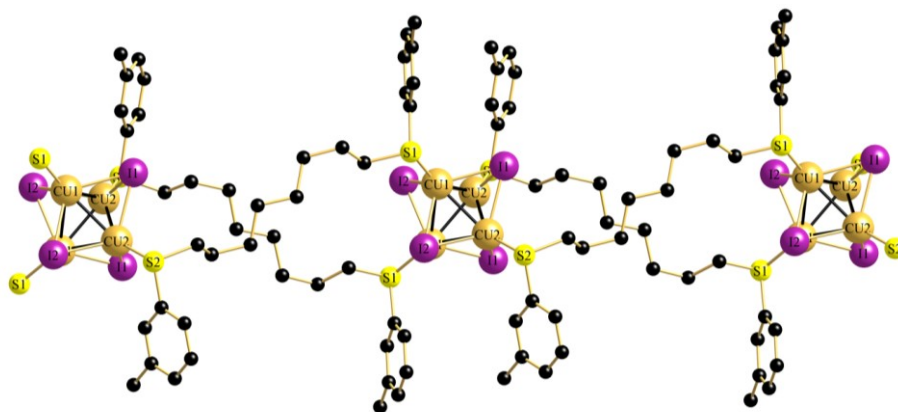


Figure II.58. Vue cristallographique du polymère 1D **D₈-4** le long de l'axe *b*. Sélection de longueurs de liaison [Å] : S1-Cu1 2.298(4), S2-Cu2 2.303(5), Cu1-Cu2 2.670(4), Cu1-I1 2.725(2), Cu1-I2 2.653(3), Cu1-Cu1 2.844(3), Cu1-Cu2 2.715(3), Cu1-I2 2.678(2), Cu2-I1 2.652(3), Cu2-I2 2.643(2), Cu2-Cu2 2.718(4), I1-Cu2 2.770(2).

Ce polymère incolore cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace *C2/c*. Comme pour **D₈-1**, le polymère forme un ruban 1D infini où chacune des SBUs Cu_4I_4 sont reliées entre elles par deux ligands dithioéthers. Les distances moyennes $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, Cu-S et Cu-I sont respectivement de 2.734 Å, 2.296 Å et 2.688 Å. La distance moyenne $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est plus longue dans **D₈-4** que pour son homologue **D₈-1**. Cet effet pourrait provenir de la différence de l'encombrement stérique entre le groupement phényle et le groupement *m*-tolyle. On peut donc écarté un rôle de l'effet donneur du groupement tolyle dans ce phénomène. On peut aussi supposer que l'effet donneur d'un substituant CH_3 en position *meta* et *para* d'un cycle aryle est approximativement comparable. Donc une argumentation basée sur un effet électronique pour expliquer la formation des cluster Cu_8I_8 ou Cu_4I_4 est aussi à exclure. J'ai également synthétisé le ligand 1,8-bis(3,5-diméthylphénylthio)octane portant 2 substituants CH_3 sur les cycles aromatiques, qui était ensuite traité avec 2 équivalents du CuI. Malgré plusieurs tentatives en utilisant le MeCN ou le propionitrile comme solvant, l'obtention de monocristaux pour une étude radiocristallographique n'a pas réussi.

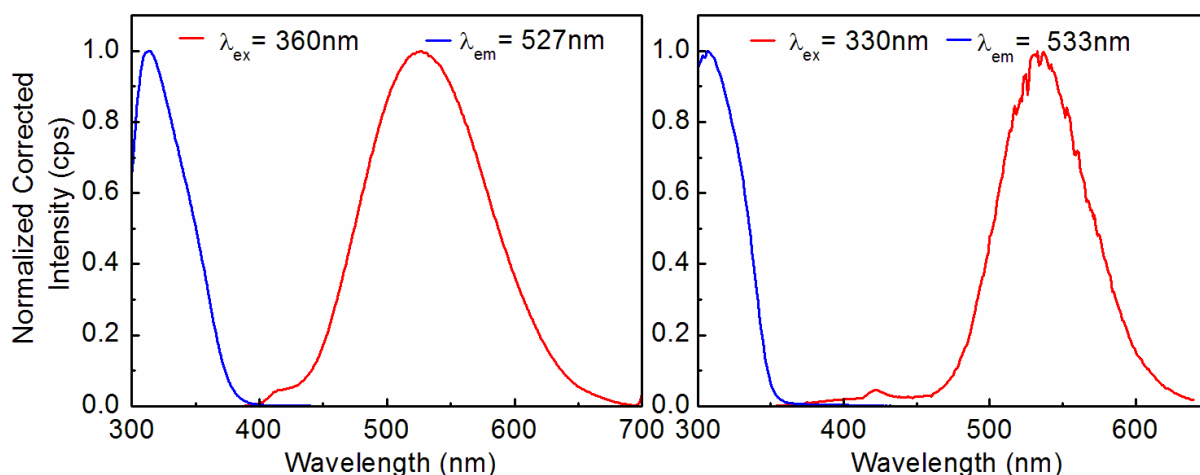


Figure II.59. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D8-3** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

Le polymère **D8-4** est aussi stable thermiquement (273°C à 5% de perte de masse) que son homologue **D8-1**. La trace ATG montre aussi trois plateaux de stabilité correspondant à la perte/décomposition des ligands dithioéthers puis halogénures et un résidu au-delà de 900°C attribuable au cuivre. Cela suggère que le ligand se décompose en suivant le même chemin que dans le cas de **D8-1**.

Le polymère **D8-4** présente une large bande BE avec un maximum à 531 nm et un petit épaulement du côté des hautes énergies vers 410 nm. Ces deux bandes d'émissions sont caractéristiques des structures de type cubane. Par comparaison avec l'ensemble des composés vu précédemment de type polymère 1D à motifs cubane, la bande HE est attribuable à une transition MLCT et/ou XLCT et la bande BE est attribuable à une transition *CC / XMCT. On remarquera que les spectres d'émission de **D8-1** et **D8-4** sont presque identiques. Le substituant du groupement phényle du ligand (H vs. Me) semble impacter très faiblement la position de bande BE.

II.2.6.d. Coordination de *p*-*t*BuC₆H₄S(CH₂)₈SC₆H₄*t*Bu-*p* sur CuI.

Avec un groupement *t*Bu en position *para* d'un cycle aromatique encore plus donneur que le simple *p*-tolyle, nous avons voulu voir l'influence de ce volumineux ligand *p*-*t*BuC₆H₄S(CH₂)₈SC₆H₄*t*Bu-*p* sur l'architecture de l'adduit résultant d'un traitement par CuI (obtention ou non d'un motif Cu₈I₈) et sur la position de la bande BE. J'ai donc d'abord synthétisé le ligand 1,8-bis(4-*tert*-butylphenylthio)octane. Ensuite j'ai préparé le polymère [Cu₄I₄{μ-(*p*-*t*BuC₆H₄S(CH₂)₈SC₆H₄*t*Bu-*p*)}₂]_n (**D8-5**) dans des conditions identiques à **D8-1** et **D8-4** selon le schéma II.10. Nous avons pu déterminer que comme **D8-1** et **D8-4**, **D8-5** cristallise dans un système monoclinique dans le groupe d'espace *C2/c*. Malheureusement, du

fait de la très mauvaise qualité des données cristallographiques, la structure globale n'est pas montrée (la dimensionnalité reste pour l'instant inconnue) mais on a pu déterminer sans ambiguïté que les SBUs sont constitués des cubanes Cu_4I_4 (Figure II.60).

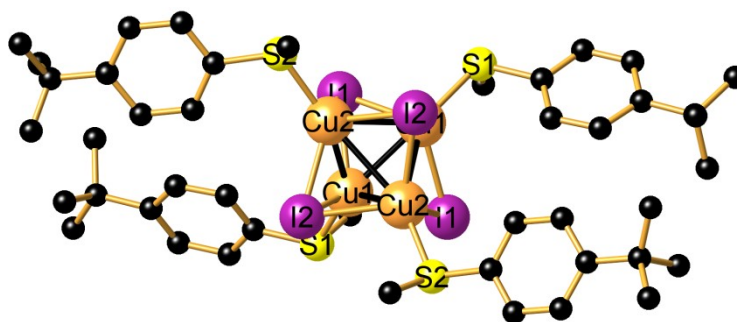


Figure II.60. Vue cristallographique du noyau de **D8-5**. Sélection de longueurs de liaison [Å] : Cu1-S1 2.308(3), Cu1-I2 2.655(2), Cu1-I1 2.668(2), Cu1-I1 2.698(2), Cu1-Cu1 2.736(3), Cu1-Cu2 2.746(2), Cu1-Cu2 2.746(2), Cu2-S2 2.301(3), Cu2-I2 2.637(2), Cu2-I2 2.688(2), Cu2-I1 2.712(2), Cu2-Cu1 2.746(2), Cu2-Cu2 2.980(2), I1-Cu1 2.698(2), I2-Cu2 2.637(2).

Les distances moyennes $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, Cu-S et Cu-I sont respectivement de 2.741 Å, 2.304 Å et 2.676 Å. Les distances $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ et Cu-S sont plus longues que dans le cas de **D8-1** et **D8-4** montrant ainsi l'influence d'un groupement encombrant sur ce paramètre. On constate une tendance reliant la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ moyenne à l'encombrement stérique du substituant de l'atome de soufre. Plus le groupement R de $\text{RC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_4\text{R}$ (avec R : H (**D8-1**), Me (**D8-4**) et *t*Bu (**D8-5**)) est encombrant, plus la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ moyenne augmente (Pour **D8-1**, $d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}} = 2.716$ Å ; **D8-4**, $d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}} = 2.734$ Å ; **D8-5**, $d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}} = 2.741$ Å).

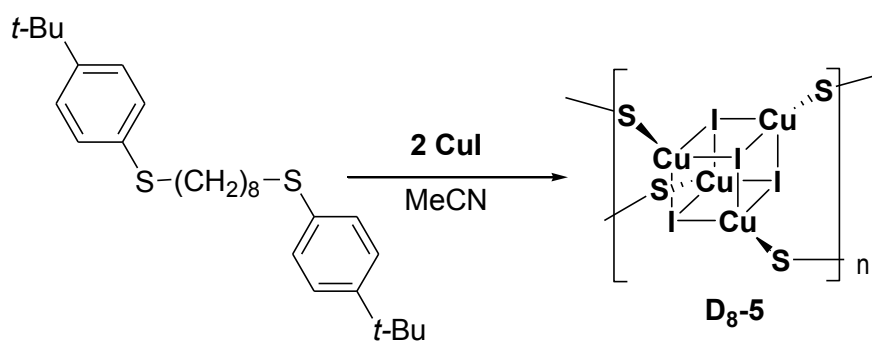


Schéma II.10. Synthèse du polymère $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{p\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_4t\text{Bu-}p\}_2]_n$ **D8-5**.

Seule une mesure de luminescence à 298 K a pu être effectuée. Le polymère **D8-5** présente une large bande BE avec un maximum à 523 nm à 298 K. L'absence de bande HE est certainement due au recouvrement de l'intensité de cette dernière par l'intensité de la bande BE. Dans l'hypothèse où il s'agirait d'un polymère 1D, la bande BE est attribuable à une transition $^*CC / \text{XMCT}$ par comparaison avec l'ensemble des composés vus précédemment de ce même type de polymère 1D à motifs cubane fermé. On remarquera que

le maximum d'émission est nettement plus haut en énergie que pour **D₈-1** et **D₈-4**. Le substituant tertio-butyle induit donc un déplacement de la bande BE vers les hautes énergies.

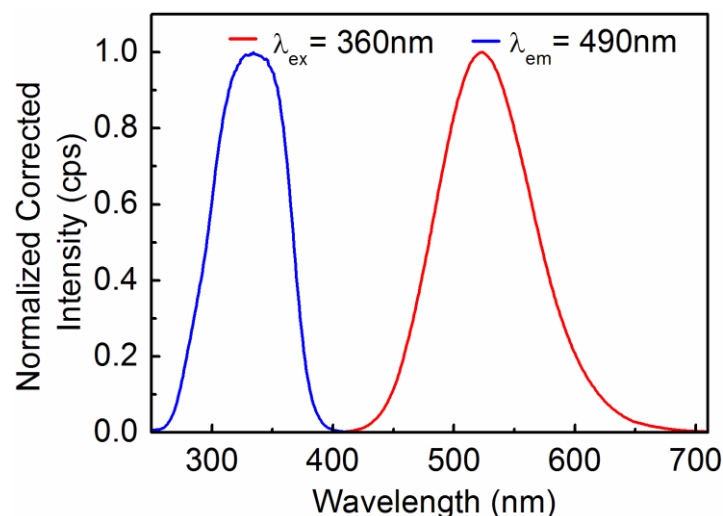


Figure II.61. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₈-5** à 298 K mesurés à l'état solide.

II.2.6.e. Coordination de ligands de type $C_6H_{11}S(CH_2)_8SC_6H_{11}$ sur CuX ($X=I, Br, Cl$)

Lors de synthèses de composés de coordination avec CuI avec des ligands dithioéthers à chaînes alkyles plus courtes, il nous a été possible d'observer que l'utilisation d'un ligand porteur du substituant cyclohexyle à la place du substituant aromatique donnait, dans certains cas, un composé extrêmement luminescent. Aussi notre groupe a effectué la synthèse d'un adduit à base de CuI et du ligand $C_6H_{11}S(CH_2)_8SC_6H_{11}$ (**L19**) dans un ratio métal/ligand 1:2 dans une solution d'acétonitrile et a obtenu le polymère 2D $[\{Cu(\mu_2-I)_2Cu\}\{\mu-C_6H_{11}S(CH_2)_8SC_6H_{11}\}_2]_n$ (Figure II.62).

Ce polymère cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace *P-1* et se présente comme un réseau 2D double couche où chaque motif rhomboédrique de CuI est relié par 4 ligands dithioéthers. Les groupements phényles se placent entre chaque couche. Les distances moyennes Cu...Cu, Cu-S et Cu-I sont respectivement de 2.841 Å, 2.347 Å et 2.6319 Å. Ce réseau 2D ressemble très fortement à celui du composé émissif 2D $[Cu_2I_2\{\mu-PhS(CH_2)_3SPh\}_2]_n$ ³ Dans ce dernier, la distance moyenne Cu...Cu était de 2.826 Å soit légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals du cuivre.

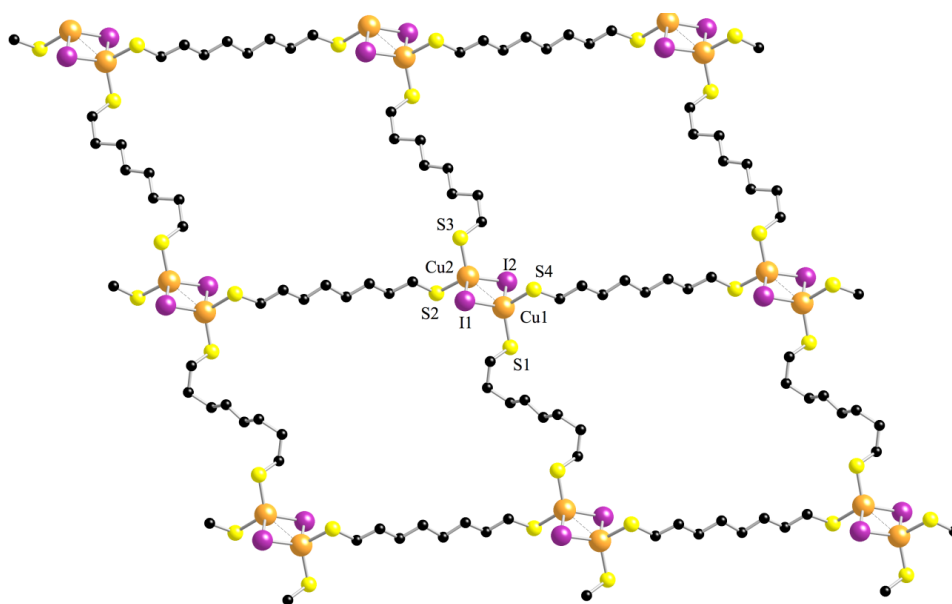


Figure II.62. Vue cristallographique du polymère 2D $[\{\text{Cu}(\mu_2\text{-I})_2\text{Cu}\} (\mu\text{-L19})_2]_n$ le long du plan bc . Sélection de longueurs de liaison [Å] : Cu(1)–Cu(2) 2.841(1), Cu(1)–S(1) 2.342(1), Cu(1)–S(4) 2.373(5), Cu(1)–I(1) 2.632(1), Cu(1)–I(2) 2.655(1), Cu(2)–I(1) 2.640(1), Cu(2)–I(2) 2.600(1).

J'ai refait cette synthèse dans les mêmes conditions dans une solution d'acétonitrile mais avec un ratio métal/ligand 2:1. Des cristaux incolores ont été obtenus. L'analyse cristallographique montre la formation d'un ruban 1D $[\{\text{Cu}_4\text{I}_4\{\mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_{11}\}_2\}]_n$ (**D8-6**) où les groupements cyclohexyles se placent entre chaque couche et où les SBU sont reliés par deux ligands **L19** (Figure II.63). La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ et les distances moyennes Cu–S et Cu–I sont respectivement de 2.775 Å, 2.314 Å et 2.693 Å.

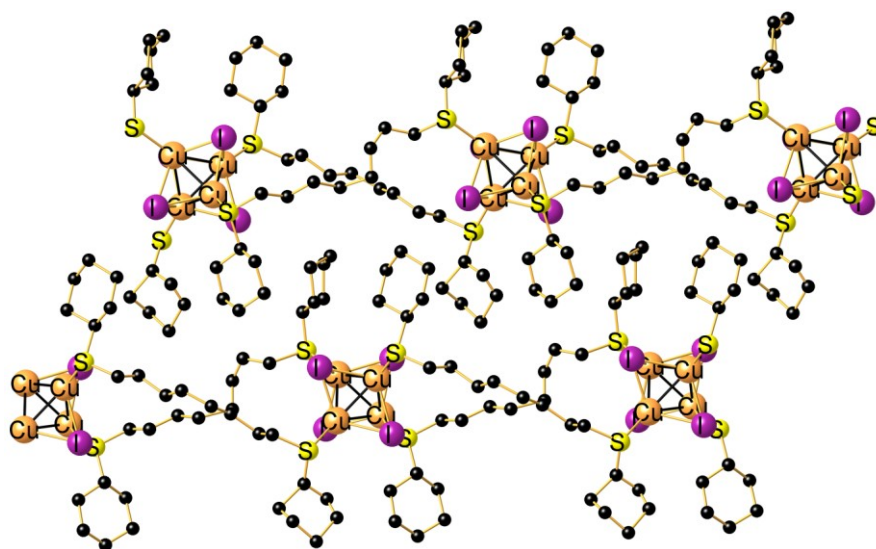


Figure II.63. Vue du ruban 1D de **D8-5**. Sélection de longueurs de liaison [Å] : I1–Cu1 2.737(5), I1–Cu2 2.690(4), I1–Cu4 2.693(5), I2–Cu1 2.689(5), I2–Cu2 2.655(4), I2–Cu3 2.679(5), I3–Cu2 2.701(5), I3–Cu3 2.724(4), I3–Cu4 2.675(5), I4–Cu1 2.682(5), I4–Cu3 2.680(4), I4–Cu4 2.707(4), Cu1–Cu2 2.774(5), Cu1–Cu3 2.783(5), Cu1–Cu4 2.735(6), Cu3–Cu4 2.816(5), Cu2–Cu3 2.754(6), Cu2–Cu4 2.789(5), Cu1–S1 2.307(10), Cu2–S4 2.339(10), Cu3–S3 2.311(8), Cu4–S2 2.301(10). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : $^1+x, -1+y, +z$; $^2+x, 1+y, +z$.

D₈-5 présente un spectre d'émission à 298 K avec une large bande à 548 nm et un spectre d'émission à 77 K avec un maximum à 530 nm. Le décalage de la bande d'émission vers de plus hautes énergies lors du refroidissement était aussi observable pour **D₁-7** porteur lui aussi de groupements cyclohexyle. Même si la dimensionnalité de **D₁-7** n'a pas été établie, on peut supposer que le substituant cyclohexyle joue un rôle dans ce phénomène.

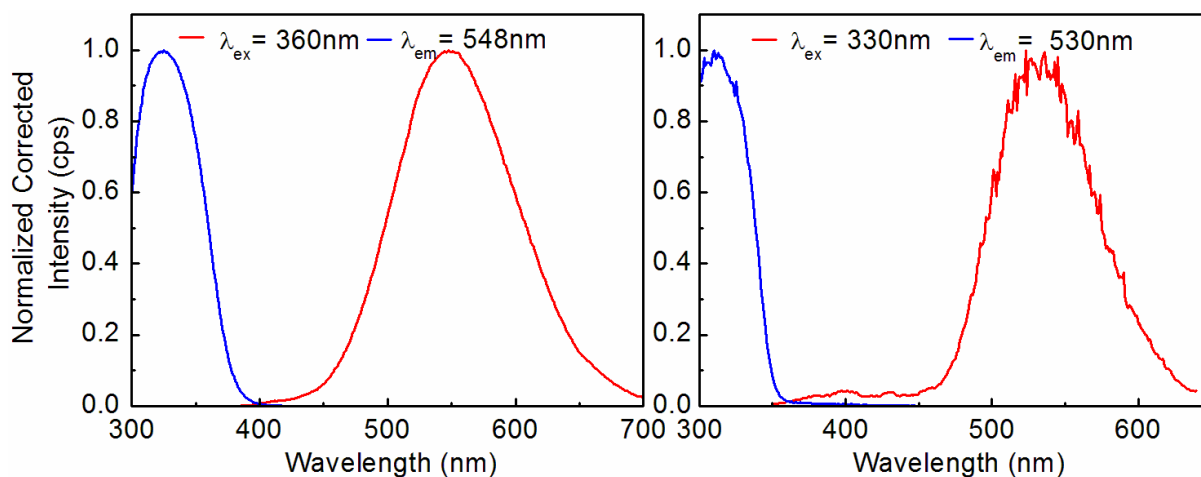


Figure II.64. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₈-6** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

Afin de compléter nos données structurales, nous avons aussi effectué cette synthèse en modifiant la nature de l'halogénure. Ainsi, l'utilisation de CuBr a mené à la formation d'un polymère 2D [$\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_{11}\}_2$]_n (**D₈-7**) formé à partir de motifs rhomboédriques (Figure II.65). Le polymère cristallise dans le système triclinique et appartient au groupe d'espace *P-1* tout comme son homologue rhomboédrique basé sur CuI. La distance Cu $\cdots$ Cu est de 3.039 Å contre 2.8411 Å pour l'homologue rhomboédrique basé sur CuI.

L'utilisation de CuCl a mené à la formation d'un polymère 2D [$\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cu}\}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SC}_6\text{H}_{11}\}_2$]_n (**D₈-8**) formé à partir de motifs rhomboédriques (Figure II.66). Le polymère cristallise dans le système triclinique et appartient au groupe d'espace *P-1* tout comme pour CuBr et CuI. La distance Cu $\cdots$ Cu de 3.025 Å soit proche de la valeur observée dans le cas de CuBr (3.039 Å).

Ainsi si le ratio métal/ligand peut influencer sur l'architecture et le motif du SBU, la nature de l'halogène ne semble pas impacter grandement la distance Cu $\cdots$ Cu dans le cas des adduits formés à partir de CuBr et CuCl. En revanche, avec CuI, la distance Cu $\cdots$ Cu est proche de la somme des rayons de van der Waals.

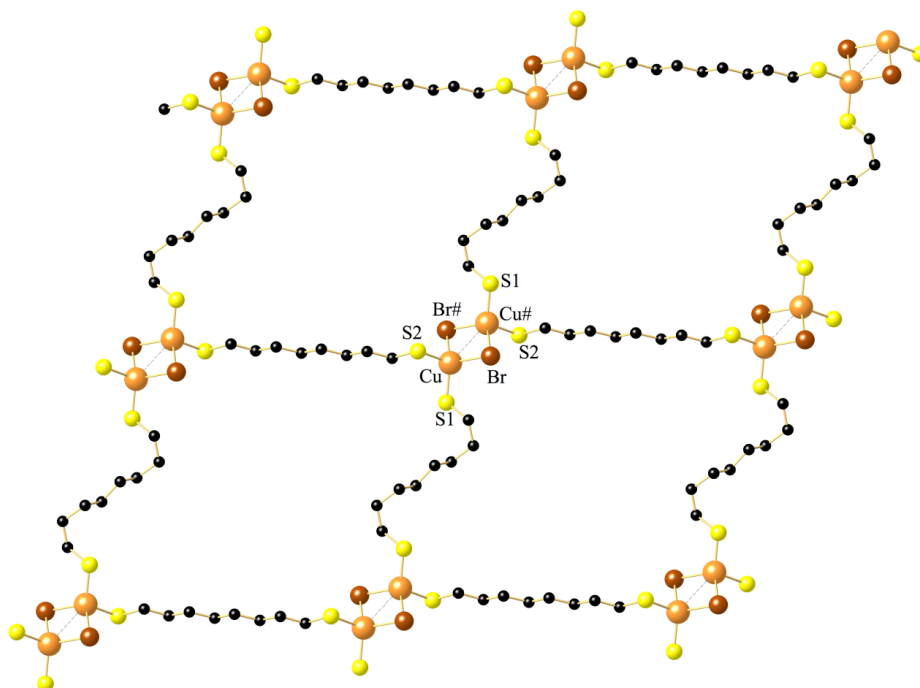


Figure II.65. Vue cristallographique du polymère 2D $[\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Br})_2\text{Cu}\}(\mu\text{-L19})_2]_n$ **D8-7** selon le plan *bc*. Sélection de longueurs de liaison [Å] et d'angles [°]: Cu–Cu# 3.039(1), Cu–S(1) 2.316(1), Cu–S(2) 2.351(1), Cu–Br 2.479(1), Cu–Br# 2.505(1); S(1)–Cu–S(2) 113.440(30), Br–Cu–Br# 105.027(15), Cu–Br–Cu# 74.973(15).

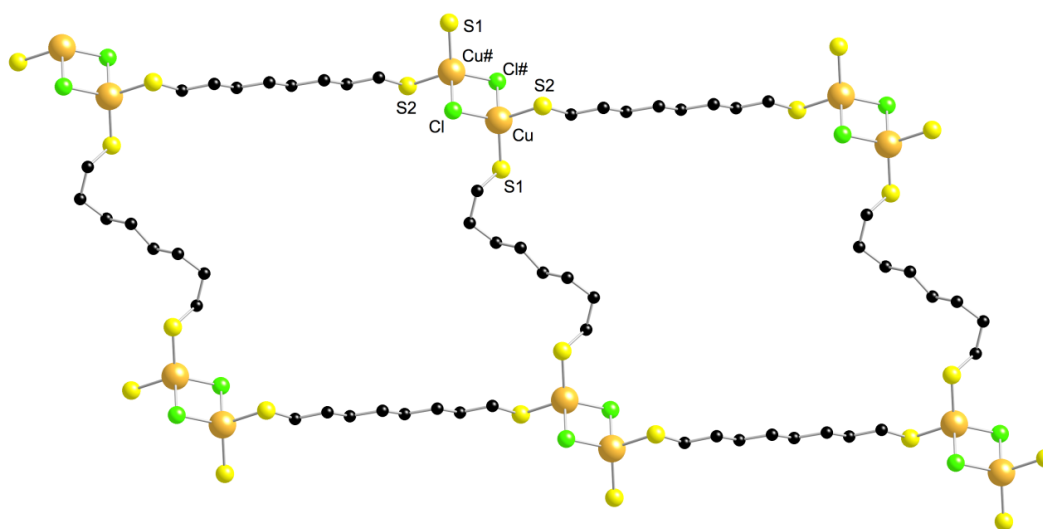


Figure II.66. Vue cristallographique du polymère 2D $[\{\text{Cu}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Cu}\}(\mu\text{-L19})_2]_n$ **D8-8** selon le plan *bc*. Sélection de longueurs de liaison [Å] et d'angles [°]: Cu–Cu# 3.025(1), Cu–S(1) 2.306(1), Cu–S(2) 2.338(1), Cu–Cl 2.363(1), Cu–Cl# 2.382(1); S(1)–Cu–S(2) 112.640(19), Cl–Cu–Cl# 100.784(17), Cu–Cl–Cu# 79.215(17).

II.2.6.f. Coordination de ligands de type $\text{PhCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SCH}_2\text{Ph}$ sur CuX ($X=\text{I}, \text{Br}$)

Nous avons aussi réalisé le traitement du ligand $\text{PhCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SCH}_2\text{Ph}$ avec CuI dans un ratio métal/ligand 2:1 dans une solution d'acétonitrile. Après lente et totale évaporation du solvant, on observe la formation d'une huile très visqueuse. Le résidu séché a été ensuite recristallisé dans de l'acétonitrile pour donner un polymère 2D $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\mu\text{-PhCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SCH}_2\text{Ph}\}_2]_n$ (**D8-9**). Il cristallise dans le système triclinique *P1* et se présente

sous la forme d'un réseau 2D formé par des cubanes fermés Cu_4I_4 reliés entre eux par le ligand pontant 1,8-bis(benzylthio)octane.

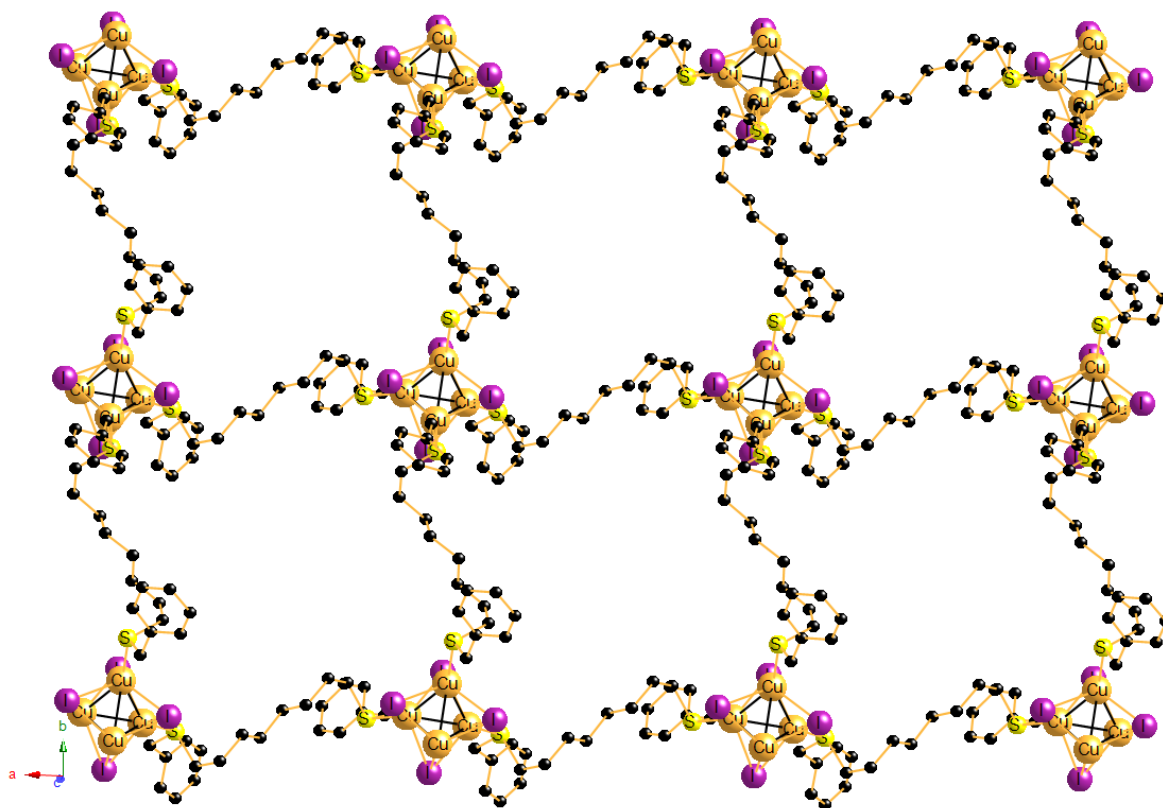


Figure II.67. Vue cristallographique du réseau 2D de **D₈-9** à 173 K. Sélection de longueurs de liaison [Å] : I1-Cu1 2.642(1), I1-Cu1#2 2.715(2), Cu1-I1#2 2.695(2), Cu1-I1#1 2.715(2), Cu1-Cu1#1 2.730(2), I1-Cu1#1 2.695(2), Cu1-S1 2.305(2), Cu1-Cu1#4 2.710(2), Cu1-Cu1#2 2.730(2). Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : #1 : $x+3/2, -y-1/2, -z+3/2$; #2 : $-x+1/2, y+3/2, -z+3/2$. Tous les cuivres sont équivalents. La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 2.730 Å et la distance Cu-S de 2.305 Å. La distance moyenne Cu-I est de 2.692 Å. Les substituants benzyle viennent se placer entre les couches. Les couches se superposent les unes par rapport aux autres comme montré dans la figure II.67. Les nœuds Cu_4I_4 de la couche supérieure se placent entre deux nœuds Cu_4I_4 de la couche inférieure selon l'axe *b*.

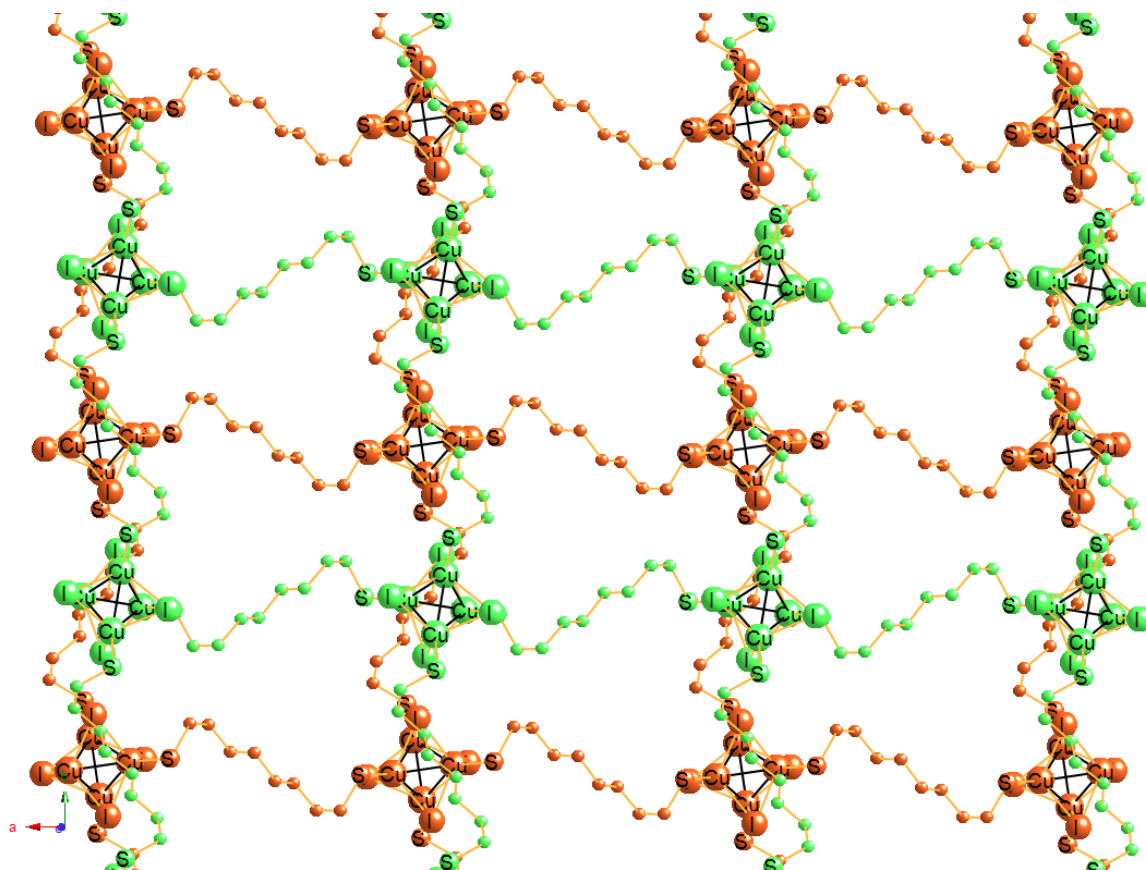


Figure II.68. Superposition de deux couches de **D₈-9** selon le plan *ab*.

Des spectres d'émissions et d'excitations à 298 K et à 77 K ont été réalisés. A 298 K, le spectre montre une large bande d'émission à 574 nm qui se déplace vers 540 nm à 77 K. La rigidité du réseau 2D induite par le refroidissement est certainement à l'origine de ce déplacement vers les hautes énergies. Le grand déplacement de Stokes observé entre spectre d'excitation et d'émission suggère des temps de vie de l'ordre de la microseconde (phosphorescence). L'attribution de la bande BE peut être effectuée car le motif est un cubane fermé Cu_4I_4 , donc une transition mixte XMCT et *CC.

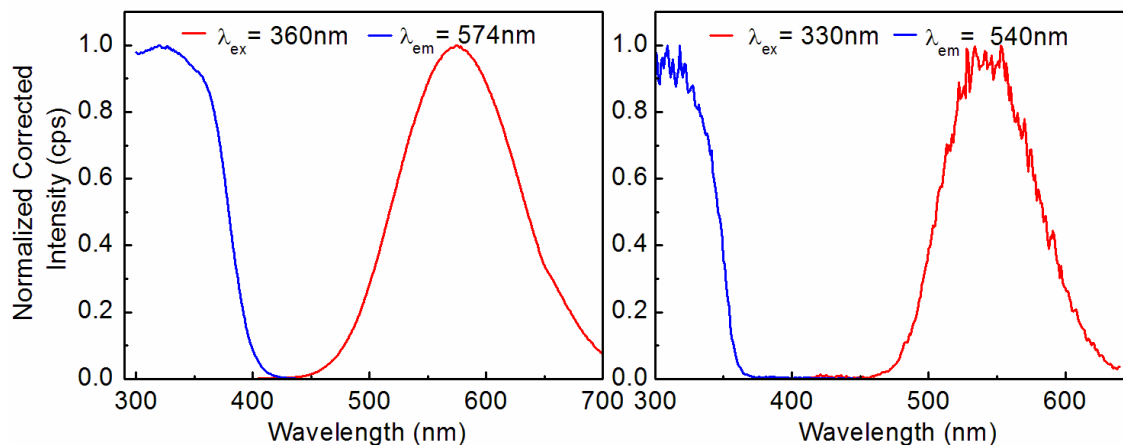


Figure II.69. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **D₈-9** à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) mesurés à l'état solide.

Nous avons aussi effectué le traitement du ligand $\text{PhCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_8\text{SCH}_2\text{Ph}$ (**L20**) avec CuBr dans un ratio métal/ligand 1:1 dans une solution d'acétonitrile afin de voir l'influence de la nature de l'halogène sur la structure. L'analyse cristallographique a montré la formation d'un ruban 1D $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\mu\text{-L20})_2]_n$ **D8-10** qui cristallise dans le système quadratique (ou tétragonal). Constitué de rhomboèdres Cu_2Br_2 pontés par deux ligands **L20**, l'ensemble forme des macrocycles à 22 atomes. A 173 K, la distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 3.010 Å et la distance moyenne Cu-Br de 2.485 Å. Ce motif rhomboédrique est souvent rencontré lors de synthèse dans un ratio métal/ligand 1:1.

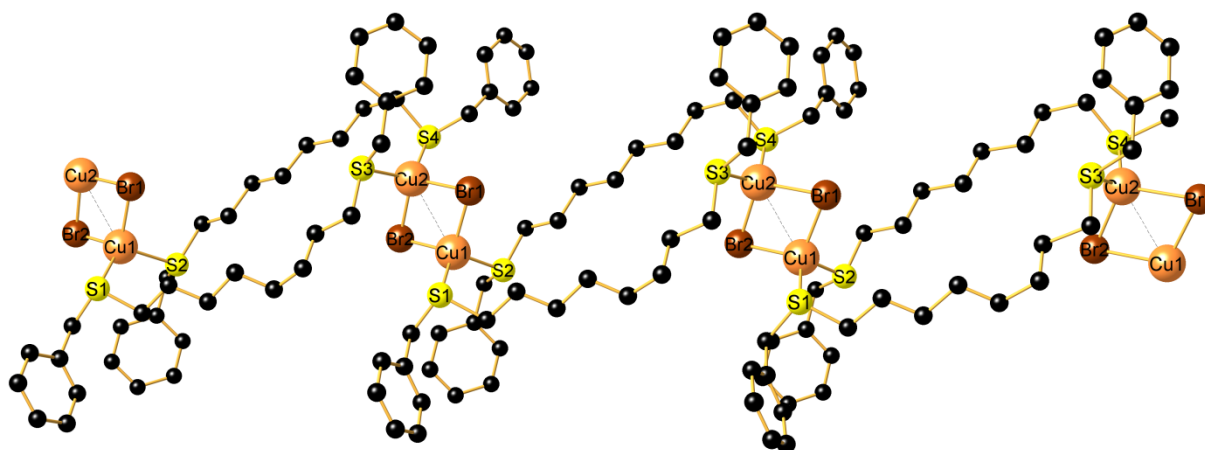


Figure II.70. Vue cristallographique du polymère 1D $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\mu\text{-L20})_2]_n$ **D8-10** à 173 K. Sélection de longueurs de liaison [Å] : Br1-Cu1 2.500(2), Br1-Cu2 2.511(2), Br2-Cu1 2.430(2), Br2-Cu2 2.497(2), Cu1-S1 2.287(2), Cu1-S2 2.311(2), Cu1-Cu2 3.010(2), Cu2-S3 2.288(2), Cu2-S4 2.301(3).

En comparaison avec le polymère 2D **D8-7** qui possède la même flexibilité de l'espaceur que **D8-10** et est aussi formé à partir de CuBr, l'obtention d'un polymère 1D est surprenante. Même si ces deux polymères renferment des SBUs rhomboédriques, nous n'avons pas, pour l'instant, d'idée précise sur les raisons de la différence de dimensionnalité. Il semble que les différences énergétiques sont relativement faibles et que les « packing forces » lors de la cristallisation jouent également un rôle non-négligeable.

II.3. Conclusion

Nous avons vu, au cours de ce chapitre, qu'il est aisé de synthétiser des ligands dithioéthers. Une synthèse qui est, en elle-même, simple à mettre en œuvre et qui donne d'assez bon rendement. Les spectres d'absorption des ligands dithioéthers $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$ nous ont montré que les positions des maxima étaient plus impactées par la longueur de la chaîne alkyle ($\lambda_{\text{abs}(n=8)} = 260 \text{ nm}$ vs $\lambda_{\text{abs}(n=1,5)} = 275\text{-}285 \text{ nm}$) que par la substitution du groupement R. Cependant, nous avons vu que l'utilisation de ligand dithioéther porteur de groupement

cyclohexyle avait un effet hypsochrome sur l'émission et que la substitution du groupement phényle par des groupements plus riches en électron et/ou stériquement encombrants avait un léger effet bathochrome (pour n identique).

Leurs aptitudes à former des adduits avec des halogénures de cuivre(I) ne sont plus à démontrer et les structures obtenues qu'elles soient classiques ou plus originales ont montré de nombreuses propriétés très intéressantes, notamment les propriétés thermiques et photophysiques.

Cette étude a montré dans un premier temps que la coordination avec CuI de ligands bis(aryltio)methanes est très peu sensible au changement de substituant du groupement aryle et à la variation du rapport métal-ligand utilisé lors de la synthèse, contrairement aux réactions réalisées avec les ligands $\text{ArS}(\text{CH}_2)_3\text{SAr}$ et $\text{ArS}(\text{CH}_2)_5\text{SAr}$. De plus, nous avons constaté que dans chacun des produits de la série **D₁**, des rubans 1D de polymère de coordination incorporant des clusters Cu_4I_4 de type cubane fermé étaient formés. Les différentes études cristallographiques à température variable ont montré un changement de groupe d'espace monoclinique C2/c pour $\text{P2}_1/\text{c}$ pour **D₁₋₁** autour de 160 K alors que pour **D₁₋₅**, il n'y a pas de transition de phase.

Notons aussi que l'utilisation de ligand bis(alkylthio)éthane (série **D₂**) ou bis(alkylthio)butane (série **D₄**) lors de la synthèse d'adduit avec CuX (indépendamment de la nature de X) mène le plus souvent, à des structures à motifs rhomboédriques 0D.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le fait que la liaison Cu-Br présente une certaine « souplesse » et que l'encombrement stérique du groupement éthyle peut expliquer la dimension 3D de **D₄₋₃**.

Pour les adduits de chacune des séries formées avec CuBr, les résultats sont difficilement prévisibles. Nous n'avons pas observé d'assemblage d'un cluster cubane $\text{Cu}_4\text{Br}_4\text{S}_4$, seulement des structures de type Cu_2Br_2 majoritairement sous sa forme rhomboédrique. Malgré l'obtention de composés 0D, 1D et 2D, il est difficile d'établir une tendance nette entre flexibilité du ligand (longueur de l'espaceur ; $n = 1, 2, 4, 5, 8$) et dimensionnalité.

Notons que le composé **D₁₋₉** avec ses ligands η^1 -dithioéthers ouvre la possibilité de les utiliser comme « harpon » envers d'autres ions métalliques doux pour construire des ensembles hétérométalliques $[\text{CuBr}(\mu_2\text{-ArSCH}_2\text{SAr})\text{ML}_n]$. Un premier test avec le $\text{PtBr}_2(\text{benzonitrile})_2$ a donné un produit rouge foncé luminescent, dont la caractérisation est en cours. Ce concept

existe déjà et est largement appliqué dans l'utilisation des complexes $L_nM(\eta^1\text{-dppm})$ en tant que métallo-ligands.¹⁸

Notons enfin que dans la série **D**₁, ni CuI, ni CuBr ne forment des réseaux en 2D ou 3D car il faut que le ligand soit suffisamment long (= flexible ; série **D**₈) et peu encombré (c'est le cas avec le groupement éthyle de **D**₄₋₁). La synthèse des polymères de coordination de la série **D**₈ a en effet montré de nombreux réseaux 2D (**D**₈₋₂, **D**₈₋₃, **D**₈₋₇, **D**₈₋₈ et **D**₈₋₉). Les adduits **D**₈₋₂ et **D**₈₋₃ formés à partir du ligand ont montré des capacités de trappes (*host-guest chemistry*) à même de piéger des molécules de solvant de manière non-covalente (acétonitrile et propionitrile).

D'un point de vue photophysique, une forte luminescence a été détectée pour tous les adduits de CuI, tous présentant des durées de vie d'émission dans l'échelle de temps de la microseconde (c'est à dire de phosphorescence). Les adduits contenant le noyau Cu₄I₄ présentent, généralement, une bande à basse énergie, et parfois une bande à haute énergie plus faible. La nature de la bande de basse énergie a été abordée par DFT et TDDFT calculs et est prévu pour être un mélange de transition cluster centrée (*CC) et de transfert de charge de l'halogène vers le métal (XMCT). La bande HE est attribuable à des transferts de charges triplets de l'halogénures/métal vers le ligand (³M/XLCT). Une relation linéaire entre la distance qualitative Cu^{III} Cu et les maxima d'émission corrobore la contribution *CC à la nature des états excités. En se basant sur des travaux issus de la littérature sur des motifs rhomboïdaux, l'émission de nos matériaux contenant des motifs similaires est attribuée à une transition M/XLCT.

Parmi les séries de composés **D**₃ et **D**₅, on a pu établir que dans le cas des polymères contenant Cu₂I₂, les bandes d'émission placées au-dessous de 500 nm présentent une durée de vie de luminescence plus courte que celle mesurée pour les polymères contenant un motif cubane Cu₄I₄. De plus, les durées de vie d'émission des espèces faiblement émissives Cu₂Br₂ sont également jugées de très courtes durées (de l'ordre de la ns avec certainement une échelle ns de temps). Pour l'ensemble des temps de vie mesurés, l'augmentation de la durée de vie lors du refroidissement des échantillons est également observée. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la rigidité des matériaux (via par exemple la diminution de la constante de vitesse non radiative).

¹⁸ (a) Jacobsen, G. B.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2005-2008. (b) Riera, V.; Ruiz, M. A.; Villafane, F.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 407-417. (c) Braunstein, P.; Knorr, M.; Strampfer, M.; Dusauroy, Y.; Bayeul, D.; DeCian, A.; Fischer, J.; Zanello, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1533-1547. (d) Yang, Y.; Abboud, K. A.; McElwee-White, L. *Dalton Trans.* **2003**, 4288-4296.

Dans la série **D₂**, les composés contenant des motifs Cu₂I₂ présentent tous une double émission avec une bande BE inférieure à 500 nm pour **D₂-1** et **D₂-3** et supérieure à 500 nm pour **D₂-2** en raison de l'agencement particulier équivalent à un motif Cu₆I₆.

La série **D₄** par le bief de **D₄-2** et **D₄-4**, nous permet de mieux apprécier l'influence de la nature de l'halogène sur la distance Cu^{III}-Cu et sur les propriétés photophysiques (allongement de la distance lors du passage I à Br). Pour **D₄-1** et **D₄-3**, l'utilisation d'un ligand à substituant stériquement peu encombrant (Ethyle) permet de mieux saisir l'influence de la nature de l'halogène sur la dimensionnalité. Avec CuI, la distance Cu^{III}-Cu est en dessous de la somme des rayons de van der Waals contrairement aux adduits formés avec CuBr.

Enfin les adduits de la série **D₈** qui rappelons le, présentent pour deux d'entre eux des structures similaires à la série **D₁** (ruban 1D contenant des SBUs cubanes fermés Cu₄I₄) présentent des spectres d'émissions similaires à cette série. L'effet stérique du ligand sur la position de la bande BE est à nouveau observable (R= Ph : 532 nm ; R= *m*-Tol : 531 nm ; R= *p*-tBuC₆H₄ : 523 nm). On peut d'ailleurs noter que le ligand bis(cyclohexylthio)octane malgré sa flexibilité peut former des motifs de type cubane si le ratio métal/ligand est au moins de 2:1 sinon seuls des motifs de type rhomboèdre sont formés. L'effet hypsochrome du cyclohexyle par rapport à son homologue phényle, déjà observé auparavant, est présent (toujours dans le cadre d'une comparaison au sein d'une même série). Enfin l'adduit **D₈-9** formé à partir du ligand PhCH₂S(CH₂)₈SCH₂Ph coordonné avec CuI a montré une émission très basse en énergie mettant en évidence l'effet du substituant benzyle. D'une manière générale, l'émission issue du réseau 2D contenant des cubanes est plus bas en énergie que pour les structure 1 D contenant des cubanes.

Annexe II

Tableau AII.1. Transitions électroniques TD-DFT du polymère **D₁-1**.

λ (nm)	Osc. Strength	Major contributors (%)
344.83	0.0097	H-3→L+5 (20%), HOMO→LUMO (38%), HOMO→L+4 (23%)
344.75	0.0003	H-2→L+5 (16%), H-1→LUMO (31%), H-1→L+4 (18%)
343.79	0.0003	H-5→L+5 (13%), H-2→LUMO (18%), H-2→L+4 (15%), H-1→L+5 (19%)
342.52	0	H-7→L+5 (12%), H-3→LUMO (17%), H-3→L+4 (22%), HOMO→L+1 (12%), HOMO→L+5 (26%)
339.27	0.0045	H-5→LUMO (15%), H-5→L+4 (18%), H-4→L+5 (20%), H-1→LUMO (14%), H-1→L+6 (14%)
337.81	0.0033	H-5→L+5 (21%), H-4→LUMO (14%), H-4→L+4 (18%), H-2→LUMO (14%)
337.04	0.0001	H-7→LUMO (15%), H-7→L+4 (13%), H-3→L+5 (18%), HOMO→LUMO (10%), HOMO→L+6 (34%)
334.79	0.0023	H-6→LUMO (14%), H-6→L+4 (15%), H-4→L+5 (10%), H-2→L+5 (12%), H-1→L+6 (19%)
332.67	0.0029	H-2→L+4 (10%), H-1→L+1 (21%), H-1→L+5 (13%), HOMO→L+3 (14%)
332.49	0	H-2→L+2 (12%), H-1→L+3 (23%), HOMO→L+1 (42%)
331.28	0	H-2→L+1 (22%), H-1→L+4 (25%), HOMO→L+2 (24%)
330.15	0.017	H-8→LUMO (13%), H-2→L+6 (22%), H-1→L+1 (15%)
330.08	0.0192	H-2→L+3 (16%), H-1→L+2 (30%), HOMO→LUMO (10%), HOMO→L+4 (22%)
318.96	0	H-2→L+2 (22%), H-1→L+3 (36%), HOMO→L+1 (34%)
317.85	0.0003	H-2→L+1 (20%), HOMO→L+2 (52%)
317.85	0.0003	H-1→L+1 (24%), HOMO→L+3 (54%)
317.38	0.0026	H-2→L+3 (13%), H-1→L+2 (33%), HOMO→LUMO (23%), HOMO→L+4 (18%)
315.95	0.0507	H-6→L+1 (23%), H-2→LUMO (21%), H-2→L+4 (11%)
315.42	0.0022	H-4→L+1 (15%), H-1→LUMO (12%)
314.47	0.0012	H-23→L+5 (12%), H-19→L+4 (11%), H-15→L+5 (14%)
314.44	0	H-18→LUMO (12%), H-18→L+4 (20%), H-17→L+5 (25%)
314.42	0.0018	H-18→L+5 (36%), H-17→LUMO (11%), H-17→L+4 (19%)
314.25	0.0042	H-2→L+1 (17%), H-1→LUMO (15%)
314.06	0	H-7→L+1 (22%), H-6→L+3 (10%), H-3→LUMO (21%)
313.83	0.0004	H-19→L+5 (13%)
313.68	0.0001	H-7→LUMO (12%), H-6→L+2 (13%), H-3→L+1 (23%), H-2→L+3 (10%)
312.03	0.0058	H-5→L+1 (15%), H-4→LUMO (18%), H-4→L+4 (12%)
311.25	0.0048	H-15→L+6 (14%), H-9→LUMO (11%)
309.93	0	H-4→L+2 (15%), H-2→L+2 (41%), H-1→L+3 (24%)
309.83	0.0003	H-4→L+3 (16%), H-2→L+3 (36%), H-1→L+2 (21%)
309.71	0.0188	H-8→L+1 (14%), H-5→LUMO (11%), H-4→L+1 (15%)
309.34	0.0077	H-11→L+4 (10%)
308.42	0.0212	H-5→L+1 (16%)
308.11	0.0052	H-26→L+5 (11%), H-25→L+4 (14%)
307.38	0.0606	H-21→LUMO (16%), H-21→L+6 (26%)
307.00	0	H-5→L+3 (36%), H-4→L+2 (30%), H-3→LUMO (11%)
306.95	0.0199	H-24→L+5 (10%), H-11→L+5 (10%)
306.88	0.0005	H-26→L+4 (11%), H-25→L+5 (18%)
306.78	0.2383	H-13→L+5 (16%), H-10→LUMO (20%), H-10→L+4 (12%)

306.73	0.0166	H-5→L+2 (35%), H-4→L+3 (25%)
305.91	0.0016	H-12→LUMO (11%)
305.69	0	H-16→L+5 (18%), H-13→LUMO (14%), H-13→L+4 (20%), H-10→L+5 (11%)
304.62	0.0487	H-14→L+5 (11%)
304.42	0.0175	H-6→LUMO (11%)
303.69	0.0001	H-16→LUMO (14%), H-16→L+4 (12%), H-13→L+5 (10%), H-10→LUMO (11%), H-10→L+6 (22%)
303.55	0.0025	H-14→LUMO (10%), H-14→L+4 (11%), H-6→LUMO (10%), H-3→L+3 (13%)
302.83	0.0025	H-6→L+1 (11%), H-3→L+2 (22%)
302.63	0	H-8→L+2 (30%), H-6→L+3 (29%), H-3→LUMO (14%)
302.41	0.0036	H-8→L+3 (30%), H-6→L+2 (31%), H-3→L+1 (14%)
301.83	0.0536	H-8→L+1 (13%), H-6→L+4 (10%), H-3→L+3 (13%)
300.64	0.0393	H-5→L+7 (18%), H-4→L+10 (17%), H-3→L+8 (14%), HOMO→L+9 (13%)
300.61	0.0004	H-5→L+9 (19%), H-4→L+8 (19%), H-3→L+10 (16%), HOMO→L+7 (17%)
300.58	0.0088	H-5→L+10 (10%), H-4→L+7 (12%)
300.57	0.006	H-5→L+8 (11%), H-4→L+9 (12%), H-3→L+7 (10%), HOMO→L+10 (10%)
300.18	0.0108	H-8→LUMO (12%), H-1→L+5 (10%)
299.14	0	H-7→L+5 (13%), H-3→L+4 (20%), HOMO→L+5 (41%)
298.22	0.0024	H-5→LUMO (26%), H-4→L+1 (23%)
297.75	0.0247	H-5→L+1 (15%), H-4→LUMO (15%)
297.36	0.0074	H-7→L+4 (11%), H-7→L+6 (11%), H-3→L+5 (16%), HOMO→L+4 (23%), HOMO→L+6 (19%)
296.97	0.0425	H-1→L+5 (38%)
296.28	0.0022	H-2→L+5 (22%), H-1→L+4 (26%), H-1→L+6 (18%)
296.28	0	H-7→L+1 (44%), H-3→LUMO (22%)
295.99	0	H-7→LUMO (54%), H-3→L+1 (18%), HOMO→L+6 (11%)
294.48	0.0012	H-9→L+1 (14%), H-8→LUMO (17%), H-6→L+1 (16%), H-5→L+1 (12%), H-4→LUMO (20%)
294.15	0.0009	H-8→L+1 (22%), H-6→LUMO (21%), H-5→LUMO (13%), H-4→L+1 (12%)
293.98	0	H-10→L+1 (11%), H-8→L+2 (11%), H-5→L+3 (18%), H-4→L+2 (15%)
293.77	0.0104	H-8→L+3 (13%), H-6→L+2 (11%), H-5→L+2 (23%), H-4→L+3 (20%)
293.70	0.0182	H-8→L+5 (10%), H-6→L+4 (16%), H-2→L+5 (19%)
292.44	0	H-10→L+1 (58%)
292.34	0.0071	H-11→LUMO (10%), H-9→L+1 (28%)
291.84	0.0345	H-8→L+6 (11%), H-6→L+5 (12%), H-2→L+4 (16%)
291.81	0.0022	H-11→L+1 (17%), H-9→LUMO (20%), H-9→L+4 (10%)
291.24	0.0025	H-7→L+3 (31%), H-3→L+2 (18%)
291.22	0.0006	H-7→L+2 (31%), H-3→L+3 (20%)
290.49	0.0036	H-11→L+1 (15%), H-5→L+4 (11%)
290.47	0.0373	H-10→LUMO (15%), H-7→L+4 (12%)
290.44	0.0357	H-4→L+4 (16%), H-2→L+6 (18%)
290.08	0	H-7→L+5 (15%), H-3→L+4 (21%), H-3→L+6 (38%)
290.03	0.0088	H-9→L+2 (17%), H-5→L+2 (10%), H-4→L+3 (17%)
289.97	0	H-8→L+2 (13%), H-6→L+3 (11%), H-5→L+3 (19%), H-4→L+2 (23%)
289.48	0.0001	H-15→L+1 (30%), H-11→LUMO (11%), H-10→L+3 (24%)
289.39	0.0246	H-10→LUMO (10%), H-10→L+4 (11%), H-8→L+3 (16%), H-6→L+2 (10%)
289.30	0.0013	H-10→L+2 (19%), H-1→L+12 (12%), HOMO→L+11 (10%)
288.70	0	H-2→L+11 (14%), H-1→L+14 (26%), HOMO→L+13 (24%)

288.32	0.015	H-2→L+10 (29%), H-1→L+7 (37%)
288.29	0.0003	H-2→L+7 (28%), H-1→L+10 (34%), HOMO→L+8 (11%)
288.25	0.0007	H-2→L+9 (23%), H-1→L+8 (29%), HOMO→L+10 (11%)
288.21	0	H-2→L+8 (20%), H-1→L+9 (25%), HOMO→L+7 (12%)
288.15	0.061	H-7→L+3 (12%), H-2→L+12 (14%), H-1→L+13 (27%), HOMO→L+14 (21%)
288.09	0.0006	H-10→L+2 (18%), H-5→L+4 (16%), H-1→L+12 (10%)
287.97	0	H-11→L+2 (19%), H-9→L+3 (13%)
287.92	0.0023	H-11→L+3 (23%), H-9→L+2 (13%)
287.60	0	H-7→L+4 (20%), H-1→L+11 (11%)
287.52	0.0044	H-4→L+4 (14%)
287.23	0	H-12→L+1 (18%)
286.91	0.0061	H-5→L+8 (20%), H-4→L+9 (20%), HOMO→L+10 (25%)
286.86	0.0005	H-5→L+10 (17%), H-4→L+7 (18%), HOMO→L+8 (22%)
286.85	0	H-5→L+9 (22%), H-4→L+8 (22%), HOMO→L+7 (22%)
286.79	0	H-16→L+1 (37%), H-13→LUMO (21%), H-13→L+4 (12%)
286.72	0.0019	H-5→L+7 (19%), H-4→L+10 (20%), HOMO→L+9 (23%)

Tableau AII.2. Transitions électroniques TD-DFT du polymère **D₁-2**.

λ (nm)	Osc. Strength	Major contributors (%)
343.30	0.0172	HOMO→LUMO (36%)
342.76	0	H-2→L+2 (14%), H-2→L+7 (11%), H-1→LUMO (24%)
342.38	0.0019	H-2→LUMO (15%), H-1→L+2 (11%)
341.97	0	H-4→LUMO (10%), HOMO→L+2 (15%), HOMO→L+7 (12%)
339.74	0	H-3→LUMO (11%), H-1→LUMO (20%), H-1→L+8 (13%)
338.53	0.0001	H-7→LUMO (14%), HOMO→LUMO (12%), HOMO→L+8 (21%)
337.85	0.0072	H-6→LUMO (10%), H-5→L+2 (10%), H-5→L+7 (17%)
337.20	0	H-6→L+7 (14%), H-3→LUMO (11%)
334.77	0	H-10→LUMO (15%), H-4→L+8 (11%), HOMO→L+9 (28%)
334.28	0.0097	H-8→LUMO (15%), H-2→L+8 (13%), H-1→L+9 (21%)
332.11	0	H-9→LUMO (13%), H-2→L+9 (12%)
329.87	0.0072	H-3→L+2 (11%), HOMO→L+1 (14%)
329.45	0.0149	HOMO→L+1 (20%)
328.84	0	H-3→L+1 (12%), H-2→L+2 (11%), H-1→L+4 (11%)
328.48	0	H-1→L+1 (24%), HOMO→L+3 (12%)
327.92	0.0159	H-1→L+2 (10%), H-1→L+3 (11%), HOMO→L+4 (13%)
325.44	0	H-4→L+6 (14%), H-2→L+7 (10%), H-1→L+6 (14%), HOMO→L+7 (11%)
325.21	0.0335	H-4→L+7 (10%), H-2→L+6 (14%), H-1→L+3 (11%), HOMO→L+6 (19%)
315.84	0.0001	H-1→L+5 (17%), HOMO→L+1 (26%)
315.74	0	HOMO→L+3 (26%)
314.96	0	HOMO→L+2 (13%)
314.67	0	HOMO→L+3 (16%), HOMO→L+5 (11%)
314.60	0.0079	H-1→L+3 (10%), HOMO→L+4 (19%)
313.48	0.0323	H-8→L+1 (14%), H-2→LUMO (13%)
312.37	0	HOMO→L+5 (14%)
311.87	0.0324	HOMO→L+6 (12%)
310.95	0.0076	H-3→L+5 (12%), HOMO→L+6 (10%)
310.66	0	H-3→L+1 (12%), H-1→LUMO (13%)
310.06	0.0019	H-4→L+2 (10%)
308.63	0.0716	H-12→LUMO (11%)
308.25	0.0281	H-11→L+1 (10%)

307.91	0	H-30→LUMO (10%), H-21→LUMO (10%)
307.29	0.0052	H-4→L+3 (13%), H-1→L+5 (10%)
306.61	0.0075	H-3→L+3 (21%), H-1→L+3 (17%)
306.12	0	H-6→L+2 (10%), H-2→L+3 (11%)
305.81	0	H-2→L+3 (33%), H-2→L+5 (10%)
305.11	0.0171	H-3→L+5 (13%), H-1→L+5 (11%)
305.05	0.0001	H-3→L+4 (13%), H-3→L+6 (10%), H-1→L+4 (10%)
303.15	0	H-6→L+5 (13%), H-5→L+4 (14%), H-5→L+6 (10%)
303.03	0.0134	H-6→L+4 (12%), H-5→L+5 (12%)
302.23	0.0183	H-29→LUMO (11%)
301.79	0.0155	H-8→LUMO (15%), H-4→L+3 (10%)
301.23	0	H-11→L+3 (12%), H-4→LUMO (12%)
300.87	0	H-30→LUMO (10%)
300.48	0	H-8→L+3 (10%)
300.35	0.0088	H-2→LUMO (18%), H-2→L+1 (17%), H-1→L+2 (20%)
299.76	0	H-2→L+2 (38%), H-1→LUMO (11%), H-1→L+1 (13%)
298.42	0	H-6→L+11 (15%), H-5→L+10 (16%)
298.41	0.026	H-6→L+10 (16%), H-5→L+11 (16%)
297.97	0.0235	H-2→L+1 (13%)
297.25	0.0019	H-7→LUMO (28%)
297.01	0	H-9→L+4 (14%), H-8→L+5 (10%)
296.65	0.0027	H-7→LUMO (24%), H-7→L+1 (19%)
296.27	0	H-5→LUMO (35%), H-5→L+1 (13%)
296.02	0	HOMO→L+7 (21%)
295.96	0.0039	H-6→LUMO (23%), H-6→L+1 (10%)
295.68	0.0183	H-6→LUMO (13%), HOMO→L+8 (12%)
295.31	0.0297	H-1→L+7 (22%)
295.14	0	H-1→L+8 (21%)
294.62	0	H-6→L+13 (13%), H-5→L+12 (15%), H-4→L+12 (10%)
294.58	0.0065	H-6→L+12 (15%), H-5→L+13 (17%), H-4→L+13 (12%)
294.32	0	H-10→LUMO (24%)
293.88	0	H-5→LUMO (12%), H-2→L+5 (16%), H-1→L+4 (14%)
293.65	0.0031	H-2→L+4 (28%)
293.24	0	H-9→LUMO (18%), H-9→L+1 (11%), H-5→LUMO (10%), H-2→L+5 (11%)
293.02	0.0079	H-8→LUMO (13%), H-6→LUMO (10%), H-2→L+4 (13%)
292.90	0	H-11→L+2 (22%), H-8→L+2 (24%)
292.72	0	H-3→L+4 (15%)
292.66	0.0175	H-11→LUMO (11%), H-8→L+1 (18%)
292.34	0.0195	H-10→L+5 (11%), H-4→L+5 (12%), H-3→L+5 (11%), HOMO→L+4 (14%)
292.10	0	H-2→L+7 (11%), H-1→L+6 (14%), HOMO→L+9 (10%)
291.57	0.0083	H-2→L+6 (33%), H-1→L+9 (12%)
291.07	0	H-4→L+6 (21%)

Tableau AII.3. Données cristallographiques, collecte de données et affinement de structure.

Compound	D₈-1	D₈-2	D₈-3	D₈-4
Formula	C ₄₀ H ₅₂ Cu ₄ I ₄ S ₄	C ₇₀ H ₉₆ Cu ₈ I ₈ N ₂ S ₆	C ₃₆ H ₅₀ Cu ₄ I ₄ NS ₃	C ₂₂ H ₃₀ Cu ₂ I ₂ S ₂
Formula weight	1422.82	2681.37	1354.71	739.46
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wavelength/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P1	P-1	P-1	C2/c
<i>a</i> /Å	13.2028(6)	12.7553(4)	12.773(2)	24.8821(5)
<i>b</i> /Å	13.2394(7)	12.8462(4)	13.042(2)	14.4073(2)
<i>c</i> /Å	15.9789(8)	13.5561(4)	13.810(2)	16.1056(3)
β /°	73.975(4)	80.593(3)	78.200(3)°	116.501(2)
Volume/ Å ³	2328.2(2)	2129.14(11)	2183.3(6)	5166.94(16)
<i>Z</i>	2	1	2	8
Density (calculated) g/cm ³	2.03	2.091	2.061	1.901
Absorp. coefficient/mm ⁻¹	4.661	5.043	4.919	4.205
<i>F</i> (000)	1368	1282	1298	2864
Crystal size/mm ³	0.20 x 0.20 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.10	0.17 x 0.26 x 0.34	0.30 x 0.20 x 0.20
Theta range for data collection/°	2.39 to 26.00	2.21 to 27.00	2.03 to 26.50°	2.45 to 27.00
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	32636	34990	12064	90354
Independent reflections	9139 [R(int) =0.072]	9270 [R(int) = 0.0406]	8987 [R(int) = 0.0112]	5651 [R(int) = 0.0396]
Refinement method	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9139 / 0 / 470	9270 / 0 / 428	8987 / 1 / 419	5651/0/255
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.158	1.025	1.083	1.077
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0671, <i>wR</i> ₂ = 0.1713	<i>R</i> ₁ = 0.0259, <i>wR</i> ₂ = 0.0425	<i>R</i> ₁ = 0.0187, <i>wR</i> ₂ = 0.0407	<i>R</i> ₁ = 0.0159, <i>wR</i> ₂ = 0.0367
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0802, <i>wR</i> ₂ = 0.1853	<i>R</i> ₁ = 0.0386, <i>wR</i> ₂ = 0.0434	<i>R</i> ₁ = 0.0233, <i>wR</i> ₂ = 0.0417	<i>R</i> ₁ = 0.0187, <i>wR</i> ₂ = 0.0375
Largest diff. peak and hole/e. Å ⁻³	2.272 and -1.425	0.690 and -0.635	1.032 and -1.295	0.381 and -0.293

Tableau AII.4. Données cristallographiques, collecte de données et affinement de structure.

Compound	D₈-6	D₈-8	D₈-9
Formula	C ₄₀ H ₇₆ S ₄ Cu ₄ I ₄	C ₂₀ H ₃₈ ClCuS ₂	C ₄₄ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ S ₄
Formula weight	1447.00	441.61	1478.92
Temperature/K	173 (2)	173(2)	173(2)
Wavelength/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	orthorhombic	triclinic	tetragonal
Space group	Pna2 ₁	P-1	I -4 2 d
<i>a</i> /Å	16.9721(13)	8.5548(6)	14.3941(18)
<i>b</i> /Å	14.5982(11)	10.9981(7)	14.3940
<i>c</i> /Å	20.5428(17)	12.2512(6)	24.513(3)
β /°	90	75.041(5)	90
Volume/ Å ³	5089.8(7)	1076.45(11)	5078.8(9)
<i>Z</i>	4	2	4
Density (calculated) g/cm ³	1.888	1.362	1.934
Absorp. coefficient/mm ⁻¹	4.265	1.333	4.277
<i>F</i> (000)	2832.0	472	2864
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.2 × 0.2	0.20x0.20x0.10	0.19 x 0.20 x 0.27
Theta range for data collection/°	5.194 to 51.998	2.41 to 27.00	1.64 to 26.49
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflections collected	20048	9332	13561
Independent reflections	8693 [<i>R</i> _{int} = 0.0697]	4678 [<i>R</i> (int) = 0.0260]	2623 [<i>R</i> (int) = 0.0286]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	8693/1/469	4678 / 0 / 217	2623 / 0 / 127
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.077	1.061	1.054
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0713, <i>wR</i> ₂ = 0.1922	<i>R</i> ₁ = 0.0312, <i>wR</i> ₂ = 0.0761	<i>R</i> ₁ = 0.0397, <i>wR</i> ₂ = 0.1043
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1178, <i>wR</i> ₂ = 0.2146	<i>R</i> ₁ = 0.0369, <i>wR</i> ₂ = 0.0796	<i>R</i> ₁ = 0.0430, <i>wR</i> ₂ = 0.1071
Largest diff. peak and hole/e. Å ⁻³	1.39 and -1.02	0.552 and -0.204	3.376 and -0.423

Tableau AII.5. Liste des composés.

<u>Ligands</u>	
L1	PhSCH ₂ SPh
L2	<i>p</i> -TolSCH ₂ STol- <i>p</i>
L3	<i>m</i> -TolSCH ₂ STol- <i>m</i>
L4	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>
L5	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ Br- <i>p</i>
L6	(5- <i>t</i> Bu)(2-Me)C ₆ H ₃ SCH ₂ S C ₆ H ₃ (2-Me)(5- <i>t</i> Bu)
L7	C ₆ H ₁₁ SCH ₂ SC ₆ H ₁₁
L8	<i>t</i> BuS(CH ₂) ₂ S <i>t</i> Bu
L9	<i>i</i> PrS(CH ₂) ₂ SiPr
L10	PhS(CH ₂) ₃ SPh
L11	EtS(CH ₂) ₄ SEt
L12	<i>i</i> PrS(CH ₂) ₄ SiPr
L13	<i>p</i> -TolS(CH ₂) ₅ STol- <i>p</i>
L14	PhS(CH ₂) ₅ SPh
L15	PhS(CH ₂) ₈ SPh
L16	<i>p</i> -TolS(CH ₂) ₈ STol- <i>p</i>
L17	<i>m</i> -TolS(CH ₂) ₈ STol- <i>m</i>
L18	<i>p-t</i> BuC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₈ SC ₆ H ₄ <i>t</i> Bu- <i>p</i>
L19	C ₆ H ₁₁ S(CH ₂) ₈ SC ₆ H ₁₁
L20	PhCH ₂ S(CH ₂) ₈ SCH ₂ Ph
<u>Adduits</u>	
D1-1	[Cu ₄ I ₄ (μ-PhSCH ₂ SPh) ₂] _n
D1-2	[Cu ₄ I ₄ (μ- <i>p</i> -TolSCH ₂ STol- <i>p</i>) ₂] _n
D1-3	[Cu ₄ I ₄ (μ- <i>m</i> -TolSCH ₂ STol- <i>m</i>) ₂] _n
D1-4	[{Cu ₄ (μ ₃ -I) ₄ }(μ- <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>) ₂] _n
D1-5	[{Cu ₄ (μ ₃ -I) ₄ }(μ- <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ Br- <i>p</i>) ₂] _n
D1-6	[{Cu ₄ (μ ₃ -I) ₄ }{μ-(2-Me-5- <i>t</i> BuC ₆ H ₃ PhSCH ₂ SC ₆ H ₃ -2-Me-5- <i>t</i> Bu)} ₂] _n
D1-7	[Cu ₂ I ₂ (C ₆ H ₁₁ SCH ₂ SC ₆ H ₁₁) ₂]
D1-8	[{Cu(μ ₂ -Br) ₂ Cu}{PhSCH ₂ SPh} ₂] _n
D1-9	[Cu ₂ Br ₂ (<i>p</i> -TolSCH ₂ STol- <i>p</i>) ₄]
D1-10	[{Cu(μ ₂ -Br) ₂ Cu}{ <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ SCH ₂ SC ₆ H ₄ OMe- <i>p</i> } ₂]
D2-1	[Cu ₂ (μ ₂ -I) ₂ (<i>t</i> BuS(CH ₂) ₂ S <i>t</i> Bu) ₂]
D2-2	[Cu ₂ (μ ₂ -I) ₂ (<i>i</i> PrS(CH ₂) ₂ SiPr) ₂]
D2-3	[(CuBr{η- <i>i</i> PrS(CH ₂) ₂ SiPr}) ₂ {μ- <i>i</i> PrS(CH ₂) ₂ SiPr}]
D3-1	[{Cu(μ ₂ -Br) ₂ Cu}{μ-PhS(CH ₂) ₃ SPh} ₂] _n
D4-1	[Cu ₄ I ₄ {EtS(CH ₂) ₄ SEt} ₄] _n
D4-2	[Cu ₂ (μ ₂ -I) ₂ (μ- <i>i</i> PrS(CH ₂) ₄ SiPr) ₂]
D4-3	[Cu ₂ Br ₂ {μ- <i>i</i> PrS(CH ₂) ₄ SiPr} ₂]
D5-1	[Cu ₄ I ₄ {μ- <i>p</i> -TolS(CH ₂) ₅ STol- <i>p</i> } ₂] _n
D5-2	[{Cu(μ ₂ -Br) ₂ Cu}{μ- <i>p</i> -TolS(CH ₂) ₅ STol- <i>p</i> } ₂] _n
D5-3	[Cu ₂ Br ₂ {μ-PhS(CH ₂) ₅ SPh} ₂] _n
D8-1	[Cu ₄ I ₄ {μ-PhS(CH ₂) ₈ SPh} ₂] _n
D8-2	[Cu ₈ I ₈ {μ- <i>p</i> -TolS(CH ₂) ₈ STol- <i>p</i> } ₃] _n •(ACN) _{2n}
D8-3	[Cu ₈ I ₈ {μ- <i>p</i> -TolS(CH ₂) ₈ STol- <i>p</i> } ₃] _n •(CH ₃ CH ₂ CN) _{2n}
D8-4	[Cu ₄ I ₄ {μ- <i>m</i> -TolS(CH ₂) ₈ STol- <i>m</i> } ₂] _n
D8-5	[Cu ₄ I ₄ { <i>p-t</i> BuC ₆ H ₄ S(CH ₂) ₈ SC ₆ H ₄ <i>t</i> Bu- <i>p</i> } ₂] _n
D8-6	[{Cu ₄ I ₄ {μ-C ₆ H ₁₁ S(CH ₂) ₈ SC ₆ H ₁₁ } ₂] _n
D8-7	[{Cu(μ ₂ -Br) ₂ Cu}{μ-C ₆ H ₁₁ S(CH ₂) ₈ SC ₆ H ₁₁ } ₂] _n
D8-8	[{Cu(μ ₂ -Cl) ₂ Cu}{μ-C ₆ H ₁₁ S(CH ₂) ₈ SC ₆ H ₁₁ } ₂] _n
D8-9	[Cu ₄ I ₄ {μ-PhCH ₂ S(CH ₂) ₈ SCH ₂ Ph} ₂] _n
D8-10	[Cu ₂ Br ₂ {μ-PhCH ₂ S(CH ₂) ₈ SCH ₂ Ph} ₂] _n

Chapitre III

Propriétés photophysiques de clusters d'iodure de cuivre(I) Cu_4I_4 *P*-chirogéniques.

Note : Ces travaux sont le fruit de la collaboration avec le Professeur Sylvain Jugé de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) et le Professeur Pierre D. Harvey de l'Université de Sherbrooke et ont fait l'objet d'une publication dans Inorganic Chemistry¹. La synthèse des phosphines utilisées dans ce chapitre ainsi qu'au chapitre V sera présentée ci-dessous. Ces ligands et la formation des complexes sont le fruit du travail effectué par Dr. Naïma Khiri, travail qui fut repris par Dr. Mathieu Dutartre à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB). L'étude SAXs et la modélisation informatique ont été faites par Dr. D. Fortin et Pr. P. D. Harvey à l'Université de Sherbrooke, respectivement. Pour ma part, j'ai réalisé l'ensemble de l'étude photophysique des adduits (spectres de luminescence, temps de vie, rendements quantiques, études de polarisation et dichroïsme circulaire) à l'Université de Sherbrooke.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, depuis le milieu des années 70, la littérature est ponctuée d'exemples d'intégration de ligands phosphorés aux clusters d'halogénure de cuivre(I)². Cependant, au meilleur de notre connaissance, aucun cluster d'halogénure de cuivre(I) à ligands *P*-chirogéniques n'avait été encore rapporté. Par ailleurs, les clusters de type $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ (L = ligand organique), sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés de photoluminescence riches, qui peuvent être exploitées pour accéder à des matériaux présentant des propriétés optiques originales³.

¹ Lapprand, A.; Dutartre, M.; Khiri, N.; Levert, E.; Fortin, D.; Rousselin, Y.; Soldera, A.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7958-7967.

² (a) Churchill, M. R.; Kalra, K. L. *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1899-1904. (b) Churchill, M. R.; Rotella, F. J. *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3267-3273. (c) Attar, S.; Bowmaker, G. A.; Alcock, N. W.; Frye, J. S.; Bearden, W. H.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4743-4753. (d) Cole, J. R.; Dellinger, M. E.; Johnson, T. J.; Reinecke, B. A.; Pike, R. D.; Pennington, W. T.; Krawiec, M.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Cryst.*, **2003**, 33, 341-347. (e) Li, Y.; Yung, K.-F.; Chan, H.-S.; Wong, W.-T. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1451-1453. (f) Vega, A.; Saillard, J. Y. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4012-4018. (g) Lobana, T. S.; Kumar, R.; Sharma, R.; Nishioka, T.; Castineiras, A. *J. Coord. Chem.*, **2005**, 58, 849-855. (h) Seddigi, Z. S.; Hossain, G. M. G.; Banu, A. *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m756-m758. (i) Altaf, M.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chem.*, **2010**, 363, 2567-2573. (j) Deng, S.; Schwarzmaier, C.; Zabel, M.; Nixon, J. F.; Bodensteiner, M.; Peresypkina, E. V.; Balazs, G.; Scheer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2011, 2991-3001. (k) Nixon, T. D.; Gamble, A. J.; Thatcher, R. J.; Whitwood, A. C.; Lynam, J. M. *Inorg. Chim. Acta.*, **2012**, 380, 252-260.

³ (a) Lai, D. C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2594-2596. (b) Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6302-6304. (c) Perruchas, S.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10967-10969. (d) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Khalal, S.; Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10682-10692. (e) Maini, L.; Braga, D.; Mazzeo, P. P.; Ventura, B. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 531-539. (f) Roppolo, I.

L'intérêt de ligands phosphine portant la chiralité sur l'atome de phosphore (d'où l'appellation *P*-chirogénique) s'est considérablement élargi récemment, en raison de la mise au point de nouvelles méthodes stéréo-sélectives basées sur le complexe borane⁴⁻⁵. Il existe encore peu d'exemples de réactions de catalyse chirale du cuivre(I) utilisant un ligand phosphoré *P*-chirogénique.⁶ La structure même de ce type de ligand présente beaucoup d'intérêt car ces ligands restent relativement accessibles⁴⁻⁵ et peuvent voir le nombre de stéréoisomères augmenter dans le cas où dans un même ligand, atomes de phosphore et de carbone seraient tous deux porteurs de chiralité.^{4,7}

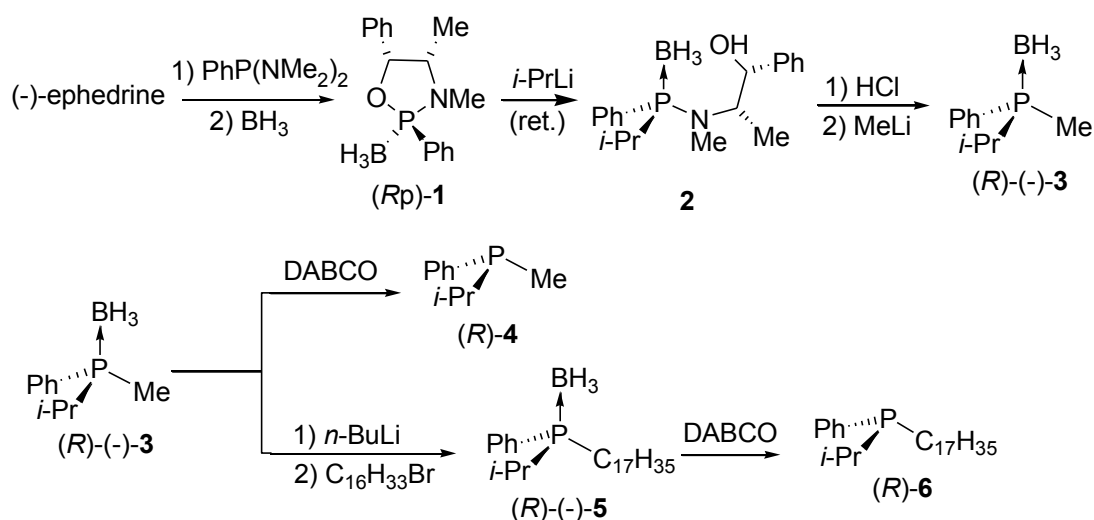


Schéma III.1. Synthèse du ligand *P*-chirogénique.

Celasco, E.; Fargues, A.; Garcia, A.; Revaux, A.; Dantelle, G.; Maroun, F.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Sangermano, M.; Perruchas, S. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 19106-19113. (g) Perruchas, S.; Desboeufs, N.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 794-798.

⁴ (a) Börner, A. *Phosphorous Ligands in Asymmetric Catalysis Vol. 3*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**. (b) Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Phosphorus (III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, Ed Wiley, **2012**.

⁵ (a) Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1375-1411. (b) Kolodiazny, O. I. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9*, 1279-1332. Ohff, M.; Holz, J.; Quirnbach, M.; Börner, A. *Synthesis*, **1998**, 1391-1415. (c) Crépy, K.V.L.; Imamoto, T. *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *229*, 1-40. (d) Berthod, M.; Mignani, G.; Woodward, G.; Lemaire, M. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1801-1836. (e) Grabulosa, A.; Granell, J.; Muller, G. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 25-90. (f) Imamoto, T. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **2007**, *65*, 1060-1069. (g) Bayardon, J.; Laureano, H.; Diemer, V.; Dutartre, M.; Das, U.; Rousselin, Y.; Henry, J.-C.; Colobert, F.; Leroux, F. R.; Jugé, S. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 5759-5769.

⁶ (a) Yamanoi, Y.; Imamoto, T. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 2988-2989. (b) Ito, H.; Ito, S.; Matsuura, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 14856-14857.

⁷ (a) Nagel, U.; Rieger, B. *Organometallics*, **1989**, *8*, 1534-1538. (b) Nagel, U.; Roller, C. Z. *Naturforsch. B: Chem. Sci.*, **1998**, *53*, 267-270. (c) Moulin, D.; Darcel, C.; Jugé, S. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, *10*, 4729-4743. (d) Darcel, C.; Moulin, D.; Henry, J. C.; Lagrelette, M.; Richard, P.; Harvey, P. D.; Jugé, S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *13*, 2078-2090. (e) Khiri, N.; Bertrand, E.; Ondel-Eymin, M.-J.; Rousselin, Y.; Bayardon, J.; Harvey, P. D.; Jugé, S. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3622-3631.

La synthèse stéréosélective de la phosphine $-(R)$, **4** et $-(S)$, **6**, s'est faite en utilisant la $(-)$ - et $(+)$ -éphédrine, ⁸ respectivement et en plusieurs étapes. Les précurseurs **1-3** sont connus.^{8a} Le (R) - $(-)$ - ou (S) - $(-)$ -méthylphényl-*i*-propylphosphine borane **3** réagit avec *n*-BuLi pour former l' α -carbanion $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)(\text{Ph})(i\text{-Pr})$. Ce dernier réagit alors avec le bromure d'hexadécyle $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ pour l'obtention du dérivé heptadécyle **5** avec un rendement de 56%. La déprotection de **3** et **5** avec du DABCO conduit aux phosphines libres **4** et **6** avec un excès énantiomérique supérieur à 96% (Schéma III.1).

Le cuivre(I) est depuis longtemps déjà utilisé comme un excellent catalyseur dans des couplages pour la formation de liaison carbone-hydrogène, carbone-carbone et carbone-hétéroatome. De plus, les catalyses basées sur la chiralité sont reconnues comme étant d'une grande énantiosélectivité⁹. L'amélioration de la catalyse asymétrique pourrait donc se faire par l'utilisation de tels métaux de transition porteurs de chiralité^{7d}. La transmétallation du cuivre à partir de différents réactifs organométalliques contribue également aux réactions stéréosélectives, notamment dans le cas de substrats fonctionnalisés.¹⁰ Les complexes chiraux de cuivre (I) sont préparés à partir de ligands phosphorés portant la chiralité sur l'atome de carbone dans le squelette.^{4,11}

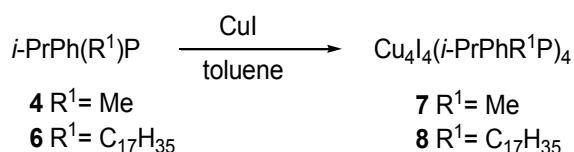


Schéma III.2. Synthèse du cluster $\text{Cu}_4\text{I}_4(i\text{-PrPhR}^1\text{P})_4$.

Les complexes sont préparés à partir des deux énantiomères de phosphine **4** et **6**. Ces dernières se coordinent directement à CuI dans le toluène à 60°C (Schéma III.2.). Afin de simplifier la lecture, la nomenclature des complexes de cuivre(I) **7** (ou **8**) préparés à partir des phosphines (S) - ou (R) -**4** (ou **6**), seront nommés (S) -**7** ou (R) -**7** (ou (S) -**8** ou (R) -**8**), respectivement et indépendamment de la configuration absolue des atomes de soufre dans le

⁸ (a) Chaux, F.; Frynas, S.; Laureano, H.; Salomon, C.; Morata, G.; Auclair, M-L.; Stephan, M.; Merdès, R.; Richard, P.; Ondel, M-J.; Henry, J. C.; Bayardon, J.; Darcel, C.; Jugé, S. *C.R. Chimie.*, **2010**, *13*, 1213-1226. (b) Kaloun, E. B.; Merdès, R.; Genêt, J. P.; Uziel, J.; Jugé, S. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *529*, 455-463.

⁹ (a) Alexakis, A.; Bäckvall, J. E.; Krause, N.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 2796-2823. (b) Stanley, L. M.; Sibi, M. P. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 2887-2902.

¹⁰ (a) Knochel, P.; Yang, X.; Commermann, N. *Polyfunctional 1,1-Organodimetallic for Organic Synthesis in Handbook of Functionalized Organometallics Vol. 2.*, Ed. Knochel, P., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**. (b) Thaler, T.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 645-648.

¹¹ (a) Tang, W.; Zang, X. *Chem. Rev.*, **2005**, *103*, 3029-3069. (b) Jacobsen, E.N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H., *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Ed Springer, N.Y., **2004**. (c) Shimidzu, H.; Nagasaki, I.; Saito, T. *Tetrahedron.*, **2005**, *61*, 5405-5432. (d) Arrayas, R.G.; Adrio, J.; Carretero, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7674-7715. (e) Hargaden, G. C.; Guiry, P. J. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2505-2550.

complexes. Le complexe **7**, un solide blanc, est obtenu après une lente évaporation dans une solution mixte DCM/MeOH. Le complexe **8** se présente sous la forme d'une huile incolore.

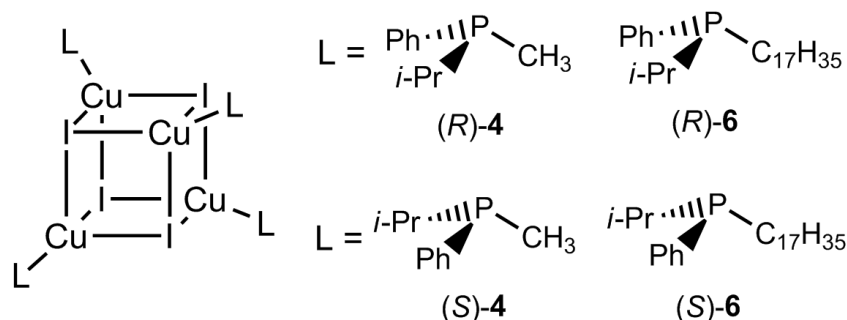


Schéma III.3. Représentation d'un cluster d'iodure de Cu(I) $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ et des ligands *P*-chirogéniques.

La présentation des caractéristiques structurales de ces composés est indispensable pour l'interprétation des caractéristiques photophysiques. Aussi dans la première section, nous présenterons les caractéristiques structurales des composés **7** et **8**, puis, dans une seconde section, nous corrèlerons ces données avec leurs caractéristiques photophysiques.

III.1. Structure

III.1.1. Structure cristallographique

III.1.1.a. Etude structurale des composés **7**

La structure du composé (*R*)-**7** a été déterminée par une étude radiocristallographique. Il est formé par un triakit tétraèdre d'atomes de cuivre(I) auxquels se coordinent 4 ligands $\mu_3\text{-I}$ et 4 phosphines chirales $\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(i\text{-Pr})$ (Figure III.1). Les longueurs de liaisons dans le squelette Cu_4I_4 sont présentées dans le Tableau III.1. Les distances $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ vont de 2,880 (2) à 3,074 (2) Å avec une moyenne 2,954 (2) Å et les distances $\text{Cu}\cdots\text{I}$ vont de 2,608 (1) à 2,798 (2) Å avec une moyenne 2,696 (2) Å.

Ces distances peuvent être comparées à d'autres complexes à motifs cubane contenant des clusters $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ car si ces distances moyennes sont inférieures aux distances moyennes observées pour $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{t-Bu}_3\text{P})_4$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$: 3,560 Å et $\text{Cu}\cdots\text{I}$: 2,731 Å),¹² $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(\text{C}_7\text{H}_8)_3)_4$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$: 3,247 Å et $\text{Cu}\cdots\text{I}$: 2,713 Å)¹³ et $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(\text{NH}_2)_3)_4$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$: 3,386 Å et $\text{Cu}\cdots\text{I}$: 2,726 Å)¹⁴, elles sont comparables aux distances rapportées pour $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3)_4$

¹² Medina, I.; Mague, J. T.; Fink, M. *J. Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep.* **2005**, 61, m1550-m1552.

¹³ Herberhold, M.; Akkus, N.; Milius, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2458-2464.

¹⁴ Arkhireeva, T. M.; Bulychev, B. M.; Sizov, A. I.; Sokolova, T. A.; Belsky, V. K.; Soloveichik, G. L. *Inorg. Chim. Acta.*, **1990**, 169, 109-118.

(Cu $\cdots$ Cu : 2,930 Å et Cu $\cdots$ I : 2,705 Å)¹⁵, Cu₄I₄(P(C₆H₅)₃)₄ (Cu $\cdots$ Cu : 2,968 Å et Cu $\cdots$ I : 2,693 Å)¹⁶, Cu₄I₄(P(C₆H₅CH₃)₃)₄ (Cu $\cdots$ Cu : 3.023 Å et Cu $\cdots$ I : 2.680 Å)¹⁷, Cu₄I₄(P(C₆H₅)₂Fc)₄ (Fc = ferrocenyle ; Cu $\cdots$ Cu : 3.071 Å et Cu $\cdots$ I : 2.692 Å)¹⁸, Cu₄I₄(P(C₆H₅)₂C₃H₇)₄ (Cu $\cdots$ Cu : 3.143 Å et Cu $\cdots$ I : 2.690 Å)¹⁹, Cu₄I₄(P(C₆H₁₁)₃)₄ (Cu $\cdots$ Cu : 3.142 Å et Cu $\cdots$ I : 2.692 Å).²ⁱ Des distances Cu $\cdots$ Cu et Cu $\cdots$ I plus courtes ont été observées pour Cu₄I₄(P(Ph)₃)₄ (Cu $\cdots$ Cu : 2,873 et Cu $\cdots$ I : 2,681 Å)^{3e} et Cu₄I₄(P(C₆H₅)₃(pyrimidine-2,4(1H, 3H)-dione-P))₄ (Cu $\cdots$ Cu; 2,885 et Cu $\cdots$ I; 2,677 Å)^{2k}.

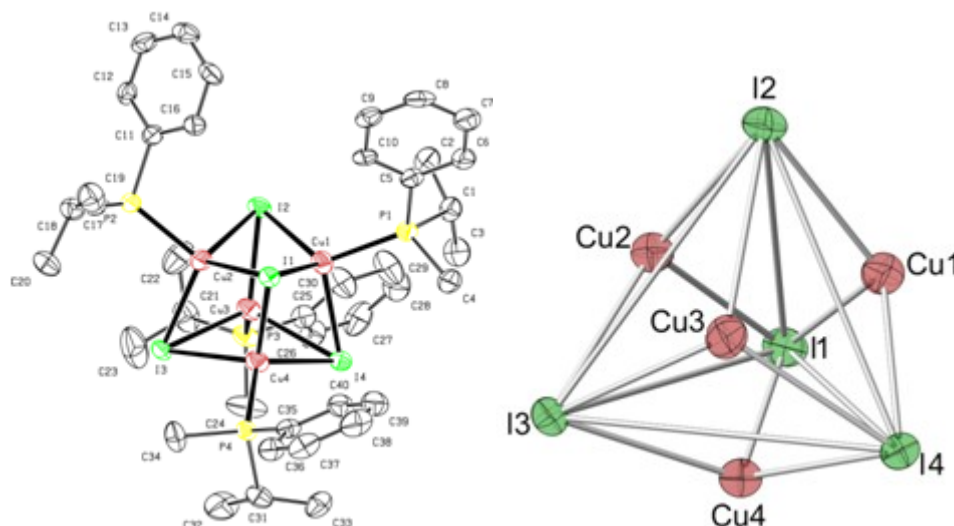


Figure III.1. Vue ORTEP²⁰ du composé (R)-7 montrant les ellipsoïdes thermiques avec une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sur les atomes de carbone ont été omis pour plus de clarté (gauche). Vue ORTEP du triakitétrahèdre (droite).

Tableau III.1 : Sélection de longueur de liaisons pour le composé (R)-7.

Cu(1)-Cu(2)	2.957(2)	Cu(1)-I(1)	2.705(1)
Cu(1)-Cu(3)	2.880(2)	Cu(1)-I(2)	2.632(1)
Cu(2)-Cu(3)	2.881(2)	Cu(1)-I(4)	2.744(2)
Cu(2)-Cu(4)	2.952(2)	Cu(2)-I(1)	2.608(1)
Cu(3)-Cu(4)	2.979(2)	Cu(2)-I(2)	2.798(2)
Cu(1)-Cu(4)	3.074(2)	Cu(2)-I(3)	2.701(1)
Cu(3)-I(2)	2.655(2)	Cu(4)-I(1)	2.725(2)
Cu(3)-I(3)	2.692(1)	Cu(4)-I(3)	2.710(1)
Cu(3)-I(4)	2.744(2)	Cu(4)-I(4)	2.637(2)

¹⁵ Churchill, M. R.; Rotella, F. J. *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3267-3273.

¹⁶ Kitagawa, H.; Ozawa, Y.; Toriumi, K. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6302-6304.

¹⁷ Lobana, T. S.; Kumar, R.; Sharma, R.; Nishioka, T.; Castineiras, A. *J. Coord. Chem.*, **2005**, 58, 849-855.

¹⁸ Stepnicka, P.; Gyepes, R.; Podlaha, J.; Collect. Czech. *Chem. Commun.*, **1998**, 63, 64-74.

¹⁹ 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, 7010-7016.

²⁰ Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565-565.

Tableau III.2 : Données cristallographiques du composé (*R*)-7.

Formula	C ₄₀ H ₆₀ Cu ₄ I ₄ P ₄
Formula weight	1426.52
Temperature/K	115(2)
Wavelength/Å	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
<i>a</i> /Å	14.4077(3)
<i>b</i> /Å	11.9085(3)
<i>c</i> /Å	14.8739(3)
β /°	95.1030(10)
Volume/ Å ³	2541.86(10)
<i>Z</i>	2
Density (calculated) g/cm ³	1.864
Absorp. coefficient/mm ⁻¹	4.231
<i>F</i> (000)	1376
Crystal size/mm ³	0.25 x 0.10 x 0.10
Theta range for data collection/°	3.42 to 27.52
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	11568
Independent reflections	11568 [<i>R</i> (int) = 0.0000]
Completeness to theta = 27.52°	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	11568 / 1 / 482
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.138
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0410, <i>wR</i> ₂ = 0.0810
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0468, <i>wR</i> ₂ = 0.0856
Absolute structure parameter	0.05(2)
Largest diff. peak and hole/e. Å ⁻³	1.208 and -0.698

Les spectres de diffraction X de poudre montrent que les isomères (*R*)-7 et (*S*)-7 sont bien énantiomères (Figure III.2). Ces composés cristallisent dans un système monoclinique et appartiennent au groupe d'espace *P21* (Tableau III.2).

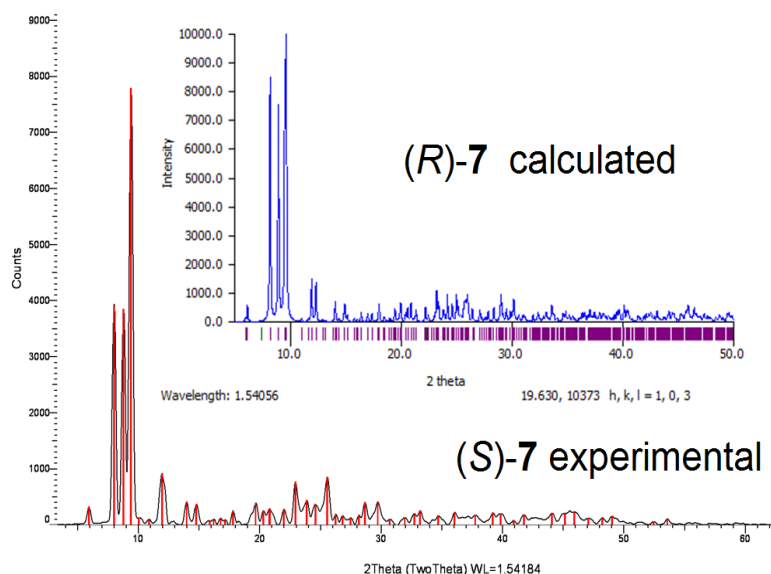


Figure III.2. Spectre de diffraction de rayons-X sur poudre de (S)-7 versus le spectre calculé de (R)-7.

III.1.1.b. Etude structurale des composés 8

Les composés **8** ((R)- et (S)-) se présentent à température ambiante sous la forme d'une huile très visqueuse. Ce comportement est dû à la présence de longues chaînes alkyles. Afin d'établir la présence ou non d'une structure organisée, une analyse par SAXS (*Small-angle X-ray scattering patterns*) a été réalisée sur le composé (S)-**8**. Une large et faible dispersion est alors observée à $\sim 2,8^\circ$ (2θ) dans les matrices de silicone (Figure III.3), ce qui indique la présence d'une organisation. Si on suppose que la majorité des rayons-X a été dispersée par des éléments lourds tels que Cu_4I_4 , on estime la distance inter-cluster à 31.6 Å.

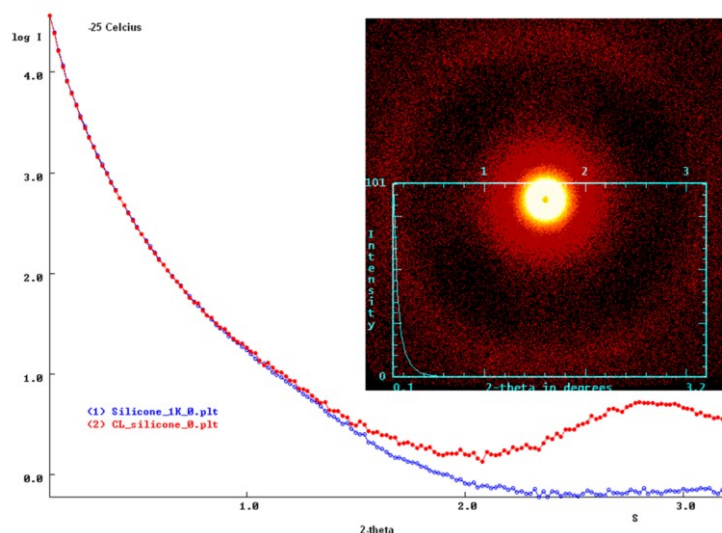


Figure III.3. Tracés logarithmiques issus d'une analyse SAXS du cluster (S)-**8** en matrice de silicone (rouge) comparée à la matrice de silicone seule (bleu). Une photographie SAXS correspondant est insérée.

Une modélisation informatique réalisée par le Professeur Harvey représentant deux clusters (*S*)-**8** séparés par l'interaction de deux longues chaînes $C_{17}H_{35}$ côte-à-côte en contacts complets donne une distance inter-clusters de $\sim 29,2$ Å.

En raison du comportement visqueux des clusters **8**, la présence ou non d'une organisation de type cristaux liquides a été étudiée. La présence de mésophase nématique, phase qui est un intermédiaire entre la phase liquide et la phase solide d'un composant, est propre aux cristaux liquides. Elles se caractérisent par deux propriétés, la fluidité et la biréfringence, que l'on étudie à l'aide d'un microscope en lumière polarisée. Suite à l'observation de (*S*)-**8** sous microscope en lumière polarisée, aucune biréfringence n'a été constatée. Les composés **8** ne possèdent donc pas de mésophase.

En conclusion, la structure des clusters **8** est fortement dépendante de la présence des chaînes alkyles qui assurent une certaine organisation entre les clusters Cu_4I_4 .

III.2. Etude et propriété photophysique.

Les clusters étant fortement luminescents sous lampe UV (Figure III.4), les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation ont été réalisés à l'état solide et dans une solution de méthylcyclohexane (solvant non coordinant) à température ambiante et à 77 K. Les durées de vie ont également été mesurées aux deux températures précédemment citées. Les spectres des composés (*R*)-**7**, (*S*)-**7**, (*R*)-**8** et (*S*)-**8** sont visibles aux figures Figure III. 5 et Figure III. 6.

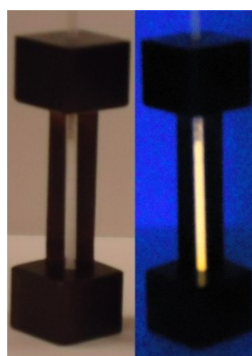


Figure III.4. Photographie de (*R*)-**7** sous lumière naturelle (gauche) et sous lumière UV à 254 nm (droite).

III.2.1. Etude des propriétés de luminescence.

Comme on pouvait s'y attendre dans le cas de deux énantiomères, les spectres (*R*)- et (*S*)- sont relativement identiques. La coloration blanchâtre du solide (**7**) et liquide (**8**) correspond bien à l'observation faite des spectres d'absorption qui présentent des longueurs d'ondes caractéristiques inférieures à 400 nm. Ils ressemblent, d'ailleurs, à ceux rapportés par Perruchas, Boilot *et al.*. Les spectres d'émissions ^{3d}, dans la plupart des cas, se composent, de l'émission dans la double fenêtre caractéristique ~ 400 -500 nm et ~ 500 -700 nm connue pour

les cubanes de type $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$,^{3b-g} mais aussi connue pour d'autres matériaux contenant du $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ (L = pyridine²¹ ou mono-et dithioethers,²² par exemple).

La nature des deux états excités impliqués dans ces double-émissions a été étudiée par différents groupes. Via des calculs *ab initio* dans les premiers temps²³, puis, plus récemment, via des calculs basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)²⁴, ces groupes ont déterminé que ces deux états excités correspondent à des transitions soit de type cluster centré (CC*), c'est-à-dire dans le squelette Cu_4X_4 , soit de type transfert de charge des halogénures aux ligands (XLCT). Les calculs récents rapportés par *Vega et Saillard* sont également en accord avec ces conclusions.^{2f} Plus récemment, *Perruchas, Poilot et al.* ont également utilisé la DFT pour aborder la nature de la bande d'énergie de plus faible émission et en sont venus à la même conclusion avec une légère modification où un mixte XLCT / LXCT est calculé.^{3d}

III.2.1.a. Etude spectroscopique des composés 7

Les propriétés photophysiques des composés **7** ont été étudiées à l'état solide ainsi que dans une solution de méthylcyclohexane à 298 K et 77 K.

A l'état solide (Figure III. 5), ces composés présentent à 298 K une forte et large bande d'émission à 580 nm alors qu'à 77 K, il est possible d'observer très faiblement la double émission car l'intensité relative (bande de haute énergie vs bande de basse énergie) a diminué. Notons aussi que la position de la bande de basse énergie s'est décalée légèrement vers le bleu à 570 nm.

En solution (Figure III. 6) à 298 K, c'est la bande de haute énergie qui est la plus intense avec un maximum à 390 nm alors que la bande de basse énergie est moitié moins intense avec un maximum vers 610 nm. A 77 K, cette dernière est déplacée vers le bleu vers 590 nm et est cinq fois plus intense que la bande de haute énergie.

La rigidité du milieu influe sur l'intensité de l'émission. En effet, si à l'état solide l'émission de plus basse énergie est profondément plus intense à basse température et à température ambiante, ce n'est pas le cas en solution à 298 K. On notera qu'en solution, l'intensité relative devient plus intense à 77 K par rapport à l'état solide à la même température.

²¹ Kyle, K. R.; Ryu, C. K.; Dibenedetto, J. A.; Ford, P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2954-2965.

²² Harvey, P. D.; Knorr, M. *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 808-826.

²³ Vitale, M.; Ryu, C. K.; Palke, W. E.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 561-566.

²⁴ De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A.; Cariati, E.; Ugo, R.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10576-10584.

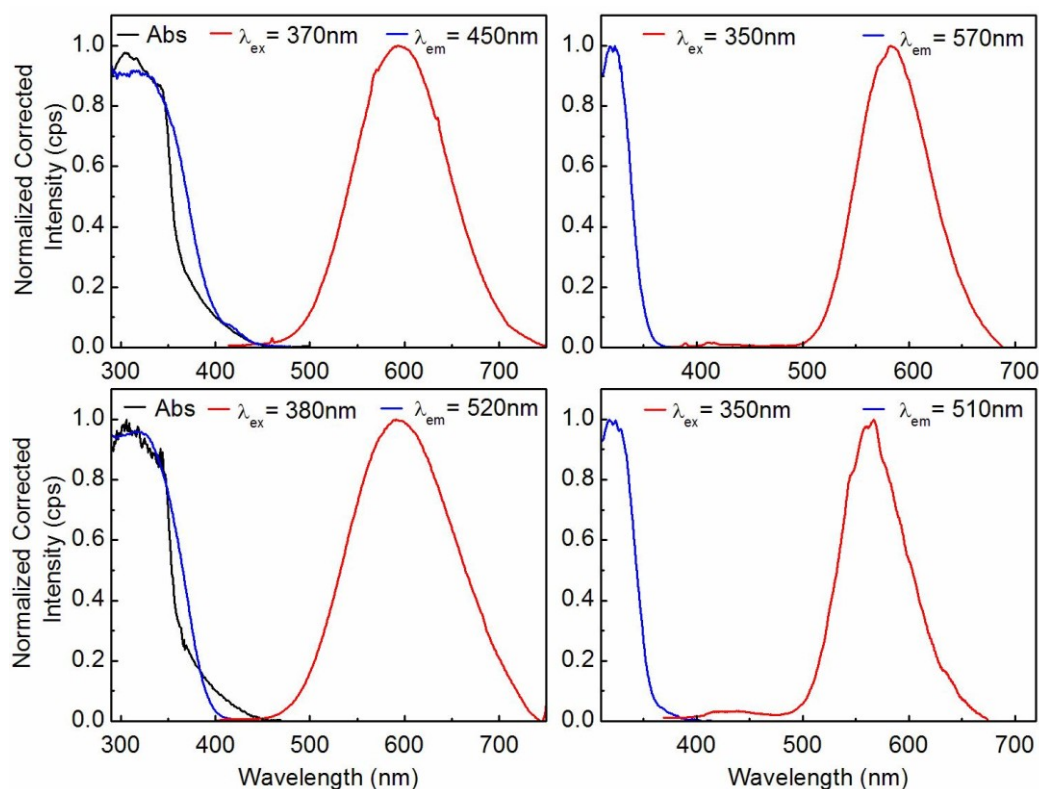


Figure III. 5. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de (*R*)-7 (haut) et (*S*)-7 (bas) à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide.

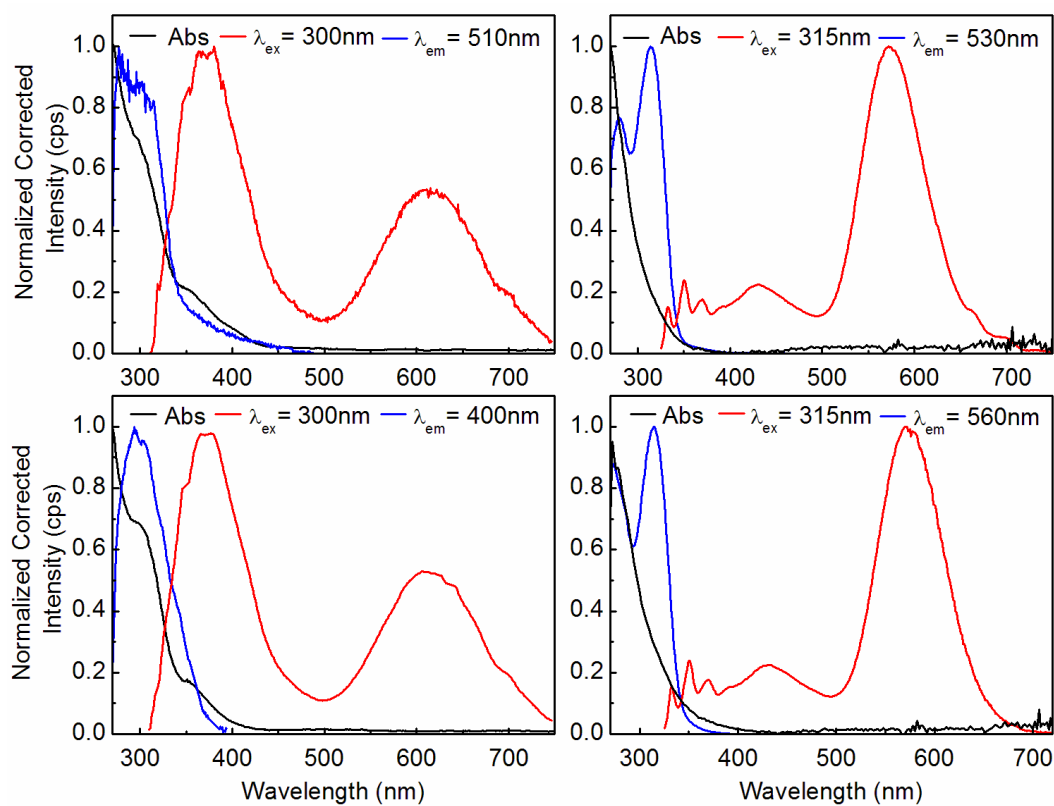


Figure III. 6. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de (*R*)-7 (haut) et (*S*)-7 (bas) à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) dans une solution de méthylcyclohexane.

Fait intéressant, l'émission de (*R*)-**7** et (*S*)-**7** (à 298 et 77 K) à l'état solide de plus basse énergie est profondément plus intense et l'intensité relative (bande haute vs basse énergie) devient plus intense lorsque les espèces sont en solution à 77 K par rapport à celui de 298 K. Ce comportement suggère fortement que la rigidité du milieu joue un rôle dans cette propriété.

Enfin, par comparaison des distances Cu ... Cu (2,954) et Cu... I (2.696 Å) de (*R*)-**7** avec le composé Cu₄I₄(P(C₆H₅)₃)₄ de *Perruchas et Boilot* (2.901 (1) et 2,684 (1) Å)^{3d}, on peut raisonnablement en déduire que la nature de ces émissions est la même: ³XLCT/LXCT (T₂ → S₀) et ³CC (T₁ → S₀).

III.2.1.b. Etude spectroscopique des composés **8**

La tendance notée pour les composés **7** en solution (intensité des bandes de basse énergie en augmentation lors du passage à 77 K), les composés (*R*)-**8** et (*S*)-**8** montrent que l'intensité relative des deux bandes de basse énergie a fortement augmenté. A 77 K pour les deux composés, les deux bandes de basse énergie (410 et 570 nm) ont des temps de vie caractéristiques de la phosphorescence alors que la bande de haute énergie (350 nm) a un temps de vie caractéristique de la fluorescence (voir section III.2.1.c). Ce changement d'intensité (298 K vs 77 K) a une origine purement liée à la rigidité du milieu. En effet à basse température, les longues chaînes sont figées, ce qui limite la désexcitation par voie vibronique.

De ce fait on peut aisément admettre que la bande à 410 nm est attribuable à une transition impliquant le ligand porteur de ces longues chaînes sans pour autant affirmer s'il s'agit de transition MLCT, XLCT ou les deux. L'émission vers 570 nm est attribuable à une transition de type CC (transition 3*d*→4*s*, 4*p*) par corrélation avec des études computationnelles autour de Cu₄I₄(PPh₃)₄.²⁵ Enfin, vers 350 nm, on note la présence d'émission de faible intensité que l'on peut attribuer à une émission ππ* intra-ligand associée à (C₆H₅P). Le temps de vie de l'ordre de la nanoseconde et la proximité avec la bande d'absorption, nous indique qu'il s'agit de fluorescence (Tableau III.1). Malgré une modélisation, réalisée par le professeur Harvey via PCModel v.7.0 (Serena Software) sans angles ni liaisons fixés, de ces longues chaînes C₁₇H₃₅ montrant qu'elles peuvent s'auto-assembler par paire (

²⁵ Perruchas, S.; Goff, X. F. Le; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S. Saillard, J. Y.; Gacoin, T.; Boilot, J.- P. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10682-10692.

Figure III.8), leurs rôles exacts sur la dépendance de l'intensité relative par rapport à la température de ces deux émissions restent inconnus. L'énergie thermique n'est pas assez importante pour permettre leurs séparations après refroidissement.

Il est cependant certain que la présence de ces longues chaînes augmente la désactivation de l'état excité par voies non-radiatives.

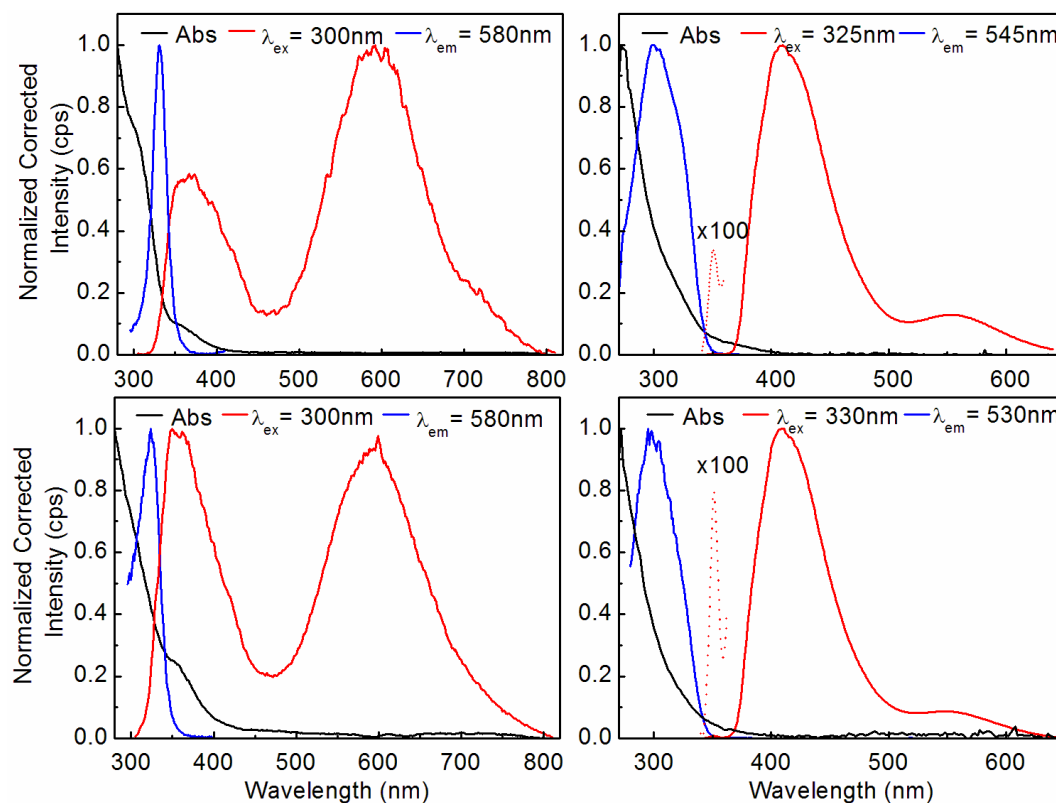


Figure III.7. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de (R)-8 (haut) et (S)-8 (bas) à 298 K (gauche) et à 77 K (droite) à l'état solide dans une solution de méthylcyclohexane.

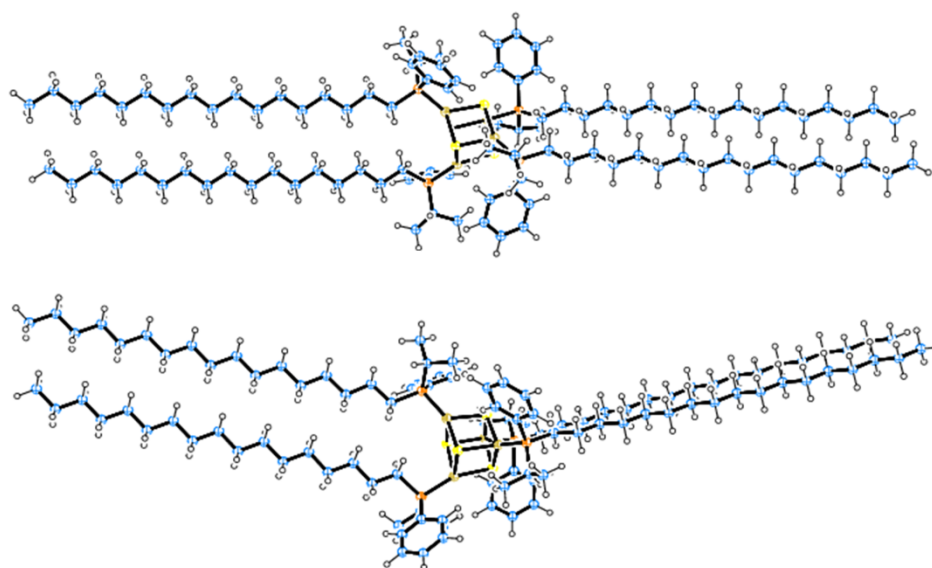


Figure III.8. Vue du haut et de côté d'un modèle informatique (*vide infra*) de (S)-8 montrant le possible auto-assemblage des chaînes C₁₇H₃₅.

III.2.1.c. Temps de vie et rendement quantique

On peut aisément comparer les temps de vie et les rendements quantiques des quatre composés à ceux rapportés pour d'autres matériaux contenant $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$ (par exemple $\text{L} = \text{pyridine}$ ²¹ ou mono-et dithioether.^{22,26}).

La durée de vie d'émission, τ_e , pour ces gammes de deux d'émissions de 5 et 200 μs (Tableau III.1) provient d'émissions que l'on peut qualifier de phosphorescence (de l'ordre de la microseconde). Elles sont issues de variétés de triplets et leur temps de vie est noté τ_p .

Tableau III.1 : Temps de vie de Fluorescence et de Phosphorescence à l'état solide et en solution de methylcyclohexane (MCH).^a

Composé	298 K		77 K	
	τ_F (ns)	τ_P (μs)	τ_F (ns)	τ_P (μs)
(R)-7 [état solide]	—	5.2 ± 0.006 (590)	—	13.1 ± 0.03 (580)
(S)-7 [état solide]	—	5.2 ± 0.005 (590)	—	13.1 ± 0.02 (580)
(R)-7 [MCH]	4.5 ± 0.2 (315)	9.2 ± 0.002 (420)	15.5 ± 0.6 (350)	119.0 ± 0.4 (430)
		13.0 ± 0.04 (590)		107.0 ± 0.09 (590)
(S)-7 [MCH]	4.6 ± 0.4 (315)	9.2 ± 0.039 (420)	15.3 ± 0.2 (350)	119.0 ± 0.5 (430)
		12.7 ± 0.015 (590)		106.8 ± 0.2 (590)
(R)-8 [MCH]	4.7 ± 0.4 (350)	13.7 ± 0.003 (410)	21.9 ± 0.2 (350)	193.0 ± 0.04 (410)
		12.8 ± 0.035 (590)		39.8 ± 0.25 (570)
(S)-8 [MCH]	4.9 ± 0.6 (350)	13.4 ± 0.01 (410)	21.5 ± 0.4 (350)	193.0 ± 0.8 (410)
		12.9 ± 0.012 (590)		39.4 ± 0.06 (570)

^aLes valeurs entre parenthèses sont les longueurs d'ondes des émissions où les mesures ont été effectuées.

Pour les énantiomères, les valeurs τ_p sont identiques (au sein des incertitudes). Le fait que τ_p augmente lors du refroidissement de la température est cohérent avec l'augmentation de la rigidité du milieu. Lorsque l'on compare les valeurs de τ_p à l'état solide et en solution, ces dernières augmentent ce qui suggère que la proximité intermoléculaire induit plus de processus de désactivation de l'état excité non-radiatif. Cela pourrait aussi expliquer la très faible intensité ou l'absence de la bande à haute énergie.

²⁶ (a) Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9917-9934. (b) Knorr, M.; Guyon, F.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *New J. Chem.*, **2011**, 35, 1184-1188. (c) Knorr, M.; Guyon, F.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Khatyr, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2010**, 20, 534-543. (d) Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5834-5844. (e) Guyon, F.; Khatyr, A.; Knorr, M.; Strohmman, C.; Aly, S. M.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Dalton.*, **2009**, 948-955.

Notons que les valeurs τ_p des émissions de hautes et basses énergies sont similaires (en solution) dans tous les cas, excepté pour (*R*)-**8** et (*S*)-**8** à 77 K. Dans ce cas, les durées de vie sont significativement plus courtes pour la bande de faible énergie en comparaison avec la bande de haute énergie. Ce fait est cohérent avec l'intensité beaucoup plus faible.

Comme nous l'avons spécifié dans la section précédente, la faible émission structurée apparaissant au voisinage de 350 nm décroît dans l'échelle de temps ns (4-5 ns, 298 K; 15-22 ns, 77 K) et provient d'une transition $\pi \pi^*$ intra-ligand de (C_6H_5P -).

Tableau III.2 : Rendement quantique de Fluorescence et de Phosphorescence mesurés dans une solution de methylcyclohexane à 298 K.^a

Composé	$\Phi_F (x10^{-2})$	$\Phi_P (x10^{-2})$
(<i>R</i>)- 7	28.6	8.7
(<i>S</i>)- 7	28.6	8.7
(<i>R</i>)- 8	8.9	6.3
(<i>S</i>)- 8	8.9	6.3

^aL'incertitude est de $\pm 10\%$.

Les rendements quantiques viennent confirmer l'influence des longues chaînes sur les émissions. Dans le cas de l'absence de ces chaînes, les rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence sont respectivement 3x et 1.5x plus élevés que pour les composés porteurs de ces longues chaînes.

III.2.2. Dichroïsme circulaire

Les spectres de dichroïsme circulaire (CD) de (*R*)-**7**, (*S*)-**7**, (*R*)-**8**, (*S*)-**8** présentés Figure III.9 ont été réalisés dans du dichlorométhane et montrent les courbes de chaque énantiomère tout en confirmant leur chiralité relative. En accord avec la position de leurs spectres d'absorption, leurs activités polarisées se produisent dans la plage de 220 à 350 nm.

Ces spectres montrent que les composés **7** et **8** sont effectivement bien chiraux et que l'excès énantiomérique est proche de 100%.

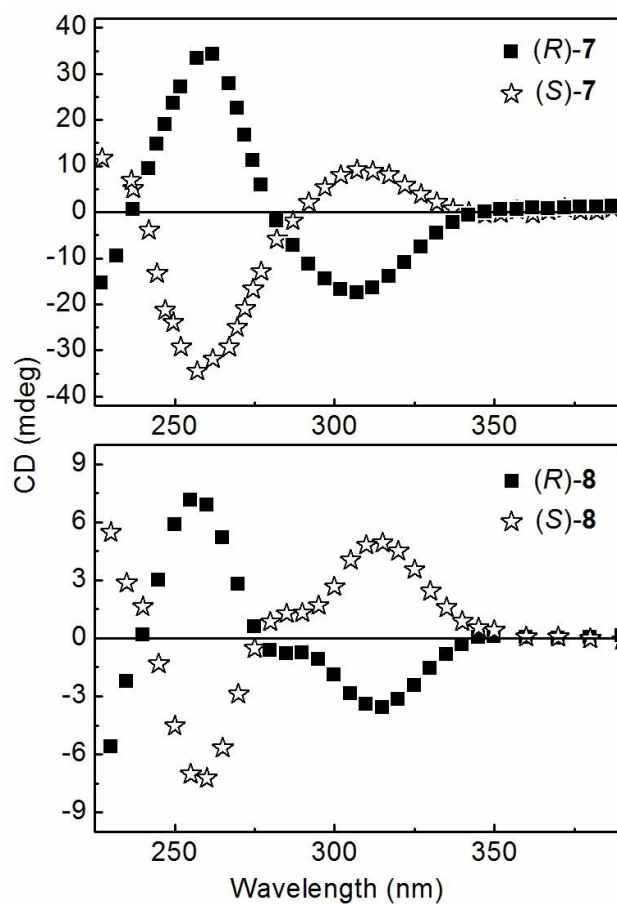


Figure III.9. Spectre de dichroïsme circulaire de (*R*)-**7**, (*S*)-**7**, (*R*)-**8**, (*S*)-**8** dans CH₂Cl₂ à 298 K.

Tableau III.3 : Données de dichroïsme circulaire pour les clusters chiraux **7** et **8** dans CH₂Cl₂ à 298 K.

Composé	<i>(R)</i>			<i>(S)</i>		
	λ_{max} [nm]	θ [mdeg]	θ [deg cm ² dmol ⁻¹]	λ_{max} [nm]	θ [mdeg]	θ [deg cm ² dmol ⁻¹]
7	260	34.513	187307000	260	-34.513	-187307000
	305	-17.73	-96241000	305	8.9875	48777000
8	255	-7.031	-86327000	255	7.1516	91992000
	285	1.2688	15578000	285	-0.7979	-10263000
	290	1.3093	16075000	290	-0.7599	-9775000
	315	4.9248	60468000	315	-3.5916	-46198500

III.2.3. Rapport de polarisation

Le rapport de polarisation (Eq III.1), N , des deux spectres d'émission et d'excitation sont mesurés en utilisant une méthode de photo-sélection²⁷. La valeur de N est obtenue à partir de :

$$N = (I_{\parallel} \times I_{\perp})_{\parallel} / (I_{\parallel} \times I_{\perp})_{\perp} \quad (\text{Eq III.1})$$

où $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ sont les intensités émises quand les polariseurs sont placés parallèlement et perpendiculairement les uns par rapport aux autres avec l'excitation polarisée soit placée parallèlement, soit perpendiculairement au sol pour $(I_{\parallel} \times I_{\perp})_{\parallel}$ et $(I_{\parallel} \times I_{\perp})_{\perp}$, respectivement.

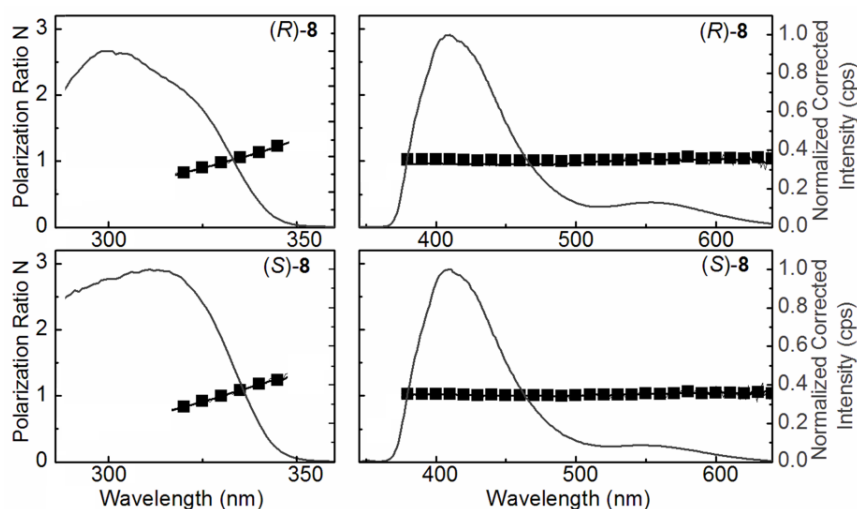


Figure III.10. Rapport de polarisation des spectres d'excitation (gauche; $\lambda_{\text{em}} = 420$ nm) et d'émission (droite; $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm) de (R)-8 et (S)-8 dans du méthylcyclohexane à 77 K. Les valeurs N approchant et en dessous de 300 et dépassant 350 nm sont incertaines en raison de la faible réponse de l'instrument et du signal faible, respectivement. L'incertitude sur les mesures est de $\pm 0,2$.

Avec des molécules rigidement maintenues dans des solutions congelées, les orientations relatives des moments de transition sont distribuées de façon aléatoire et les valeurs de N peuvent avoir des valeurs maximales et minimales théoriques de 3,0 et 0,5, respectivement. Les valeurs précédentes indiquent que la lumière émise est polarisée parallèlement et perpendiculairement, respectivement, en ce qui concerne le moment de la transition de l'absorption. Pour le cas où $N = 1$, la lumière émise est polarisée le long des trois axes cartésiens. Dans le cas d'émission T_n , la symétrie de la fonction d'onde de l'état excité est modifiée par la fonction d'onde de spin. En termes de symétrie, la fonction d'onde triplet totale est décrite comme le produit de symétrie de la fonction d'onde électronique et la symétrie du spin-électron ($R_{x,y,z}$). En supposant qu'une symétrie approximative T_d peut être

²⁷ Johnson, G. E. *J. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 1512-1521.

appliquée (par exemple $T_1 \rightarrow S_0$; $a_1 \rightarrow t_2$), alors la symétrie de basse énergie de l'état émissif 3CC est 3T_2 (l'état fondamental est 1A_1). La symétrie de la fonction d'onde triplet totale est alors donnée par $T_2 \times t_1 (R_{x,y,z}) = A_1 + E + T_1 + T_2$. Cette réponse implique que les 3 polarisations (x, y, z) sont possibles depuis $(T_{x,y,z})$ est t_2 . Par conséquent N est lié à 1 pour les transitions électroniques pures, observées expérimentalement pour (R) -**8** et (S) -**8**. Il convient de noter qu'à la fois ${}^3XLCT/LXCT$ ($T_2 \rightarrow S_0$) et 3CC ($T_1 \rightarrow S_0$) présentent les émissions de $N = 1$.

III.3. Conclusion

Les complexes de cuivre dont la formule générale est $[Cu_4I_4L_4]$ (L = P-chirogénique ligand) ont été synthétisés à partir d'espèces basées sur la méthodologie très pratique de la (-)- et (+)-éphédrine fournissant un excès énantiomérique jusqu'à 96%. Les clusters ont été complètement caractérisés (structures rayons-X, diagrammes de diffraction des rayons X et spectres de CD). Pour d'autres applications, il est également raisonnable de supposer que l'induction chirale pour les réactions en utilisant les ligands (R) et (S) avec $C_{17}H_{35}$ sera différente de celles qui utilisent les ligands (R) et (S) avec CH_3 . Cette conclusion repose sur un argument simplement stérique. De plus, les signatures électroniques et les propriétés photophysiques spectrales résultant des centres $Cu_4I_4P_4$ démontrent clairement l'étroite similitude avec les quelques analogues achiraux rapportés jusqu'ici. La présence de longues chaînes $C_{17}H_{35}$ influence les paramètres photophysiques (ie diminution de Φ_P et τ_P lors du refroidissement par rapport à ceux de CH_3). L'auto-assemblage (appariement) des longues chaînes $C_{17}H_{35}$ peut probablement se produire à des températures plus basses. Ce serait en accord avec les résultats SAXS. Si elle est vérifiée, alors la conception de cristaux liquides nématiques peut également être possible en trouvant les substituants appropriés pour être mis sur l'atome de phosphore. Ces cristaux liquides auraient la particularité de contenir un noyau thermochromique luminescent.

Chapitre IV

Synthèse et propriétés de luminescence des adduits CuX (X= I, Br) à base de co-ligands *S*- et *P*-donneurs.

Note : J'ai réalisé l'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents ainsi que dans l'introduction, les complexes et polymères d'halogénure de cuivre(I) possèdent des propriétés intrinsèques, aussi bien structurales que photophysiques, intéressantes. Beaucoup d'entre eux ne sont formés qu'à partir d'un seul type de ligand donneur (N^1 , P^2 ou S^3). Des exemples existent cependant où deux de ces hétéroatomes font partie du même ligand et sont susceptibles de coordonner le cuivre(I)⁴. C'est notamment le cas dans les travaux de Liu et Cao⁵ (Figure IV.1) qui rapportait, en 2011, la construction d'un réseau 2D à partir de la coordination du ligand *N/S*-donneur 4-méthyl-1,2,4-triazole-3-thiol (mptrz) (soit un atome *S*-donneur et deux atomes *N*-donneurs par ligand) et de CuI. Le polymère $[Cu_{12}(\mu_4\text{-mptrz})_4(\mu_4\text{-I})_3(\mu_3\text{-I})_4(\mu_2\text{-I})_n]$ est construit à partir d'un SBU Cu_6I_5 de type *rugby-shaped*, d'un SBU plan Cu_4I_3 et de deux

¹ (a) Schramm, V.; Fischer, K. F. *Naturwissenschaften*, **1974**, *61*, 500-501. (b) Hardt, H. D.; Gechnizdjani, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *397*, 23-30. (c) Hardt, H. D.; Pierre, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, *402*, 107-117. (d) Hardt, H. D. *Naturwissenschaften*, **1974**, *61*, 107-110. (e) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Inorg. Chim. Acta.*, **1977**, *25*, L59-L60. (f) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Annal. Univer. Saraviensis.*, **1980**, *15*, 7-28. (g) De Ahna, H. D.; Hardt, H. D. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, *387*, 61-71. (h) Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3625-3647. (i) Goher, M.; Mautner, F. *Polyhedron.*, **2000**, *19*, 601-606. (j) Goher, M. A. S.; Mak, T. C. W. *Polyhedron.*, **1998**, *17*, 2374-2383. (k) De Angelis, F.; Fantacci S.; Sgamellotti A.; Cariati Z.; Ugo R.; Ford P. C. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10576-10584. (l) Hu S.; Tong M.-L. *Dalton Trans.*, **2005**, 1165-1167. (m) Ford, P. C. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *132*, 129-140.

² (a) Churchill, M. R.; Deboer, B. G.; Donovan, D. J. *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 227-268. (b) Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; Patrick, V. A.; Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 831-838. (c) Perruchas, S.; Desboeufs, N.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 794-798. (d) Perruchas, S.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10967-10969.

³ (a) San Filippo, J.; Zyontz, L. E.; Potenza, J. *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 17, 1667-1671. (b) Murray, S. G.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 365-414. (c) Kim, T. H.; Park, G.; Shin, Y. W.; Park, K.; Choi, M. Y.; Kim, J. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2008**, *29*, 499-502. (d) Kim, T. H.; Shin, Y. W.; Lee, S. S.; Kim, J. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 11-14. (e) Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Däschlein, C.; Strohmman, C.; Aly, S. M.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Dalton trans.*, **2009**, 948-955. (f) Knorr, M.; Guyon, F.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Harvey, P. D. *New J. Chem.*, **2011**, *35*, 1184-1188. (g) Peindy, H. N.; Guyon, F.; Khatyr, A.; M. Knorr, M.; Strohmman, C. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *13*, 1823-1828. (h) Knorr, M.; Guyon, F. *Luminescent Oligomeric and Polymeric Copper Coordination Compounds Assembled by Thioether Ligands, in Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements: Photophysics and Photochemistry of Metal-Containing Polymers, Volume 10*, Ed A. S. Abd-El Aziz, C. E. Carraher, P. D. Harvey, C. U. Pittman and M. Zeldin, **2010**. (i) Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5834-5844. (j) Knorr, M.; Guyon, F.; Khatyr, A.; Allain, M.; Aly, S. M.; Lapprand, A.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2010**, *20*, 534-543.

⁴ Cho, S.; Jeon, Y.; Lee, S.; Kim, J.; Tae Ho Kim, T. H. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 1439-1443.

⁵ Wang, Y.-L.; Zhang, N.; Liu, Q.-Y.; Shan, Z.-M.; Cao, R.; Wang, M.-S.; Luo, J. J.; Yang, E.-L. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 130-138.

types de SBUs $\text{Cu}(\text{mptrz})_2$. Cet exemple réunit à lui seul une grande variété de SBU et montre que ce type de ligand *N/S*-donneur engendre des architectures complexes.

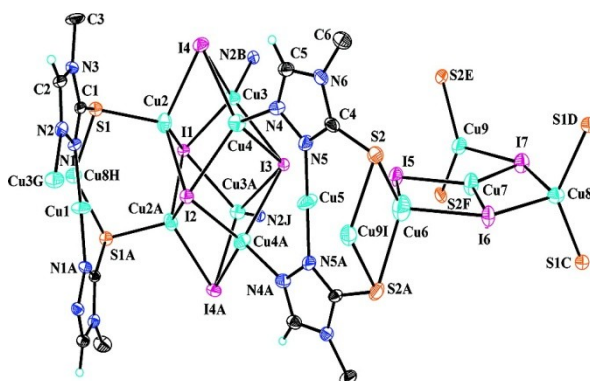


Figure IV.1. Vue ORTEP d'un nœud du réseau 2D de $[\text{Cu}_{12}(\mu_4\text{-mptrz})_4(\mu_4\text{-I})_3(\mu_3\text{-I})_4(\mu_2\text{-I})]_n$. (Figure 5 extraite des travaux de Liu et Cao⁵)

D'autres exemples existent où les deux hétéroatomes sont portés par des ligands distincts. C'est le cas, par exemple, dans les travaux de Che⁶ en 2008, du complexe de coordination $[(\text{Cu}_2\text{I}_2)(4,4'\text{-bipy})(\text{PCy}_3)_2]_2$ obtenu en faisant réagir CuI avec le ligand tricyclohexylphosphine le ligand 4,4'-bipyridine dans un rapport stœchiométrique de 1: 1: 0,5 dans une solution de dichlorométhane. Cette méthode de synthèse sera d'ailleurs reprise dans la section IV.3.

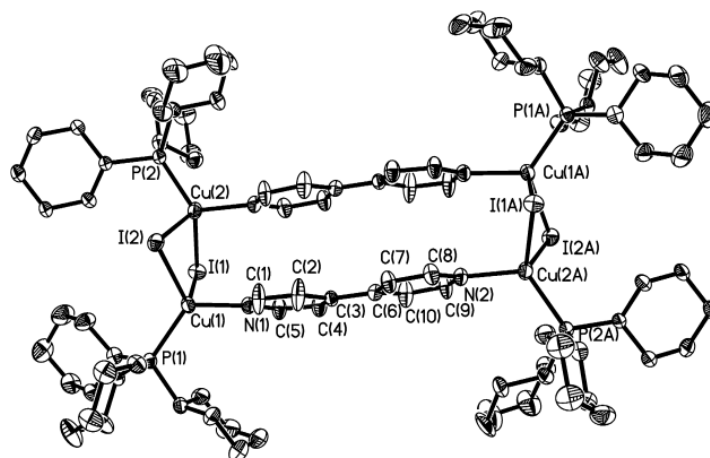


Figure IV.2. Vue en perspective de $[(\text{Cu}_2\text{I}_2)(4,4'\text{-bipy})(\text{PCy}_3)_2]_2$. (Figure 1 extraite des travaux de Che⁶)

Dans les deux cas de figure, on remarque cependant que la littérature reste pauvre et que l'utilisation de co-ligands *S*- et *P*-donneurs est extrêmement rare si bien que nous n'avons trouvé qu'un exemple de ce type. Dans la structure du iodo(*N*-phénylthiourée)-bis(triphényl-phosphine)cuivre(I) rapporté par Pakawatchai⁷ en 2008 (Schéma IV.3), l'atome de Cu est coordonné dans une sphère de coordination tétraédrique par deux atomes P de PPh_3 ,

⁶ Gan, X.; Fu, W.-F.; Yong-Yue Lin, Y.-Y.; Mei Yuan, M.; Che C.-M.; Chi, S.-M.; Li, H.-F.; Chen, J.-H.; Yong Chen, Y.; Zhou, Z.-Y. *Polyhedron*, **2008**, 27, 2202-2208.

⁷ Nimthong, R.; Pakawatchai, C.; Saithong, S.; Charmant, J. P. H. *Acta Cryst.*, **2008**, E64, m977.

un atome S provenant de la *N*-phénylthiourée et un atome de I. La structure cristalline est stabilisée par des interactions intra- et intermoléculaires N—H $\cdots$ I et N—H $\cdots$ S.

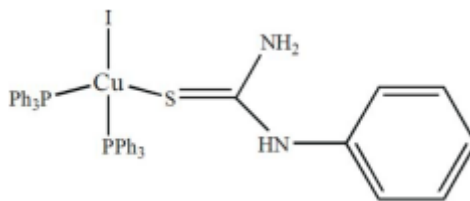


Figure IV.3. Représentation du iodido(*N*-phénylthiourée)bis(triphényl-phosphine)cuivre(I).⁷

Nous avons donc tenté de synthétiser des adduits de CuI à co-ligands *S*- et *P*-donneurs distincts à base de monothioéther et de triphénylphosphine dans un premier temps puis à base de ligand dithioéther et de 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane. Les produits formés ont été caractérisés par DRX, DRX sur poudre (méthode présentée ci-après) et les spectres de luminescence à 298 K à l'état solide ont été mesurés.

IV.1. Présentation de la mesure DRX sur poudres

Lors d'une mesure DRX sur poudre, l'échantillon, placé dans le sas de protection, est bombardé avec des rayons X issus d'un tube sous vide, dans notre cas une anticathode de cuivre générant un doublet de raies K_{α} ($K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$). Le détecteur mesure alors l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux d'où la présence de maxima d'intensité dans certaines directions. On parle alors de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La courbe obtenue est appelée un «diffractogramme».

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites (monocristaux) à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (*hkl*, indices de Miller), il existe donc toujours un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX compatible avec la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin(\theta)_{hkl} = n \times \lambda \text{ (Eq IV.1)}$$

d : distance interréticulaire, θ : moitié de la déviation, n : nombre entier appelé «ordre de diffraction», λ : longueur d'onde des rayons X.

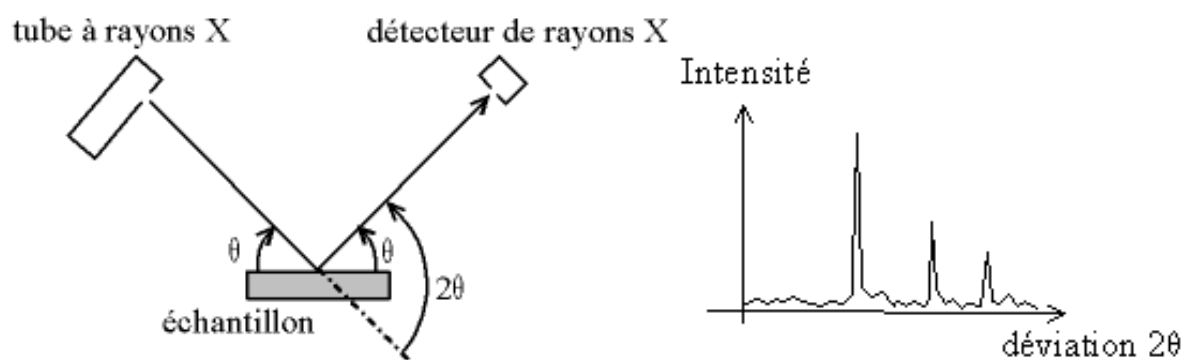


Figure IV.4. Représentation d'un montage de Bragg-Brentano(gauche) et d'un exemple de diffractogramme (droite).

Le diffractomètre D8 Advance Brucker de la plateforme de chimie de l'Institut UTINAM possède le montage le plus courant, le montage Bragg-Brentano. Ce dernier a l'avantage de récolter le plus d'intensité. En effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En fait, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (*parafocussing*). Notre échantillon se présente comme une surface de poudre aplanie.

Il existe deux configuration dites " θ - θ " (l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement.) et " θ - 2θ " (le tube est fixe et l'échantillon et le détecteur peuvent bouger). Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un montage " θ - θ ".

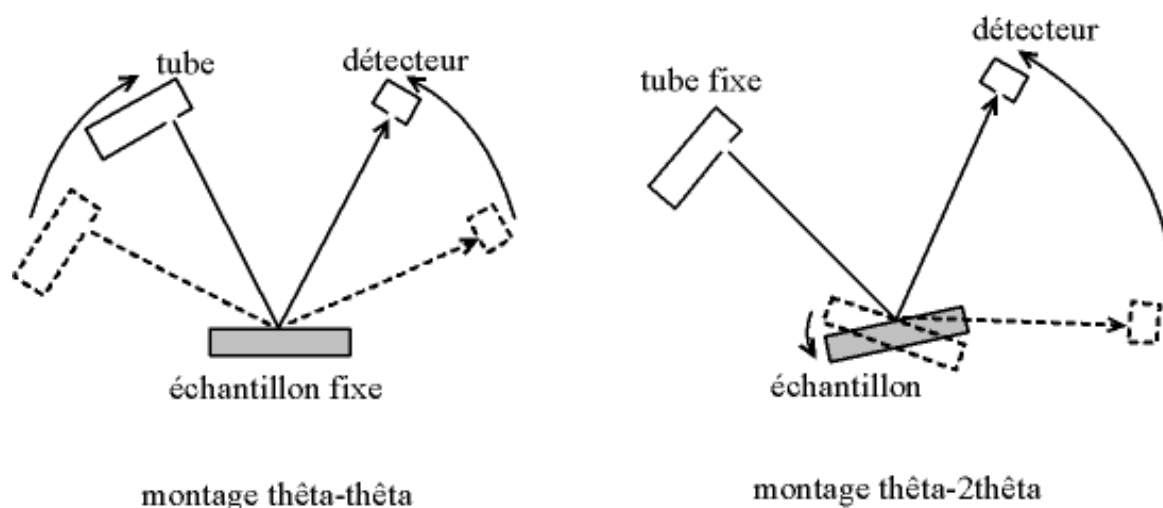


Figure IV.5. Représentation d'un montage θ - θ (gauche) et d'un montage θ - 2θ (droite).

IV.2. Synthèses, caractérisations par DRX de poudre et propriétés de luminescence des complexes mixtes d'halogénure de cuivre(I) à base de *S*-donneur de type monothioéther et d'un ligand *P*-donneur, la triphénylphosphine.

Comme nous l'avons vu, l'affinité avec le cuivre(I) de ligands *P*-donneur et *N*-donneur est souvent plus forte qu'avec des ligands *S*-donneurs lorsque ceux-ci sont en compétition. Les premières tentatives de synthèse de composés de coordination ont consisté à traiter le cluster discret $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ par 4 équivalents du ligand monothioéther (EtSMe ou MeSpr) dans une solution d'acétonitrile. Ces ligands thioéthers ont été choisis en raison de leurs capacités à former des clusters cubane lorsqu'ils sont traités avec CuI (voir le Chapitre I). Malheureusement, ce fut un échec. On a pu observer, suite à la réaction, la disparition de la luminescence de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$, preuve de sa dissociation, sans pour autant parvenir à un composé montrant une incorporation du ligand *S*-donneur.

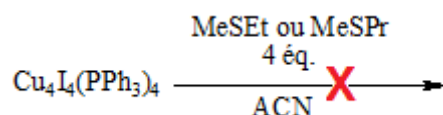


Schéma IV.1. Synthèse de composés de coordination à co-ligands *S*- et *P*-donneurs par dissociation de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$.

Nous avons donc décidé de modifier les conditions de synthèse en partant du SBU CuI/thioéther traité par PPh_3 dans une solution de toluène chauffée à reflux pendant 4 heures. Nous avons repris les polymères de coordination formés à partir de CuI et des ligands monothioéthers EtSMe et EtSpr soit les polymères 1D $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ et 1D $[(\text{EtSpr})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (Figure IV.3 et Chapitre I).

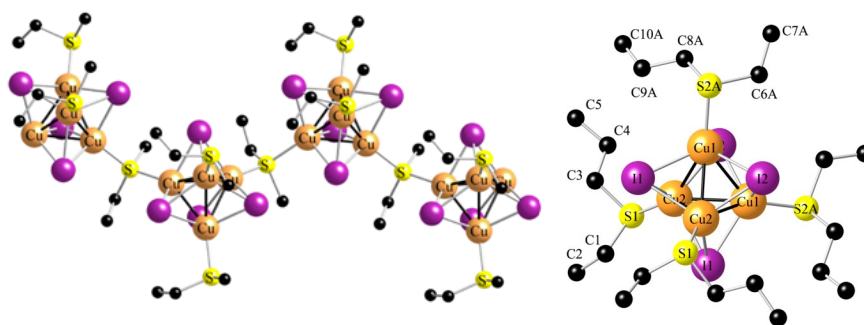


Figure IV.6. Vue des polymères de coordination 1D $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ (gauche) et 0D $[(\text{EtSpr})_4\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]$ (droite).

Suite au traitement de $[(\text{MeSEt})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ par 4 équivalents de PPh_3 , des cristaux blancs présentant une luminescence ont pu être isolés (Schéma IV.2). L'analyse cristallographique a montré la formation du cluster discret $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ à motif cubane fermé.

On peut expliquer la formation de ce composé par la température d'ébullition du ligand MeSEt de 66-67 °C alors que l'ébullition du toluène est à 110.6 °C. Cette erreur nous aura tout de même permis de réaliser un diffractogramme de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ et de mesurer ses spectres d'émission et d'excitation à 298 K. Ces mesures vont nous permettre d'établir des comparaisons avec d'autres composés étudiés ici.

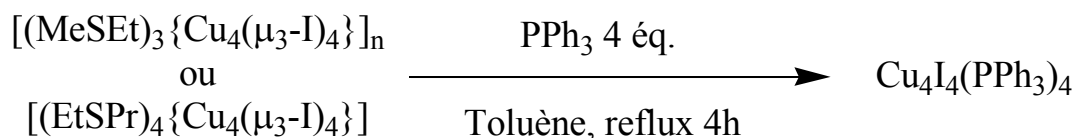


Schéma IV.2. Synthèse dont l'issue a été l'obtention de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$.

Les distances moyennes de ce cubane fermé $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ sont pour $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 2.846(1) Å, pour $\text{Cu}\cdots\text{I}$ de 2.672(1) Å et pour $\text{Cu}\cdots\text{P}$ de 2.246(2) Å. La distance moyenne $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est supérieure à la somme des rayons de van der Waals pour deux atomes de cuivre (2.8 Å). Cette valeur moyenne est proche de celle rapporté par *Maini et Ventura* en 2012⁸ (2.839(3) Å à température ambiante) qui ont montré que pour $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$, deux phases existes (polymorphe *a* et *b*) avec pour chacune d'elle des propriétés distinctes. Ainsi la structure cristallographie établie ici correspond à la forme *a*.

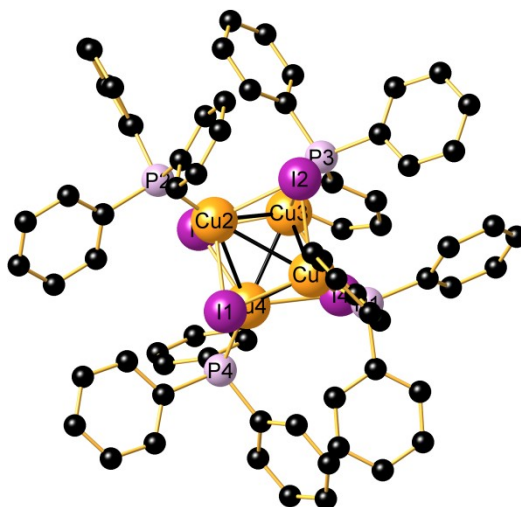


Figure 1.33. Vue cristallographique de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ forme *a* à 173 K. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons [Å] : I1-Cu1 2.677(1), I1-Cu2 2.701(1), I1-Cu4 2.652(1), I2-Cu1 2.678(1), I2-Cu2 2.682(1), I2-Cu3 2.637(1), I3-Cu2 2.689(1), I3-Cu3 2.644(1), I3-Cu4 2.677(1), I4-Cu1 2.671(1), I4-Cu3 2.701(1), I4-Cu4 2.658(1), Cu1-Cu3 2.818(1), Cu1-Cu4 2.759(1), Cu1-P1 2.246(2), Cu2-Cu3 2.810(2), Cu2-Cu4 3.023(2), Cu2-P2 2.248(2), Cu3-Cu4 2.820(1), Cu3-P3 2.247(2), Cu4-P4 2.242(2).

Ce cluster présente une vive émission jaune-verte à l'état solide à température ambiante sous lampe UV-Vis. Nous avons mesuré son spectre d'émission à l'état solide à 298 K. Une large

⁸ Maini, L. ; Braga, D. ; Mazzeo, P. ; Ventura, B. Dalton Trans., **2012**, 41, 531-539.

bande à 544 nm est observée. Cette valeur est identique à celle trouvée par *Maini et Ventura* pour $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ (polymorphe *a*). Ces derniers ont pu par ailleurs réaliser des mesures à 77 K et observer une double émission. Ces caractéristiques de luminescence ressemblent beaucoup au comportement de structures cubane de Cu(I) avec des ligands amines aromatiques,⁹ largement étudiées par *Ford* et ses collaborateurs, où une double émission d'états excités triplets faiblement couplés CC (cluster centré) et XLCT (transfert de charge du iodure vers ligand) se produisent. L'émission à basse énergie (bande BE) à température ambiante de la forme 1a peut donc être attribuée à ^3CC .

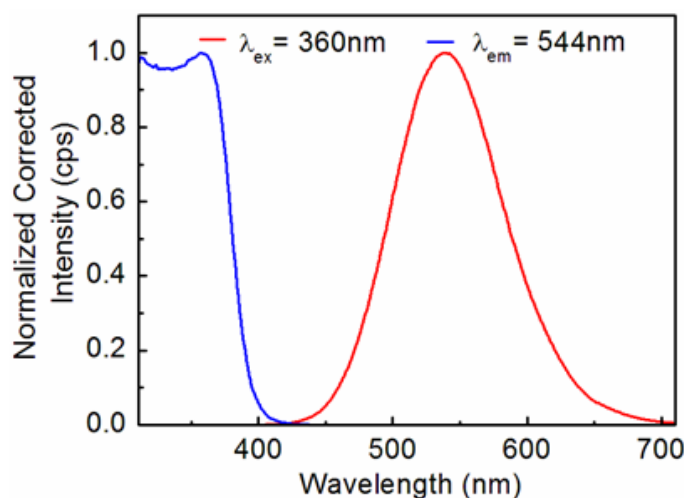


Figure IV.7. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de la forme *a* de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ mesurés à l'état solide à 298 K.

Suite au traitement de $[(\text{EtSPr})_3\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4\}]_n$ par 4 équivalents de PPh_3 , un solide blanc présentant une luminescence a pu être isolé. Une analyse élémentaire¹⁰ a été effectuée. Avec un pourcentage de soufre nul, cette analyse permet de conclure que le produit formé est encore une fois $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$. Ce résultat est surprenant car la température d'ébullition du ligand EtSPr est de 115-117°C. L'explication pourrait résider dans le fait que le ligand *P*-donneur est un donneur plus fort que le ligand monothioéther *S*-donneur. Cependant, la forme *a* ou *b* de ce composé restait à déterminer. C'est pourquoi nous avons effectué une mesure DRX de cette poudre. Nous avons comparé le diffractogramme obtenu au diffractogramme de la forme *a* de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ mais aussi au diffractogramme la forme *b* issu des travaux de

⁹ (a) Kyle, K. R.; Ryu, C. K.; Ford, P. C.; DiBenedetto, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2954-2965. (b) Ford, P. C.; Vogler, A. *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 220-226. (c) Ford, P. C. *Coord. Chem. Rev.*, 1994, 132, 129-140. (d) Hardt, H. D.; Pierre, A. *Inorg. Chim. Acta.*, 1977, 25, L59-L60. (e) Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J. *Chem. Rev.*, 1999, 99, 3625-3648.

¹⁰ Résultats de l'analyse élémentaire : %C : 47,41 % (th : 47.75 %) ; %H : 3,37 % (th : 3.34 %) ; %S : 0 %. Les résultats théoriques sont basés sur $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$.

Maini et Ventura⁸. Il en ressort que le composé formé correspond à la forme *b* de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ (Figure IV.5). Les mesures de luminescences viennent en effet appuyer ce fait.

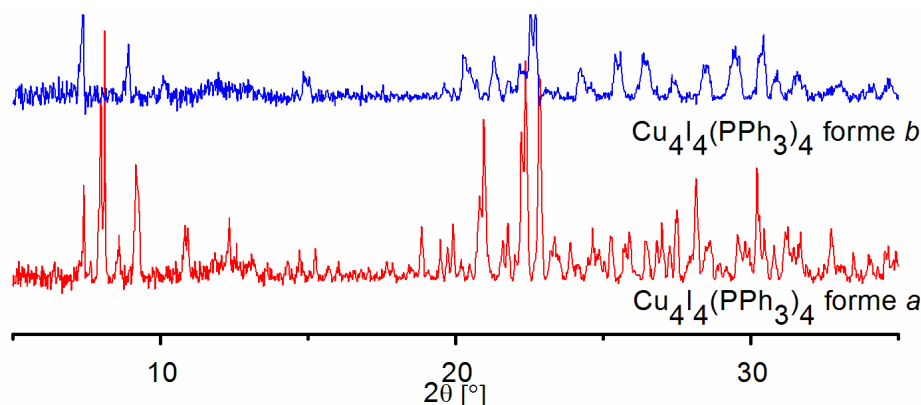


Figure IV.8. Diffractogramme des formes polymorphes *a* et *b* de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$.

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à 298 K. L'émission est de couleur verte et est centrée à 517 nm ce qui correspond à un décalage vers le bleu par rapport à la forme *a*, traduisant ainsi la variation de paramètres structuraux.

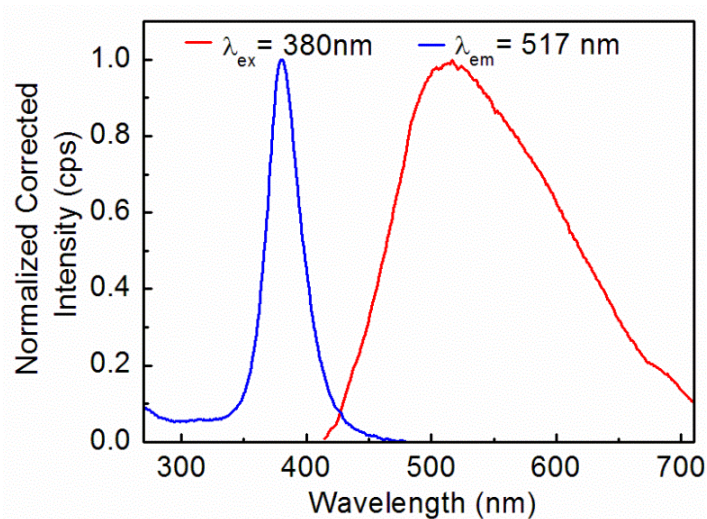


Figure IV.9. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de la forme *a* de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ mesurés à l'état solide à 298 K.

Par la suite, nous avons décidé de modifier la nature de l'halogène en utilisant CuBr afin de voir si cette dernière permettait l'incorporation de ligands *S*-donneurs. Nous avons donc traité un échantillon connu de $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$ par 4 équivalents du ligand MeSPr dans une solution d'acétonitrile. Une poudre a été obtenue et nous avons procédé à une mesure DRX.

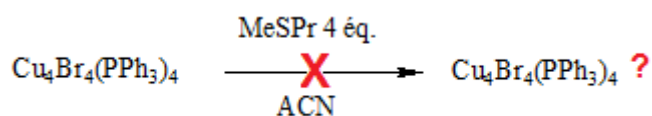


Schéma IV.3. Tentative de synthèse à partir de $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$

Le diffractogramme obtenu présente de fortes similitudes avec le diffractogramme réalisé sur $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$. Les différences observées pourraient s'expliquer par la présence de ligand MeSPr.

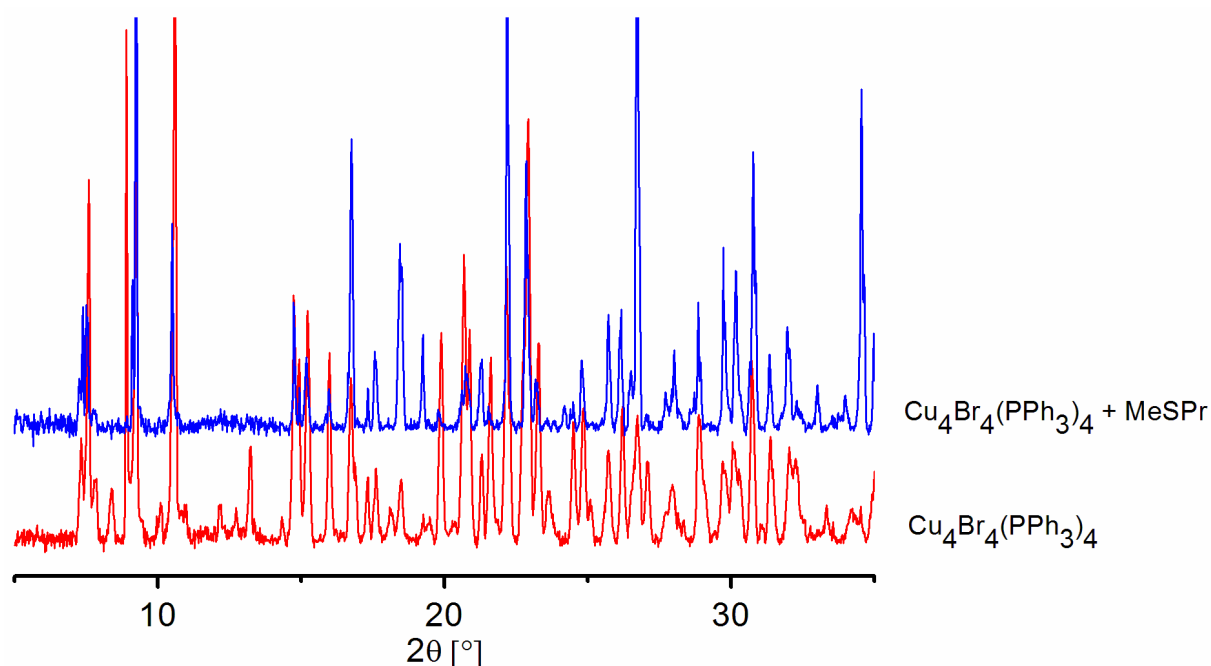


Figure IV.10. Diffractogramme des composés à base de $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$

Les spectres de luminescence aussi présente de fortes similitudes (maximum d'émission à 486 nm) entre les deux composés appuyant la conclusion que $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$ n'a pas réagit avec le ligand MeSPr. L'enveloppe de l'émission plus large dans le cas la poudre issue du traitement de $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$ par le ligand MeSPr peut être due à la présence d'impuretés.

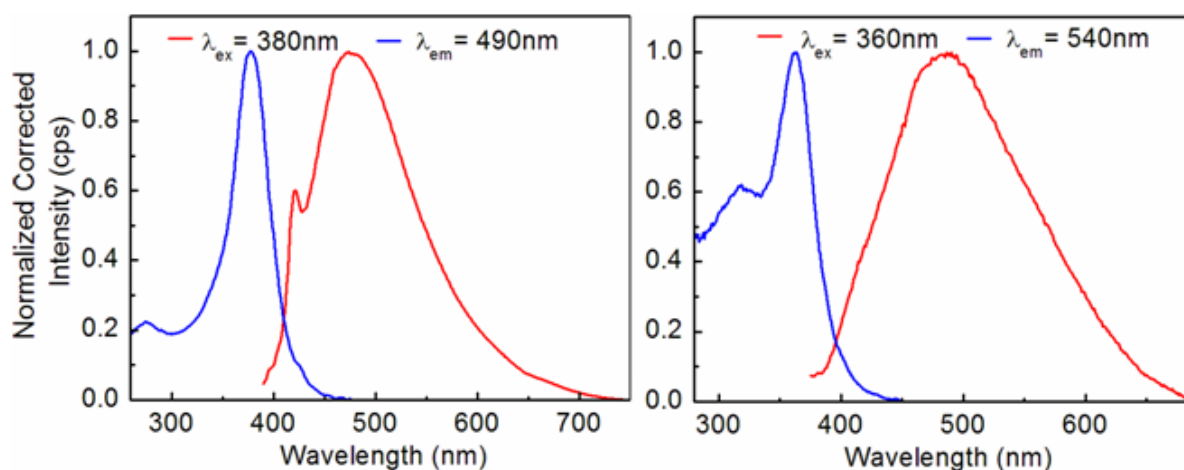


Figure IV.11. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$ (gauche) et de la poudre issue du traitement de $\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_4$ par le ligand MeSPr (droite) mesurés à l'état solide à 298 K.

IV.3 Synthèse, caractérisation par DRX de poudre et propriétés de luminescence des complexes mixtes d'halogénure de cuivre(I) à base de ligand S-donneur de type dithioéther et d'un ligand P-donneur, le 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm).

Après nos essais infructueux avec la triphénylphosphine, nous avons décidé de tenter la formation d'adduit de CuI coordonnant des ligands dithioéthers doublement *S*-donneurs (8 électrons) et de ligands 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm) doublement *P*-donneurs (4 électrons).

Nous avons choisi d'utiliser le ligand bis(cyclohexylthio)méthane en raison de sa forte émission lorsqu'il est coordonné avec CuI (voir chapitre II) et les ligands bis(*p*-bromophénylthio)méthane et bis(*p*-méthoxyphénylthio)méthane pour des raisons stériques (substituants en position *para*) et électroniques (groupements électroattracteurs électrodonneurs).

Afin d'avoir un composé de comparaison, nous avons commencé par synthétiser un adduit formé exclusivement à partir de CuI et de dppm. La méthode de synthèse décrite par *Che*⁶ que nous avons modifiée avec un rapport stœchiométrique métal/ligand *S*-donneur/ligand *P*-donneur de 1:0.5:0,5 au lieu de 1:1:0,5 dans une solution d'acétonitrile a été utilisée. En l'absence de ligand *S*-donneur, la stœchiométrie est un ratio métal/ligand *P*-donneur de 1:0.5. Une fois le CuI dissous dans l'acétonitrile, la dppm est ajoutée. La mixture est agitée puis portée à ébullition à l'aide d'un pistolet thermique. Le mélange réactionnel est laissé à refroidir et la formation d'un précipité blanc est observée. Une fois séchée, cette poudre **P1** s'est avérée être luminescente sous lumière UV-Vis (Voir photographie de **P1** sous une lampe UV-Vis 366 nm dans la figure IV.15). Malheureusement, aucun cristal n'a pu être obtenu. Pour résoudre la structure de **P1**, nous disposons de plusieurs indices. Premièrement, le ligand dppm non-coordonné n'est pas luminescent sous une lampe UV-Vis or **P1** l'est. Deuxièmement, une mesure DRX sur poudre de **P1** (Figure IV.12) a montré que le produit formé présentait des pics de diffraction très proches de ceux observés pour la dppm non coordonnée. Autrement dit les mesures font état de plans cristallographiques proches. Cela suggère la présence de plans correspondants à la dppm dans **P1**. Enfin, une analyse élémentaire¹¹ réalisée sur cette même poudre a montré des pourcentages en carbone et en

¹¹ Résultat de l'analyse élémentaire : %N : 0,56%, %C 43,15 %, %H 3,28 % ; analyse théorique pour (Cu₃I₃(dppm)₂) : %C 44.81%; %H 3.31%.

hydrogène susceptibles de correspondre à $\text{Cu}_3\text{I}_3(\text{dppm})_2$ mais a aussi montré la présence de trace de solvant acétonitrile.

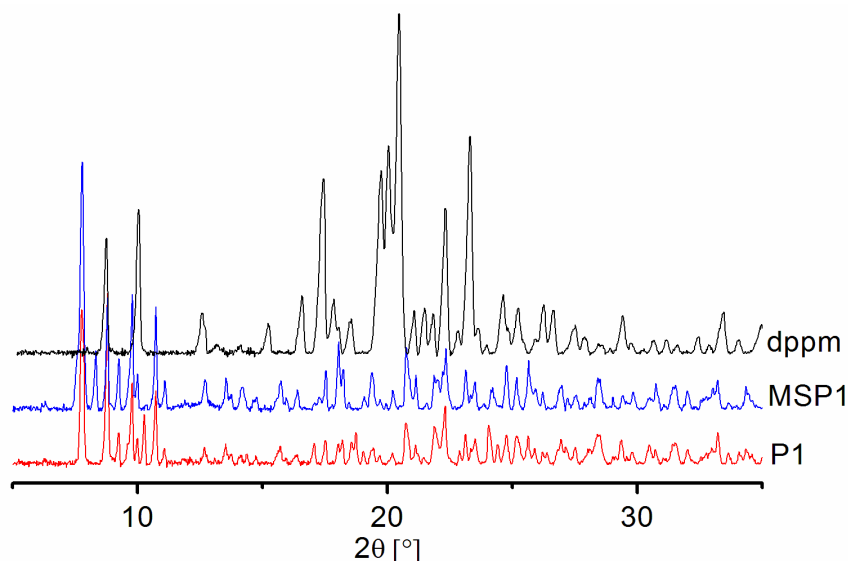


Figure IV.12. Diffractogrammes de **P1**, de **MSP1** et du ligand dppm non coordonné.

Le composé **P1** étant luminescent, des spectres d'émission et d'excitation à 298 K ont été mesurés. La bande d'émission de **P1** présente un maximum à 589 nm avec un léger épaulement à 662 nm et son spectre d'excitation présente un maximum à 271 nm avec un épaulement marqué à 325 nm.

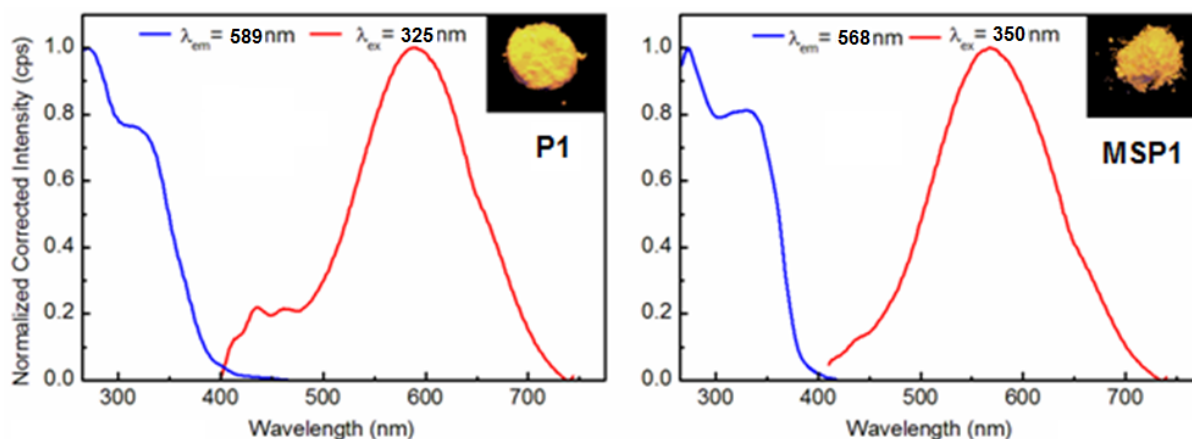


Figure IV.13. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) de **P1** et **MSP1** mesurés à l'état solide à 298 K. Photographie des poudres sous lampe UV-Vis 366 nm (encadré).

Malgré toutes nos tentatives, les synthèses avec les ligands *S*-donneurs bis(*p*-bromophénylthio)méthane et bis(*p*-méthoxyphénylthio)méthane ont échoué. Même si la formation d'une poudre luminescente était observée, des analyses élémentaires ont montré

l'absence de pourcentage de S.¹² En revanche, le traitement de CuI par 0.5 équivalent de ligand bis(cyclohexylthio)méthane et 0.5 équivalent de ligand dppm dans une solution d'acétonitrile donne, après avoir été porté à ébullition puis refroidi lentement, un solide blanc possédant des propriétés de luminescence (Schéma IV.4). Ce dernier est recristallisé dans l'acétonitrile. Avec surprise, l'analyse DRX révèle un complexe de coordination discret $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu\text{-dppm})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11})_2]$ **MSP1** à motif rhomboédrique Cu_2I_2 où les atomes Cu sont pontés par des deux ligands $\mu_2\text{-I}$ et un ligand $\mu\text{-dppm}$. De plus, deux ligands bis(cyclohexylthio)méthane terminaux se coordinent au Cu via une liaison $\eta^1\text{-S}$ (Figure IV.14).

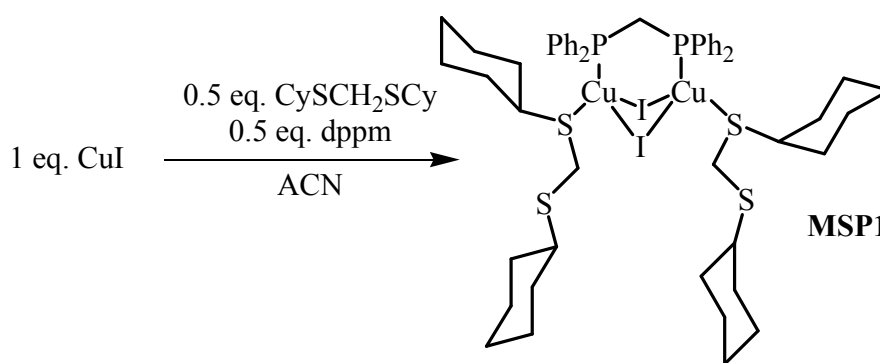


Schéma IV.4. Synthèse de $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu\text{-dppm})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11})_2]$ **MSP1**.

La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ est de 2.857(1) Å, plus grande que la somme des rayons de van der Waals de deux atomes du cuivre (2.8 Å). La distance moyenne Cu-S est de 2.311(1) Å, celle de Cu-I de 2.705(1) Å et celle de Cu-P de 2.233(1) Å. Les angles Cu-I-Cu (Cu1-I1-Cu2 64.229(12) ° et Cu2-I2-Cu1 63.283(12) °) montrent que la dppm exerce une certaine tension sur le motif Cu_2I_2 . D'ailleurs l'angle P-C-P de la dppm est lui aussi affecté avec une valeur de 114.400(140) ° contre 107 ° dans la dppm libre.

La luminescence de **MSP1** a aussi été mesurée à 298 K, la bande d'émission présente un maximum à 568 nm avec un léger épaulement à 660 nm. Le spectre d'excitation présente un maximum à 274 nm avec un épaulement marqué à 331 nm et a une allure similaire à celui de **P1**. En l'absence de calcul théorique, il est impossible d'attribuer les bandes d'émission à tel ou tel transfert de charge. Cependant le grand déplacement de Stokes de la bande BE indique la présence de phosphorescence.

¹² Analyses élémentaires des poudres formées à partir du ligand bis(*p*-bromophénylthio)méthane (%N 0,40 %, %C 41,40 %, %H 3,11 %, %S 0,00 %) et du ligand bis(*p*-méthoxyphénylthio)méthane (%N 0,00%, %C 34,19 %, %H 2,39 %, %S 0,00 %)

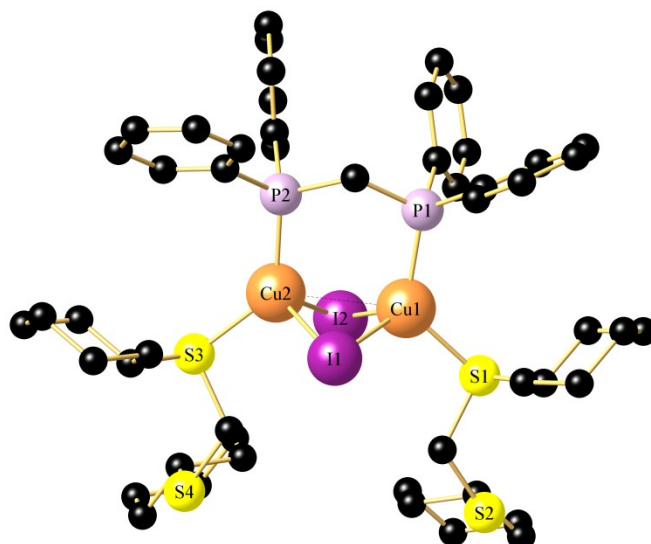


Figure IV.14. Vue cristallographique de 0D $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu\text{-dppm})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11})_2]$ **MSP1** à 173 K. Sélection de longueurs de liaison (Å) et d'angles ($^\circ$) : Cu1-P1 2.228(1), Cu1-S1 2.294(1), Cu1-I1 2.653(1), Cu1-I2 2.736(1), Cu1-Cu2 2.857(1), Cu2-P2 2.238(1), Cu2-S3 2.328(1), Cu2-I2 2.710(1), Cu2-I1 2.720(1), P1-C25-P2 114.400(140), S2-C32-S1 114.460(170), S4-C45-S3 115.130(160), P1-Cu1-S1 125.160(30), P1-Cu1-I1 109.000(20), S1-Cu1-I1 111.670(20), P1-Cu1-I2 110.680(20), S1-Cu1-I2 92.640(20), I1-Cu1-I2 104.923(14), P1-Cu1-Cu2 93.000(20), S1-Cu1-Cu2 139.570(30), I1-Cu1-Cu2 59.014(11), I2-Cu1-Cu2 57.916(11), P2-Cu2-S3 132.380(30), P2-Cu2-I2 113.750(20), S3-Cu2-I2-91.730(20), P2-Cu2-I1 105.960(20), S3-Cu2-I1 105.800(20), I2-Cu2-I1 103.828(14), P2-Cu2-Cu1 93.150(20), S3-Cu2-Cu1 134.110(20), I2-Cu2-Cu1 58.801(12), I1-Cu2-Cu1 56.758(11), Cu1-I1-Cu2 64.229(12), Cu2-I2-Cu1 63.283(12).

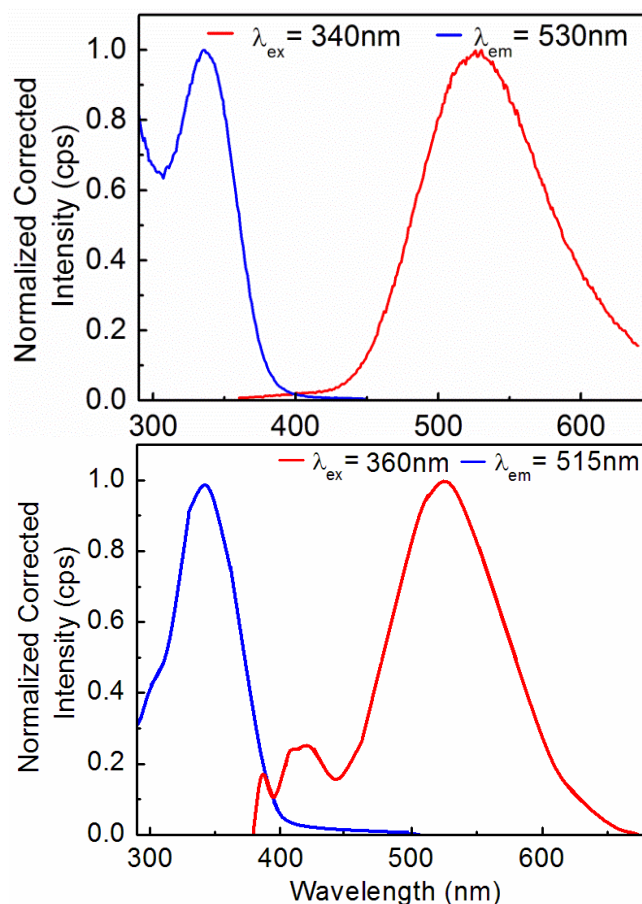


Figure IV.15. Spectres d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) **MSP2** (Haut) et de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ **D1-1** (Bas) mesurés à l'état solide à 298 K.

Pour comparer les voies de synthèse utilisées dans la section IV.2 dans le cadre de l'utilisation de ligand dithioéther, nous avons traité le polymère $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ **D1-1**, polymère décrit dans le chapitre II, en présence de deux équivalents de dppm dans une solution de toluène à reflux pendant 2 h. Le produit formé s'est avéré être une poudre luminescente **MSP2** dont le spectre d'émission diffère de celui de $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ **D1-1** à 298 K. Malheureusement nous n'avons pas réussi à cristalliser ce composé. Nos tentatives de réaliser la synthèse de ce composé en utilisant l'acétonitrile comme solvant furent un échec.

Une analyse élémentaire a été réalisée¹³ et nous supposons l'incorporation d'un ligand dppm par substitution à un ligand bis(phénylthio)méthane dans un cluster cubane $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{dppm})(\text{PhSCH}_2\text{SPh})$ le long de la chaîne du polymère $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]_n$ tous les 7 ou 8 motifs cubane. Cette hypothèse reste cependant à vérifier.

IV.4. Conclusion

Malgré toutes nos tentatives, la synthèse de composés d'halogénure de cuivre(I) basés sur des ligands *S*- et *P*-donneurs s'est avérée très difficile, les synthèses utilisant des ligands monothioéther / PPh_3 et une majorité de celles utilisant les ligands dithioéther / dppm ayant échouées. Seul un exemple a pu être rapporté sans ambiguïté. Le complexe de coordination OD $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu\text{-dppm})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{11})_2]$ présente des propriétés de luminescence intéressante qu'il va falloir approfondir par des mesures de temps de vie, de rendement quantique et de calculs td-DFT. Ce composé dinucléaire pourrait aussi être intéressant comme précurseur pour l'assemblage des édifices hétérométalliques en coordonnant d'autres centres métalliques mous (Ag, Au, Pt, Hg) via les deux dithioéthers attachés d'une manière η^1 inhabituelle (*dangling or pendant ligands*). Nous avons montré que les ligands *P*-donneurs étaient de meilleurs donneurs (donneur plus fort) que les ligands *S*-donneurs. Nous pouvons conclure que dans le cas des halogénures de cuivre(I), les ligands organophosphorés sont de meilleurs coordinants que les ligands organosoufrés.

¹³ Analyses élémentaires de **MSP2** (%N 0,00 %, %C 28.68 %, %H 1.76 %, %S 9.71 %) ; analyse théorique pour supposons l'incorporation d'un ligand dppm par substitution tous les 8 motifs cubane : C, 26.40 %; H, 2.04 %; S, 9.74 %.

Annexe IV

Tableau AIV.1. Données cristallographiques, collecte des données et affinement de la structure de $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ forme *a* et de **MSP1**.

Ref	$\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ forme <i>a</i>	MSP1
Empirical formula	$\text{C}_{72}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4\text{H}_{60}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{70}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{P}_2\text{S}_4$
Formula weight	1810.84	1254.13
Temperature/K	173.15	173(2)
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_12_12_1$
<i>a</i> /Å	13.3892(6)	13.4505(2)
<i>b</i> /Å	26.4267(11)	16.5605(2)
<i>c</i> /Å	19.365(2)	24.6729(3)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	99.247(7)	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
Volume/Å ³	6762.8(8)	5495.81(12)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.779	1.516
μ/mm^{-1}	3.203	2.140
<i>F</i> (000)	3520	2536
Crystal size/mm ³	$0.4 \times 0.2 \times 0.2$	$0.4 \times 0.2 \times 0.2$
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
2Θ range for data collection/ $^\circ$	4.62 to 52	2.12 to 27.00
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16,$ $-32 \leq k \leq 32,$ $-21 \leq l \leq 14$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-21 \leq k \leq 21,$ $-31 \leq l \leq 31$
Reflections collected	20668	11998
Independent reflections	10173 [$R_{\text{int}} = 0.0444,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0694$]	11000 [$R_{\text{int}} = 0.0857,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0241$]
Data/restraints/parameters	10173/0/757	11000/0/550
Goodness-of-fit on F^2	1.022	0.990
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_I = 0.0385,$ $wR_2 = 0.0572$	$R_I = 0.0240,$ $wR_2 = 0.0593$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_I = 0.0632,$ $wR_2 = 0.0652$	$R_I = 0.0271,$ $wR_2 = 0.0599$
Largest diff. peak and hole/e. Å ³	0.58 and -0.53	1.013 and -0.282

Chapitre V

Synthèses, caractérisations et études photophysiques de polymères organométalliques conjugués 1D chiraux à base de platine et de ligands arylbiséthynyles.

Note : Les travaux présentés dans ce chapitre sont le fruit de la collaboration avec le Professeur Sylvain Jugé de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) et le Professeur Pierre D. Harvey de l'Université de Sherbrooke et ont fait l'objet d'une publication dans Inorganic Chemistry¹. Les précurseurs dichloro-platine(II) à phosphines P-chirogéniques sont l'œuvre de Dr. Naïma Khiri et Dr. Mathieu Dutartre de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB). Les modélisations informatiques ont été faites par Pr. P. D. Harvey à l'Université de Sherbrooke. J'ai réalisé les synthèses, les caractérisations et les études photophysiques des adduits (spectres de luminescence, temps de vie, rendements quantiques, études de polarisation et dichroïsme circulaire), des complexes et polymères présentés ci-après.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux polymères organométalliques conjugués 1D chiraux à base de platine(II) pour deux raisons. La première étant que ce type de polymères organométalliques conjugués 1D à base de platine(II) illustre le phénomène nommé "effet antenne" présenté dans la section 2.2.2 de l'introduction générale. Les études relatives aux transferts d'énergie de l'état excité et à la délocalisation de l'énergie (exciton) s'appuient sur le modèle de la migration de l'énergie à travers la membrane photosynthétique des bactéries, algues et autres plantes.

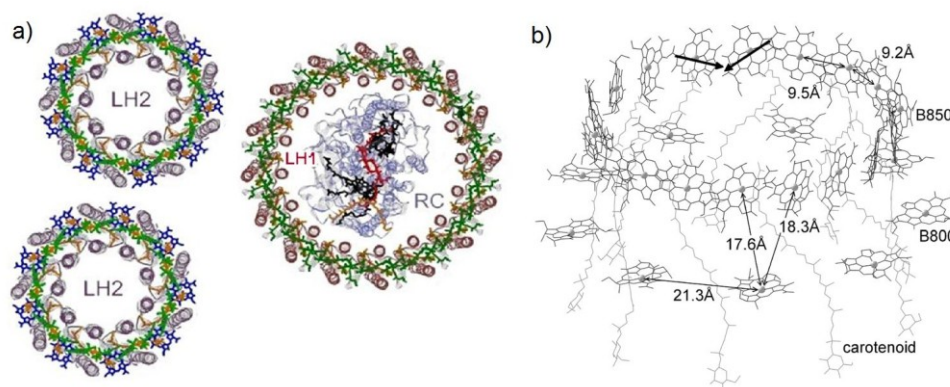


Figure V.1. a) Vue des systèmes **LH1**, **LH2** et centre réactionnel. b) Agrandissement de **LH2** montrant les distances intermoléculaires. ((a) modifié de figures extraites de ², (b) réalisé par le Pr. P. D. Harvey)

¹ Lapprand, A.; Khiri, N.; Fortin, D.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 2361-2371

² B. Green, W. W. Parson, *Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis*, Kluwer Academic Publisher, **2003**.

Prenons l'exemple de la bactérie photosynthétique pourpre. Un tel système se compose principalement de chloroplastes de type **LH2** (*Light Harvesting device II*), de chloroplastes de type **LH1** (*Light Harvesting device I*) où se trouve un centre réactionnel (**RC**) comme montré sur la figure 1. Ces chloroplastes sont constitués de Bactéριοchlorophylles **A** et **B** (dérivés porphyriniques) arrangés de façon circulaire. Lorsque l'énergie lumineuse arrive sur les **LH2**, elle migre très rapidement vers **LH1** et donc vers le centre réactionnel. Là, elle y est transformée en énergie chimique. Dans le **LH2** de la bactérie photosynthétique pourpre, la migration de l'énergie s'effectue de B800 à B850 (B = Bactéριοchlorophylle **A**) en 1 ps malgré la distance centre-centre de 18 Å. La présence de relais auxiliaires caroténoïdes est observée³ comme ayant un rôle important entre donneur et accepteur. Les caroténoïdes sont impliqués dans plusieurs aspects de la photosynthèse, notamment l'absorption de la lumière, le transfert d'énergie vers le complexe qui constitue le **RC** via un mécanisme de Förster (voir section 1.d de l'Introduction générale)⁴ et la protection du dispositif photosynthétique des dommages causés par une forte illumination.

L'architecture de tel système est un facteur non négligeable de l'efficacité. De ce fait, des polymères organométalliques de type (*trans*-((L)₂PtC≡C(Ar)C≡C)_n (L= ligands auxiliaires, Ar = espaceur) ont été rapportés⁵ comme un modèle d'étude illustrant le transfert d'énergie des caroténoïdes. Cette version synthétique offre de grandes possibilités de part la grande variété de groupements aryle possibles. Le choix de l'utilisation d'un atome lourd (Pt) a permis l'étude du comportement de l'état T₁ (état dont la population est augmentée par l'effet d'atome lourd⁶).

La seconde raison de notre intérêt autour de ces polymères est la chiralité apportée par les ligands P-chirogéniques. En effet, la recherche sur les polymères et macromolécules chirales a fait l'objet d'intenses investigations notamment pour leurs propriétés électroniques et optiques⁷. Dans le cas des polymères organiques, c'est la recherche sur les propriétés photoniques et leurs applications qui domine (cellules photovoltaïques sensibles à lumière

³ Frank, H. A.; Cogdell, R. J. *Photochem. Photobiol.*, **1996**, 63, 257-264

⁴ Mimuro, M.; Katoh, T. *Pure. Appl. Chem.*, **1991**, 63, 123-130.

⁵ (a) D'Amato, R.; Furlani, A.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Casalbani, M.; Falconieri, M.; Russo, M. V. *J. Org. Chem.*, **2001**, 627, 13-22. (b) La Groia, A.; Ricci, A.; Bassetti, M.; Masi, D.; Bianchini, C.; Claudio Lo Sterzo, C. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, 406-420. (c) Osella, D.; Gobetto, R.; Nervi, C.; Ravera, M.; D'Amato, R.; Russo, M. V. *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1239-245.

⁶ Jiang, F.-L.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Inorganic chemistry* **2010**, 49, 2614-23.

⁷ Pu, L. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 795-809.

polarisée⁸, dispositifs de réflexion polarisés⁹, électroluminescences polarisées et diodes électroluminescentes¹⁰). Dans le cas des polymères de coordination et organométalliques, la conception de matériaux chiraux unidimensionnels contenant des atomes de phosphore n'en est qu'à ses débuts. Si plusieurs polymères organométalliques chiraux ont été rapportés jusqu'ici, on peut aisément les classer en deux grandes catégories: ceux dont la chiralité est transportée par la chaîne squelette¹¹, via par exemple, l'utilisation de bi(naphthyle), et ceux qui sont dit *P*-chirogéniques¹², la chiralité étant alors portée par l'atome de phosphore.

Une série de polymères conjugués organométalliques appartenant à cette deuxième catégorie a été préparée. Ces polymères sont construits à partir d'unité *trans*-bis(éthynylphenyl)bis(phosphine)platine(II)¹³ et peuvent trouver des applications dans la conception de dispositifs photoniques telles que les cellules photovoltaïques¹⁴ et les diodes électroluminescentes¹⁵. De plus, *Harvey et al.*¹⁶ ont démontré par le passé la présence d'une communication électronique rapide à travers les chaînes de polymères via les transferts d'énergie (de l'ordre de la nanoseconde) et d'électrons (de l'ordre de la nano- et picoseconde). A ce jour et à notre connaissance, aucun polymère conjugué organométallique *P*-chirogénique n'avait été encore conçu. Le groupe *Jugé et al.* a montré dans une série d'articles, comment

⁸ (a) Schenning, A. P. H. J.; Franssen, M.; van Duren, J. K. J.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; Meijer E. W. *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, *23*, 271-275. (b) Gilot, J.; Abbel, R.; Lakhwani, G.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J.; Meskers, S. C. J. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E131-E134.

⁹ Lakhwani, G.; Meskers, S. C. J. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 1497-1501.

¹⁰ (a) Oda, M.; Nothofer, H.-G.; Lieser, G.; Scherf, U.; Meskers, S. C. J.; Neher, D. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 362-365. (b) An, Z.; Yin, J.; Shi, N.; Jiang, H.; Chen, R.; Shi, H.; Huang, W. J. *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 3868-3879. (c) Godbert, N.; Burn, P. L.; Gilmour, S.; Markham, J. P. J.; Samuel, I. D. W. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 5347-5350. (d) Dautel, O. J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Parmeix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L. J. *Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4446-4452. (e) Catellani, M.; Luzzati, S.; Bertini, F.; Bolognesi, A.; Lebon, F.; Longhi, G.; Abbate, S.; Famulari, A.; Valdo Meille, S. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4819-4826. (f) Steiger, D.; Weder, C. *Opt. Sci. Engineering*, **2007**, *111*, 451-481. (g) Endo, T.; Rikukawa, M.; Sanui, K. *Synth. Met.*, **2001**, *119*, 191-192. (h) Oda, M.; Meskers, S. C. J.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Neher, D. *Synth. Met.*, **2000**, *111-112*, 575-577.

¹¹ Onitsuka, K.; Harada, Y.; Takahashi, S. *Synth. Met.*, **2009**, *159*, 982-985. (b) Nasser N.; Puddephatt, R. J. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2808-2810. (c) Alam, Md. A.; Tsuda, A.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Aida, T. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8264-8270.

¹² (a) Salomon, C.; Fortin, D.; Khiri, N.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, *16*, 2597-2609. (b) Ouchi, Y.; Morisaki, Y.; Ogoshi, T.; Chujo, Y. *Chem. Asian J.*, **2007**, *2*, 397-402.

¹³ (a) Wong, W.-Y.; Harvey, P. D. *Macromol. Rapid Comm.*, **2010**, *31*, 671-713. (b) Collamati, I.; Furlani, A. J. *Organometal. Chem.*, **1969**, *17*, 457-461.

¹⁴ Zhan, H.; Lamare, S.; Ng, A.; Kenny, T.; Guernon, H.; Chan, W.-K.; Djuricic, A. B.; Harvey, P. D.; Wong, W.-Y. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 5155-5167.

¹⁵ (a) Goudreault, T.; He, Z.; Guo, Y.; Ho, C.-L.; Wang, Q.; Zhan, H.; Wong, K.-L.; Fortin, D.; Yao, B.; Xie, Z.; Kwok, W.-M.; Wong, W.-Y.; Harvey, P. D. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7936-7949. (b) Ho, C.-L.; Chui, C.-H.; Wong, W.-Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L. *Macro. Chem. Phys.*, **2009**, *210*, 1786-1798.

¹⁶ (a) Aly, S. M.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6902-6916. (b) Aly, S. M.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; Abd-El-Aziz, A. S.; Harvey, P. D. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8341-8352.

appliquer la technologie de l'éphédrine¹⁷ pour élaborer des ligands *P*-chirogéniques. Ces phosphines chirales ont trouvé des applications en catalyse homogène énantiosélective¹⁸ mais aussi dans la chimie des clusters¹⁹.

Les polymères synthétisés ici sont des polymères organométalliques conjugués de type $(-C\equiv C\text{-aryle-C}\equiv C\text{-Pt(P(Ph)(iPr)(C}_{17}\text{H}_{35}))_2\text{-})_n$ (aryle = 1,4-benzène, 2,1,3-benzothia-diazole). L'obtention des deux énantiomères est assurée par l'utilisation de ligands *P*-chirogéniques heptadécylphényl-*i*-propylphosphine. L'utilisation d'un alcane à longues chaînes a pour but d'assurer la solubilité du polymère.

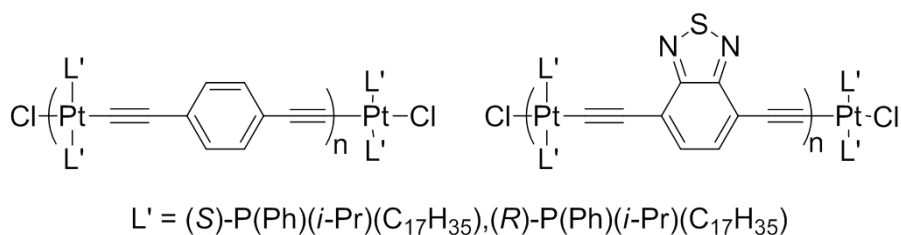


Schéma V.1. Représentation des polymères chiraux synthétisés.

La synthèse du ligand *P*-chirogénique a été présentée dans l'introduction du chapitre III. Ce dernier ainsi que sa coordination sur PtCl_2 est l'œuvre de Naïma Khiri. La synthèse de ces précurseurs, (*S*)-**7** et (*R*)-**7**, s'effectue dans une solution d'éthanol distillée et dégazée en présence d'HCl 4M où phosphine et $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ sont dissous. Le mélange est porté à reflux

¹⁷ (a) Chaux, F.; Frynas, S.; Laureano, H.; Salomon, C.; Morata, G.; Auclair, M.-L.; Stephan, M.; Merdès, R.; Richard, P.; Ondel-Eymin, M.-J.; Henry, J. C.; Bayardon, J.; Darcel, C.; Jugé, S.; C. R. *Chimie*, **2010**, *12*, 1213-1226. (b) Darcel, C.; Uziel, J.; Jugé, S. in: *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis Synthesis and Applications* (Ed.: A. Börner), Wiley-VCH, **2008**, *3*, p. 1211. (c) Bauduin, C.; Moulin, D.; Kaloun, E. B.; Darcel, C.; Jugé, S. *J. Org. Chem.*, **2003**, *11*, 4293-4301. (d) Kaloun, E. B.; Merdès, R.; Genêt, J. P.; Uziel, J.; Jugé, S. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *529*, 455-463. (e) Jugé, S.; Stéphan, M.; Merdès, R.; Genêt, J. P.; Halut-Desportes, S. *J. Chem. Soc., Chem Commun*, **1993**, 531-532. (f) Jugé, S.; Stéphan, M.; Laffitte, J. A.; Genêt, J. P. *Tetrahedron Let.*, **1990**, *31*, 6357-6360.

¹⁸ (a) León, T.; Parera, M.; Roglans, A.; Riera, A.; Verdaguer, X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1-6. (b) Patureau, F. W.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; Sandee, A. J.; Jugé, S.; Aziz S.; Berkessel, A.; Reek, J. N. H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *2012*, 496-503. (c) Stephan, M.; Modéc, B.; Mohar, B. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 1086-89. (d) Khiri, N.; Bertrand, E.; Ondel-Eymin, M.-J.; Rousselin, Y.; Bayardon, J.; Harvey, P. D.; Jugé, S. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3622-3631. (e) Darcel, C.; Moulin, D.; Henry, J.-C.; Lagrelette, M.; Richard, P.; Harvey, P. D.; Jugé, S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *13*, 2078-2090. (f) Grabulosa, A.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; Mezzetti, A.; Maestro, M. A.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4961-4973. (g) Colby, E. A.; Jamison, T. F. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 156-166. (h) Maienza, F.; Spindler, F.; Thommen, M.; Pugin, B.; Malan, C.; Mezzetti, A. *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 5239-5249. (i) Nettekoven, U.; Widhalm, M.; Kalchhauser, H.; Kamer, P. J. C.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Lutz, M.; Spek, A. L. *J. Org. Chem.*, **2001**, *64*, 759-770. (j) Nettekoven, U.; Widhalm, M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Mereiter, K.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Organometallics*, **2000**, *19*, 2299-2309. (k) Ewalds, R.; Eggeling, E. B.; Hewat, A. C.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vogt, D. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1496-1504. (l) Nettekoven, U.; Kamer, P. J. C.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Wildhalm, M.; Spek, A.; Lutz, M. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3996-4004. (m) Maienza, F.; Wörle, M.; Steffanut, P.; Mezzetti, A.; Spindler, F. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1041-1049.

¹⁹ (a) Salomon, C.; Dal Molin, S.; Fortin, D.; Mugnier, Y.; Boéré, R. T.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *Dalton*, **2010**, *39*, 10068-10075. (b) Salomon, C.; Fortin, D.; Darcel, C.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *J. Cluster Sci.*, **2009**, *20*, 267-280.

pendant 4 h puis refroidi à -78°C . Un précipité jaune est alors collecté par filtration à froid puis lavé avec de l'éthanol et séché sous vide. La séparation des produits *cis*- $\{[(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(i\text{-Pr})(\text{Ph})\text{P}]_2\text{PtCl}_2\}$ et *trans*- $\{[(i\text{-Pr})(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})\text{P}]_2\text{PtCl}_2\}$ s'effectue par chromatographie sur colonne de silice. Le rendement de cette réaction est de 54% avec un ratio *trans/cis* de 6 pour 4.

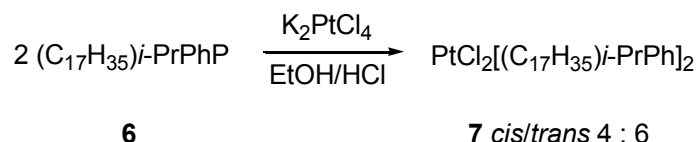
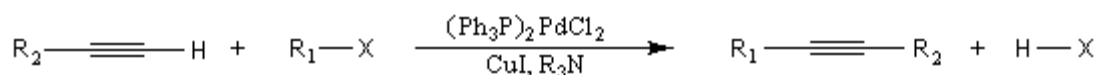


Schéma V.2. Synthèse du précurseur chiral de platine(II).

V.1. Synthèse et caractérisation.

La réaction de couplage de *Sonogashira*²⁰ peut servir à la formation de ligands arylbiséthynyles. En effet, ce couplage est une réaction entre un alcyne terminal et un dérivé halogéné vinylique ou arylique ou encore un substrat équivalent (triflate). Le catalyseur utilisé est généralement un complexe du palladium(0) ou un précurseur de ce catalyseur sous la forme d'un sel de Pd(II) soluble dans le milieu et réduit en Pd(0) *in situ*. L'iodure ou le bromure de cuivre (I) sont utilisés comme *co-catalyseur*. Une amine tertiaire sert de base.



- R₁ : alkyle, vinyle, allyle, aryle, alcynyle. • R₂ : alkyle, vinyle, allyle, aryle.
- X : halogène (I, Br), OTf (triflate).

Schéma V.3. Réaction de couplage de *Sonogashira*.

Dans la procédure classique, la réaction doit être réalisée en l'absence d'oxygène et d'eau sous atmosphère inerte afin d'empêcher l'homocouplage de *Glaser*²¹. En effet, ce dernier peut conduire à de faibles rendements. CuI est introduit en quantité catalytique car il est régénéré. On utilise le THF comme solvant à la température ambiante (25 °C). Il existe également des variantes sans l'utilisation du co-catalyseur de cuivre.

²⁰ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron. Lett.*, **1975**, 16, 4467-4470.

²¹ Glaser, C. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **1870**, 154, 137-171.

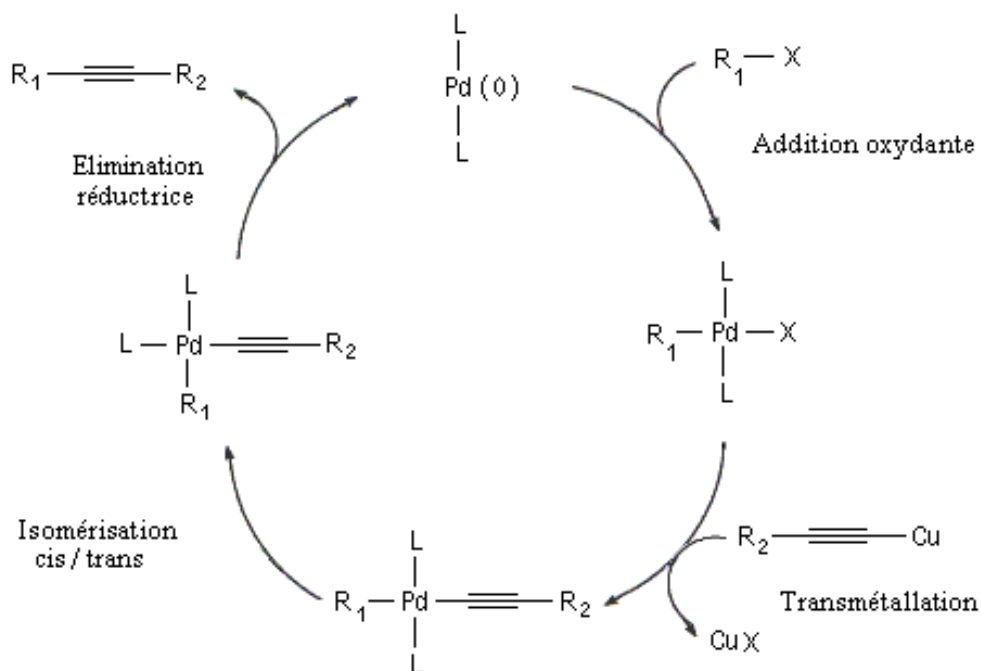


Schéma V.4. Représentation du cycle catalytique du couplage de *Sonogashira*

Le mécanisme des réactions de couplage catalysées par le palladium peut se résumer généralement en quatre opérations successives. Premièrement, l'espèce catalytique $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ doit être générée à partir de sels stables de $\text{Pd}(0)$ ou de $\text{Pd}(\text{II})$ pour initier le cycle catalytique. Vient ensuite l'étape de l'addition oxydante, étape correspondante à la réaction de l'espèce $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ avec le réactif ($\text{R}_1\text{-X}$) pour former l'espèce organopalladiée $\text{R}_1\text{Pd}(\text{II})$. Il s'ensuit alors l'étape de transmétallation qui met en jeu le réactif ($\text{R}_2\text{-C}\equiv\text{C-Cu}$) entraînant une transformation de l'espèce organopalladée. L'isomérisation *cis/trans* est une étape déterminante permettant aux deux groupements R_1 et R_2 de pouvoir réagir ensemble. Enfin l'élimination réductrice permet dans un même temps de régénérer le catalyseur de palladium et de former le produit de couplage.

L'analyse photophysique de polymère pouvant se révéler complexe, il est d'usage de préparer des composés dit "modèles" basés sur les unités monomériques afin de cerner plus facilement les processus qui interviennent.

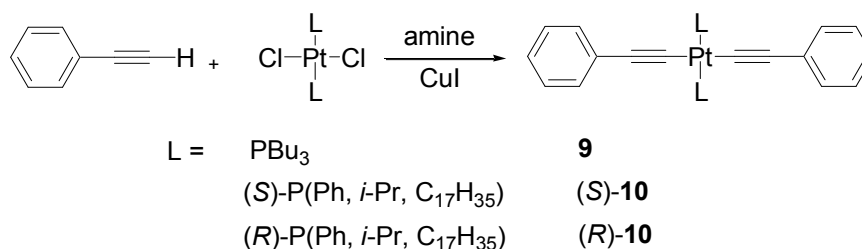


Schéma V.5. Synthèse des composés modèles.

Trois composés modèles (Schéma V.5) et cinq oligomères (Schéma V. 6) ont été synthétisés selon les protocoles indiqués dans la section « V.6. Expérimentation ». Dans chaque cas, composé modèle ou oligomère, une version achirale et une version chirale ont été préparées. L'ensemble des composés a été caractérisé par RMN ^1H et ^{31}P , IR et ATG. Les oligomères ont également été caractérisés par chromatographie sur gel perméable (GPC : *Gel Permeation Chromatography*) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : *Small Angle X-rays Scattering*).

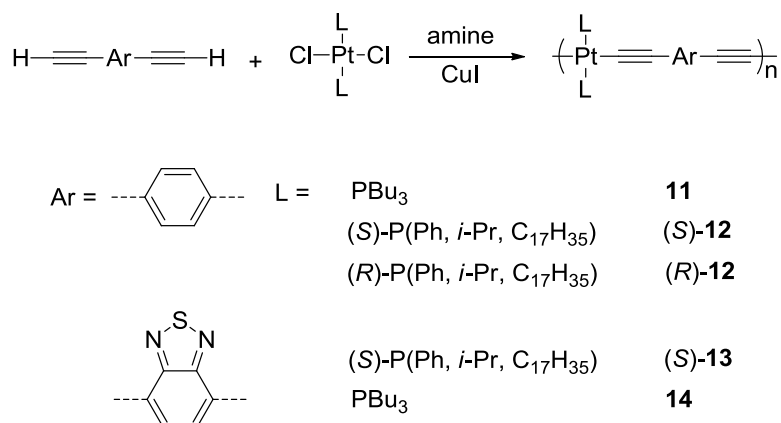


Schéma V. 6. Synthèse des oligomères.

Pour l'ensemble des composés, la présence d'un large signal en IR à 2090-2105 cm^{-1} atteste de la présence d'une unité σ -acétylure $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}$ coordonnée alors qu'une unité d'alcyne non-coordonné $\text{C}\equiv\text{CH}$ se situe à 2101 cm^{-1} .

D'ailleurs, l'analyse des spectres de RMN ^{31}P révèle la présence d'un singulet flanqué de deux satellites issus de la présence de l'isotope ^{195}Pt (dont l'abondance naturelle est de 33%, spin $\frac{1}{2}$) caractéristiques d'une géométrie carré plan.

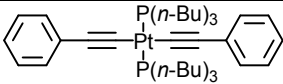
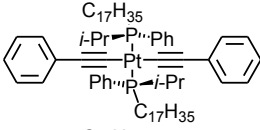
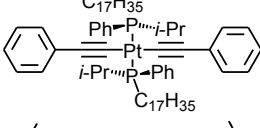
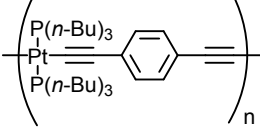
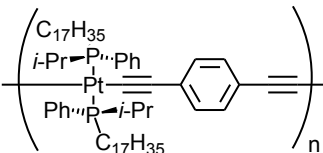
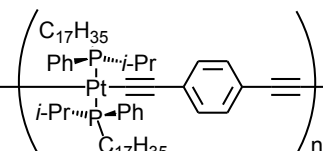
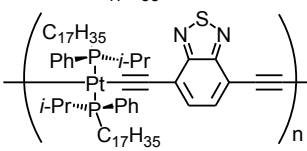
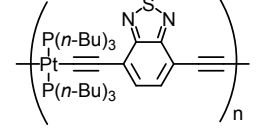
Les constantes de couplage entre les noyaux de ^{31}P et ^{195}Pt sont de l'ordre de ~ 2350 Hz (pour les ligands P (*n*-Bu)₃) et ~ 2450 -2550 Hz (pour les ligands P(C₁₇H₃₅)(Ph)(*i*-Pr)) – *trans*.²² En comparaison, pour un isomère –*cis*, cette constante de couplage est de l'ordre de ~ 3500 Hz (3519 Hz pour le *cis*-PtCl₂(PBU₃)₂). Les détails des données sont placés dans le Tableau V.1. Les unités terminales ClPtL₂- (L= phosphine) ont été aisément observées en raison de leurs déplacements chimiques et valeurs de constantes de couplages distinctes. Les valeurs de ces dernières sont visibles dans la partie expérimentale.

La proportion relative des pics des unités terminales vs centrales dans les spectres ^{31}P RMN indique clairement que les matériaux sont en effet des oligomères courts. La GPC vient

²² Wilson, J. S.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Al-Suti, M. K.; Al-Mandhary, M. R.; Khan, M. S.; Raithby, P. R. *J Chem Phys*, **2000**, 113, 7627-7634.

confirmer cette hypothèse par un degré de polymérisation variant entre 5 et 16 unités (Tableau V.2). La GPC mesurant des volumes hydrodynamiques, le nombre d'unités peut-être un peu surestimé.

Tableau V.1 : Comparaison des constantes de couplages ^{31}P et ^{195}Pt , des fréquences $\text{C}\equiv\text{C}$ d'élongations et maximum de la première dérivée d'ATG.

Composé	Structure ^a	$J_{\text{Pt-P}}$ (Hz), $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1}), T_{ATG} ($^{\circ}\text{C}$) ^b		
9		2357	2101	373
(R)-10		2521	2105	418
(S)-10		2521	2104	432
11		2364	2099	415
(R)-12		2446	2112	434
(S)-12		2446	2112	455
(S)-13		2480	2094	408
14		2336	2090	215

a- Les unités terminales des oligomères ne sont pas représentées.

b-Maximums de pic de la première dérivée de la trace ATG.

Des mesures de SAXS réalisées en parallèle indiquent que les dimensions moléculaires moyennes pour (R)-12, (S)-12 et 14 sont respectivement d'environ 4, 10 et 18 nm. Pour le composé (S)-13, le signal était trop faible pour être mesuré. Une modélisation moléculaire a montré que 4 unités de $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr})_2)_2\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$ mesurent $\sim 4,0$ nm. Ainsi les matériaux (R)-12, (S)-12 et 14 sont respectivement d'environ 4, 10 et 18 unités de long. La précision de cette méthode augmente avec la taille des particules.

Tableau V.2 : Données GPC collectées dans une solution de THF et résultats de l'analyse SAXS mesurés dans du 2-MeTHF à 298 K.

Composé	M_n	M_w	PD	DP	SAXS (nm)
(<i>R</i>)- 12	15700	30700	1.94	14.2	~ 4
(<i>S</i>)- 12	17700	30260	1.71	16.1	~ 10
(<i>S</i>)- 13	6050	9500	1.57	5.2	a
14	10800	12900	1.20	13.8	~ 18

a-Trop petit pour être mesuré.

Dans l'ensemble, on peut décrire ces tiges rigides oligomériques comme des matériaux polydispersés allant de 4 à 18 unités. Cette conclusion est tout à fait cohérente avec l'observation précise de la borne-PtL₂Cl unités (L = phosphine) par RMN ³¹P.

V.2. Structure

Les premières comparaisons concernent (*R*)-**7** et (*S*)-**7** versus (*R*)-**10** et (*S*)-**10**. Une précédente étude²³ aux rayons X de deux isomères géométriques, le *trans*-(2,4,6-Me₃C₆H₂C≡C)₂(Et₃P)₂Pt (II) et le *trans*-(2,4,5-Me₃C₆H₂C≡C)₂(Et₃P)₂Pt(II) (Schéma V.7) montre que les angles formés par les plans moyens de P₂PtC₂ et de l'un des aromatiques sont respectivement de 83,0 et 29,8°. Ce phénomène provient d'un effet de tassement plus qu'un effet stérique intramoléculaire et indique que la rotation autour de la liaison C≡C-Pt est possible.

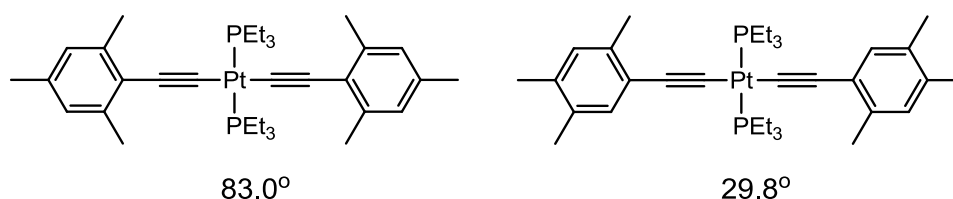


Schéma V.7. Représentation du *trans*-(2,4,6-Me₃C₆H₂C≡C)₂(Et₃P)₂Pt (II) et du *trans*-(2,4,5-Me₃C₆H₂C≡C)₂(Et₃P)₂Pt(II).

La figure V.2 est une représentation, réalisée par le Pr Harvey, de la chaîne oligomère (*R*)-**10** vue de côté et vue le long de l'oligomère. Au départ, les unités de construction sont placées cote à cote et les plans P₂PtC₂ et les chaînes alcanes C₁₇H₃₅ sont parfaitement parallèles. Après minimisation de l'énergie (*vide infra*, voir ci-dessous), les chaînes alcanes C₁₇H₃₅ se courbent légèrement vers les unes vers les autres et les plans P₂PtC₂ ne sont plus

²³ Gagnon, K.; Aly, S. M.; Brisach-Wittmeyer, A.; Bellows, D.; Berube, J.-F.; Caron, L.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. *Organometallics*, **2008**, 27, 2201-2214.

parallèles, formant une tige polymère en forme de vis (Figure V.3). Cette structure intrinsèque apporte un premier changement dans la chiralité locale d'une unité à l'autre. Cependant, ce n'est qu'une altération très faible.

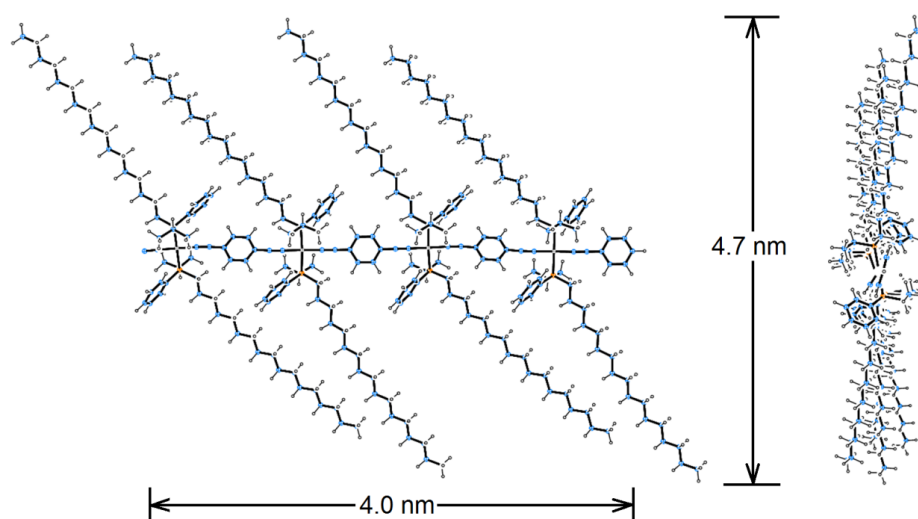


Figure V.2. Vue de coté et vue le long de la chaîne de l'oligomère (*R*)-**10** après minimisation de l'énergie.

Par la suite, une rotation de $\sim 90^\circ$ des plans P_2PtC_2 des blocs de construction les uns par rapport aux autres, tentant par là même de réduire au minimum la proximité des chaînes alcanes $C_{17}H_{35}$, se traduit par un fort rapprochement de celles-ci vers le squelette de l'oligomère (Figure V.3). La structure à énergie minimisée présente une chaîne centrale non-linéaire $(C\equiv C-Ar-C\equiv C-Pt)_n$ et différents angles formés par le plan moyen P_2PtC_2 avec celui de l'un des aromatiques.

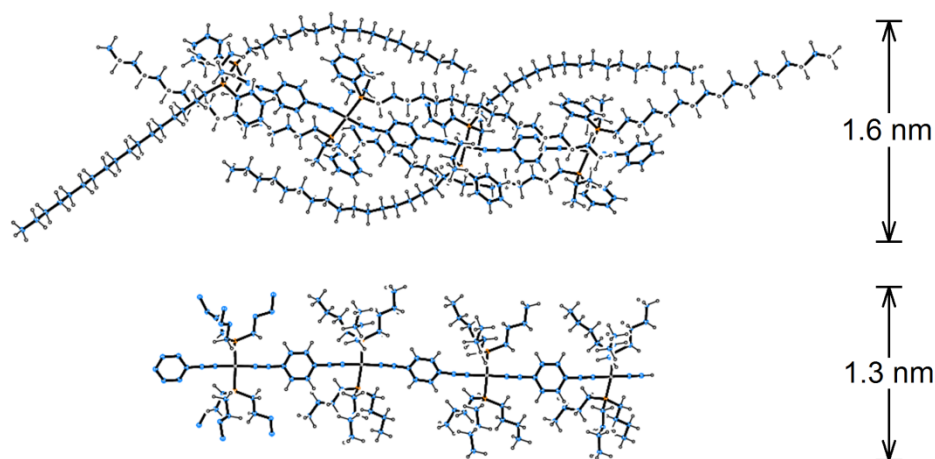


Figure V.3. Vue de coté d'un fragment de l'oligomère après la minimisation de l'énergie (Haut). Fragment de l'oligomère 11 placé ici pour comparaison (Bas).

Ces modélisations informatiques (PCModel, c 7,0, Serena Software) combinées aux précédentes données rayons X montrent que la rotation de Pt-C est facile et que cette rotation conduit à différents rotamères (et à la combinaison de rotamères le long de la chaîne

oligomère) rendant l'environnement local de chaque aromatique différent. Par conséquent, l'environnement étant différent, la transmission de l'information chirale à partir de la phosphine sur le π -système des unités aromatiques n'est pas homogène. Il en résulte une forte atténuation des signaux de dichroïsme circulaire (comme il sera montré dans la section V.4.2) dans la région spectrale au-dessus de 290 nm. Il sera montré plus loin (section V.4.3) que le rapprochement des chaînes alcanes est hautement probable sur la base des données d'anisotropie.

V.3. Stabilité thermique

Les propriétés thermiques des complexes et des oligomères ont été déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG; Figure V.4). La perte de poids commence à être évidente à partir de 5% soit à 300°C (**9**), 160°C ((*R*)- et (*S*)-**10**), 350°C (**11**), 370°C ((*R*)- et (*S*)-**12**), 320°C ((*S*)-**13**) et 150°C (**14**).

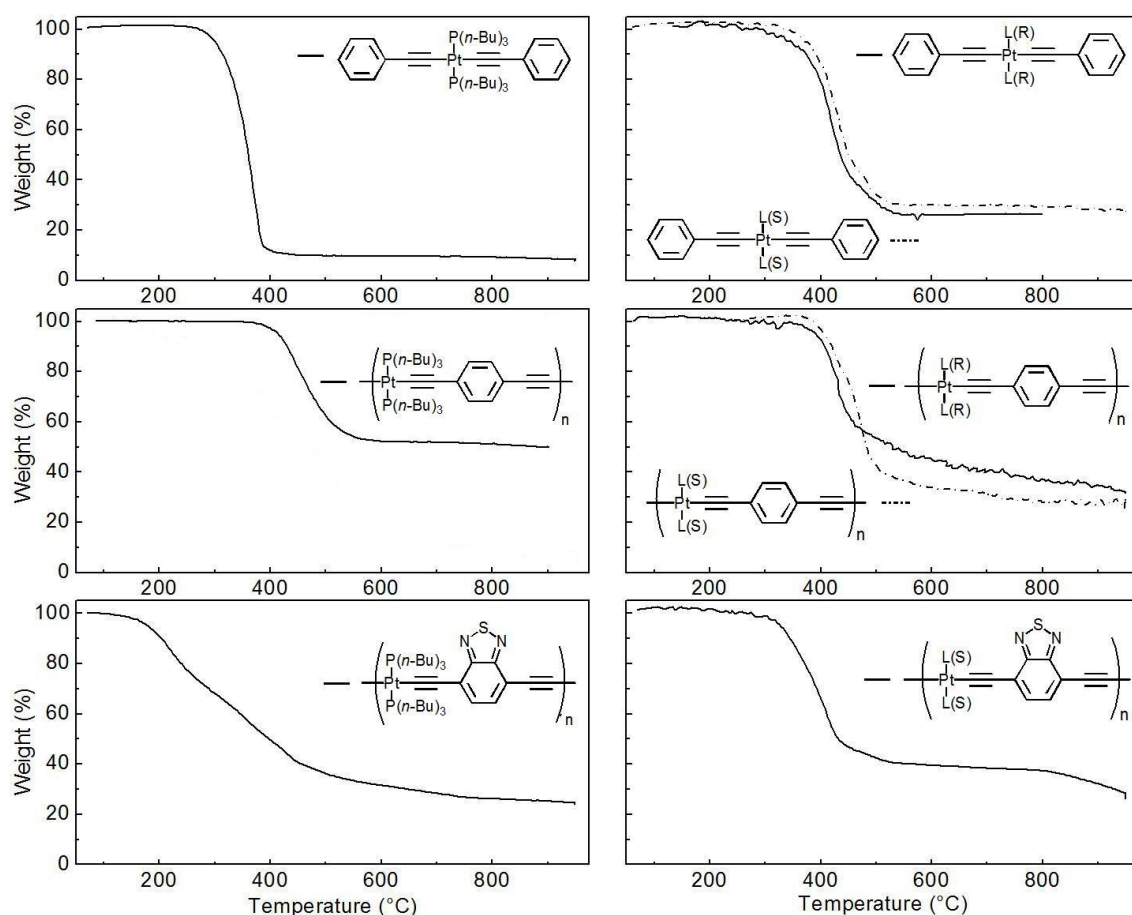


Figure V.4. Traces ATG des composés **9** à **14** (10°C/min; N₂: 50mL/min).

La 1^{ère} dérivée des traces ATG présente des maxima correspondant aux points d'inflexion et confirme la même tendance (les données sont placées dans l'annexe).

L'information principale est qu'il y a un gain de stabilité thermique lors de l'utilisation du ligand $((C_{17}H_{35})(i\text{-Pr})(Ph))P$ à la place du ligand PBu_3 , un gain encore plus important pour les oligomères.

V.4. Propriétés photophysiques

Comme nous l'avons dit précédemment, l'étude d'espèces oligomériques a plusieurs avantages et notamment de maintenir la quantité relative des unités terminales/unités centrales afin de corrélérer au mieux le transfert d'énergie de l'état excité triplet au phénomène de transferts d'unités terminales* à unités centrales. Aussi les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation ont été mesurés ainsi que les durées de vie et les rendements quantiques. La chiralité a aussi été mise en évidence par dichroïsme circulaire. De plus, une analyse de la dynamique moléculaire peut être établie à partir des mesures du degré d'anisotropie réalisées. Un autre intérêt majeur est l'utilisation de métaux de transition dont les orbitales d ont un rôle important en ce qui concerne les propriétés spectroscopiques. Pour cette raison, on utilise souvent des modèles limités à ces orbitales, comme par exemple la théorie du champ des ligands²⁴. Pour un complexe de structure plan-carré seules les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont dégénérées. Les composés à base de platine(II) ont une configuration électronique d^8 . L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dans un complexe plan-carré est de plus haute énergie que les autres orbitales d du métal. Les électrons dans l'orbitale dz^2 sont essentiellement non-liants.

Dans le cas du *trans*-bis(éthynylphényl)bis(tri-*n*-butylphosphine)platine(II), composé modèle de référence pour de nombreuses études, ce sont les orbitales p du phosphore (hybridé sp^3) et du carbone (hybridé sp) qui vont pouvoir interagir avec les orbitales d du platine pour former le complexe carré plan. Chaque ligand va alors apporter 2 électrons au platine.

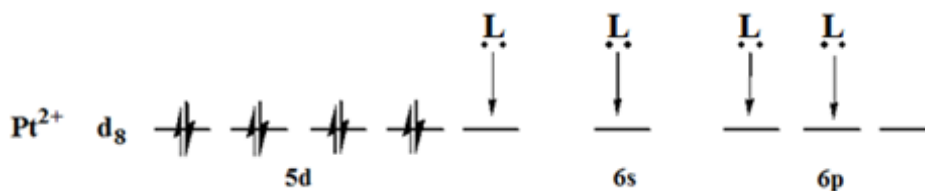


Figure V.5. Hybridation dsp^2 du platine dans le *trans*-bis(éthynylphényl)bis(tri-*n*-butylphosphine)platine(II).

Les transferts d'électrons et d'énergie au sein de ce type de complexe sont dus aux orbitales π des ligands qui, en étant entièrement conjugués avec les orbitales d_{xy} du sous-réseau métallique, créent des conditions structurales et électroniques favorables à la migration rapide électron/trou ou d'énergie. Cela est nécessaire pour une recombinaison efficace

²⁴ Housecroft, C.; Sharpe, A, *Inorganic Chemistry*. Ed Pearson: **2005**.

électrons-trou et la régénération de l'état fondamental par luminescence, indépendamment de la multiplicité de spin.²⁵

V.4.1. Spectres et données photophysiques

Les spectres d'absorption de (*R*)-**10**, (*R*)-**12**, **13** et **14** sont présentés dans la Figure V.6 et la Figure V.7 (traces en noir) comme des exemples représentatifs (les autres sont placés dans l'annexe). Les données sont résumées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3. Maximum d'absorption et coefficient d'extinction molaire des composés mesurés dans du 2-MeTHF à 298 K.

Composé	λ_{max} (nm) (ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹))
9	264 (28200), 282 (25300), 316 (21500), 338 (18800)
(<i>R</i>)- 10	264 (28000), 286 (21600), 330 (25600), 337 (26800)
(<i>S</i>)- 10	264 (30500), 286 (23800), 330 (26500), 337 (27800)
11	272 (3190), 301 (3800), 363 (8800)
(<i>R</i>)- 12	268 (12900), 298 (12400), 362 (22400), 386 (28600)
(<i>S</i>)- 12	271 (13300), 302 (12200), 362 (22700), 386 (28400)
(<i>S</i>)- 13	315 (8000), 322 (8000), 329 (8000), 346 (10000), 486 (9400), 515 (11200)
14	261 (13400), 320 (11200), 329 (12300), 340 (16600), 519 (15700)

La nature des transitions électroniques pour les matériaux contenant ArC≡C-PtL₂-C≡CAr (L = phosphine) a déjà été établi par le passé à la fois expérimentalement et par calculs DFT comme étant principalement $\pi\pi^*$ mixte avec un transfert de charge métal-ligand (MLCT) mélangé avec un transfert de charge ligand-métal (LMCT)²⁶.

²⁵ Emmert, L.; Choi, W.; Marshall, J.; Yang, J.; Meyer, L.; Brozik, J. *J. Phys. Chem.*, **2003**, *107*, 11340-11346.

²⁶ (a) Masai, H.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, *44*, 2226-2230. (b) Cooper, T. M.; Blaudeau, J.-P.; Hall, B. C.; Rogers, J. E.; McLean, D. G.; Liu, Y.; Toscano, J. P. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*, 239-244. (c) Pan, Q.-J.; Fu, H.-G.; Yu, H.-T.; Zhang, H.-X. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3306-3314. (d) Minaev, B.; Jansson, E.; Lindgren, M. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 094306/1-094306/11. (e) Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; McLean, D. G.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13370-13378. (f) Glusac, K.; Köse, M. E.; Jiang, H.; Schanze, K. S. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 929-940. (g) Batista, E. R.; Martin, R. L. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9856-9859. (h) Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; McLean, D. G.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; Fleitz, P. A. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4369-4375.

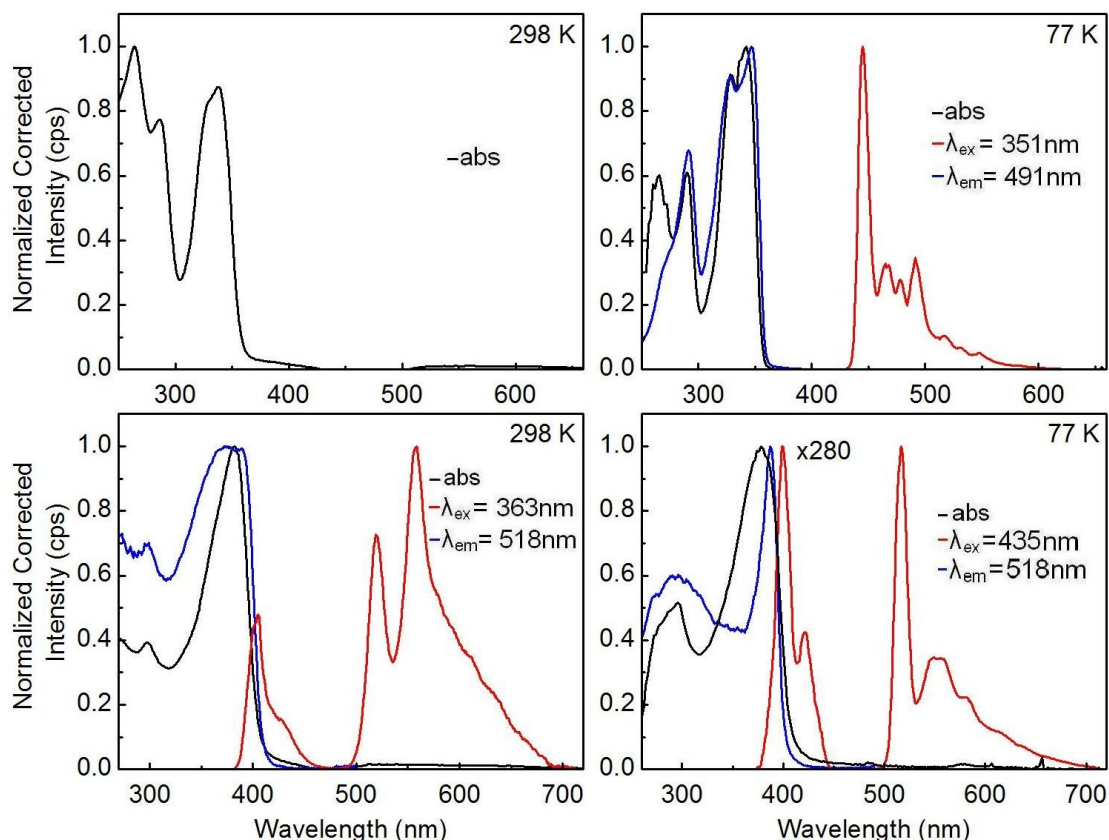


Figure V.6. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de (R)-10 (haut) et (R)-12 (bas).

Pour les matériaux contenant des unités bis-4,7-éthynyl-2,1,3-benzothiadiazole flanquées d'aromatiques identiques des deux côtés, la littérature indique que le transfert de charge du système π des deux côtés, ce qui inclut le résidu de bis-4,7-éthynyl-2,1,3-benzothiadiazole à la sous unité centrale benzothiadiazole.²⁷ Il n'y a pas d'étude théorique des complexes organométalliques contenant des fragments de bis-4,7-éthynyl-2,1,3-benzothiadiazole, mais il est raisonnable de croire que le même scénario devrait se produire lorsque les états excités de transfert de charge (plus précisément MLCT) sont les états de plus basse énergie dans ces matériaux.

²⁷ (a) Yang, Z.-D.; Feng, J.-K.; Ren, A.-M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2008**, 848, 24-33. (b) Zhang, H.; Wan, X.; Xue, X.; Li, Y.; Yu, A.; Chen, Y. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2010, 1681-1687.

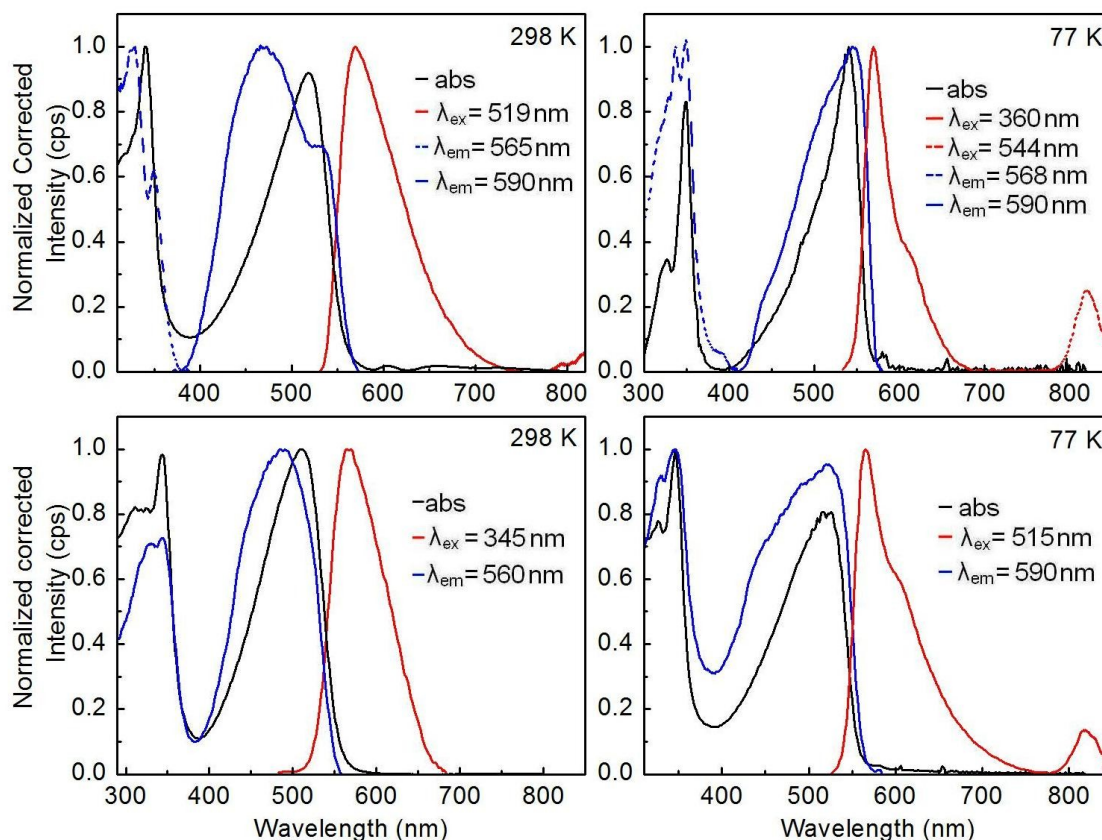


Figure V.7. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de **14** (haut) et *(S)*-**13** (bas). Le signal à 820 nm est dû à une phosphorescence.

Les spectres d'émission et d'excitation de *(R)*-**10**, *(R)*-**12**, **13** et **14** (donnés à titre d'exemples représentatifs) enregistrés à 298 et 77 K sont présentés dans la Figure V.6 et dans la Figure V.7 (les autres sont placés dans l'annexe). Les bandes de fluorescence et la phosphorescence sont les mêmes que celles précédemment rapportées pour les composés achiraux **11** et **14** et pour les complexes "modèles"^{28,24}. La similitude dans la position des pics, dans les formes de bandes et de l'activité (présence ou non de la fluorescence et la phosphorescence) suggèrent fortement que la nature de l'état singulet (S_1) et triplet (T_1) émissifs sont les mêmes pour les matériaux chiraux et achiraux. La faible variation de la position des pics dans les matériaux contenant PBu_3 et ceux contenant $\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr})$ s'explique par la différence de l'effet inductif des chaînes alcanes. Les bandes électroniques de ce dernier type sont toutes décalées vers le rouge par rapport au premier type suggérant que l'unité de $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr}))_2$ est plus riche en électrons que de $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_2$.

²⁸ (a) Kohler, A.; Wilson, J. S.; Friend, R. H.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S.; Gerhard, A.; Bassler, H. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 9457-9463. (b) Koehler, A.; Beljonne, D. *Adv. Funct. Mat.*, **2004**, *14*, 11-18.

Tableau V.4 : Temps de vie de fluorescence et de phosphorescence dans du 2-MeTHF.^a

Composé	298 K τ_F (ns)	298 K τ_P (ns)	77 K τ_F (ns)	77 K τ_P (μ s)
9	–	–	–	31.7±2.4 (443)
<i>(R)</i> - 10	–	–	–	33.2±0.2 (445)
<i>(S)</i> - 10	–	–	–	34.2±0.7 (445)
11	< 0.10 (400) ^b	0.75±0.03 (515)	0.20±0.04 (440)	53.0±0.4 (515)
<i>(R)</i> - 12	0.27±0.03 (400)	26.9±1.5 (555)	0.31±0.03 (440)	45.6±2.6 (515)
<i>(S)</i> - 12	0.16±0.02 (400)	22.1±1.5 (555)	0.35±0.09 (440)	48.1±0.1 (518)
<i>(S)</i> - 13	1.22 ± 0.21 (560)	–	0.45±0.05 (570)	–
14	1.26 ± 0.30 (560)	–	0.38±0.06 (570)	–

a) Les valeurs entre parenthèses sont les positions des émissions où la mesure a été réalisée. Les temps de vie de phosphorescence à 800 nm pour *(S)*-**13** et **14** ne peuvent pas être mesurés b) Proche de la limite de détection.

Dans ces cas, la diminution de la durée de vie de phosphorescence des groupes terminaux vs leurs composés modèles implique la présence des transferts d'énergie triplet terminal* → centrales. Les valeurs des vitesses de transfert d'énergie, $k_{ET}(T_1)$, sont extraites de $k_{ET}(T_1) = (1/\tau_e) - (1/\tau_e^0)$ où τ_e et τ_e^0 sont les durées de vie d'émission du donneur, ici le groupe terminal $-C\equiv C-PtL_2Cl$ (comme le pic 0-0 est prévu à 435 nm), respectivement en présence et en l'absence de l'accepteur, ici les unités centrales (comme le pic 0-0 est à 443 nm, 77 K). Les valeurs de $k_{ET}(T_1)$ vont de $0,1 \times 10^5$ à $3,3 \times 10^5$ s⁻¹ pour les oligomères de structures apparentées. À partir de ces comparaisons, il semble évident qu'un transfert d'énergie triplet unité terminal* → unité centrale a bien lieu, sans doute avec des taux supérieurs à $3,3 \times 10^5$ s⁻¹, preuve que l'émission du donneur est encore détectable. Les états excités triplet du donneur ont été dépeuplés partiellement en raison de la vitesse modeste : 10⁵ s⁻¹.

Il est intéressant de constater que malgré les preuves évidentes de l'importance de la part des unités terminales $C\equiv C-PtL_2Cl$ (L = PBu₃) présentent (selon les spectres RMN ³¹P), la phosphorescence décalée vers le bleu correspondante n'a pas été observée. Le signal attendu est à $\lambda_{em}(0-0) = 435$ nm comme précédemment rapporté pour $Ph\equiv C-Pt(PBu_3)_2Cl$.²⁹ En outre, les décroissances de phosphorescence apparaissent comme une exponentielle simple dans tous les cas, excluant ainsi la possibilité d'avoir une émission perturbée par de la phosphorescence plus intense issue des unités centrales (i.e $PtL_2-C\equiv CC_6H_4C\equiv C-PtL_2$). Récemment, la preuve des émissions provenant des deux unités terminale et centrale a été

²⁹ Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; McLean, D. G.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; Fleitz, P. A. *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 4369-4375.

produite pour des oligomères contenant les ponts $-C\equiv C-PtL_2-C\equiv C-$ ($L = P Bu_3$) où $C\equiv C-Pt_2(dppm)_2-C\equiv C$ ³⁰.

Les mesures de rendements quantiques ³¹ ont été effectuées dans du 2-MeTHF à 298 K. Chaque rendement quantique indiqué dans le Tableau V.5 est une moyenne de trois mesures différentes réalisées à partir de trois solutions différentes. Les solutions pour les échantillons et la référence ont été préparées sous atmosphère inerte dans une boîte à gants et ont été ajustés pour obtenir une capacité d'absorption environ 0,06. Chaque valeur d'absorption utilisée dans ce calcul est elle-même une valeur moyenne. Les références utilisées ici sont le 9,10-diphénylanthracène ^{31b} ($\Phi_{298\text{ K}}(2\text{-MeTHF}) = 1.0$), l'anthracène ^{31c} ($\Phi_{298\text{ K}}(\text{MeOH}) = 0.20$) et la H_2TPP ^{31d} ($TPP = \text{tetraphénylporphyrine}$; $\Phi_{298\text{ K}} = 0.033$).

Tableau V.5 : Rendement quantique de fluorescence et de phosphorescence mesuré dans du 2-MeTHF.

Composé	298 K	
	$\Phi_F (x10^{-3})$	$\Phi_P (x10^{-3})$
	$(\lambda_{\text{max}}; \lambda_{\text{exc}}, \text{nm})$	$(\lambda_{\text{max}}, \lambda_{\text{exc}}, \text{nm})$
11	1.34 (388;350)	1.46 (515;350)
<i>(R)</i> - 12	0.26 (404;350)	0.67 (559;350)
<i>(S)</i> - 12	0.25 (403;350)	0.67 (556;350)
<i>(S)</i> - 13	42.4 (567;350)	0.83 (821;485)
14	6.82 (569;350)	1.20 (819;485)

V.4.2.Dichroïsme circulaire

Les réponses chirales optiques des complexes et des oligomères ont été étudiées via des mesures de dichroïsme circulaire (Figure V.8).

Les énantiomères *(R)*-**7** et *(S)*-**7** ont été confrontés au complexe achiral **8**. Clairement des réponses négatives et positives sont observées entre 200 et 330 nm avec la plus forte intensité à environ 220 nm. Les spectres des deux énantiomères sont l'image miroir de l'autre. Le complexe achiral **8** donne la valeur de référence prévue à zéro. De même, les spectres CD de *(R)*-**10** et *(S)*-**10** montrent des réponses positives et négatives dans la fenêtre de 200-360 nm où les bandes d'absorption sont situées, mais les signaux sont atténués par rapport à ceux

³⁰ (a) Clement, S.; Goudreault, T.; Bellows, D.; Fortin, D.; Guyard, L.; Knorr, M.; Harvey, P. D. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8640-8642. (b) Soliman, A. M.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E.; Harvey, P. D. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6271- 6273.

³¹ (a) Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991-1024. (b) Gagnon, K.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Abd-El-Aziz, A. S.; Harvey, P. D. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, **2009**, 19, 28-34. (c) Hu, Y.; Geissinger, P.; Woehl, J. C. *J. Lumin.*, **2011**, 131, 477-481 (d) Gros, C. P.; Brisach, F.; Meristoudi, A.; Espinosa, E.; Guillard, R.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 125-35.

de (*R*)-**7** et (*S*)-**7** pour des concentrations similaires. Néanmoins, les environnements chiraux autour du fragment aromatique, ici le benzène, sont ressentis par le système π . Les spectres CD de (*R*)-**12** et (*S*)-**12** s'avèrent encore plus atténués. Dans un cas, le signal entre 280 et 420 nm, où l'absorption a lieu, se perd dans une ligne de base bruyante. Cette situation est plus visible lorsque seule une forte réaction négative est détectée à 225 nm pour polymère (*S*)-**13** (semblable au cas de l'oligomère (*S*)-**7**), et qu'aucun autre signal n'est détecté au-dessus de 280 nm où le signal CD est comparable à celui de l'oligomère achiral **14**. Les modélisations informatiques (Figure V.2) ont mis en évidence que l'environnement de chiralité du ligand n'est pas entièrement transmis de l'unité métallique à l'aromatique.

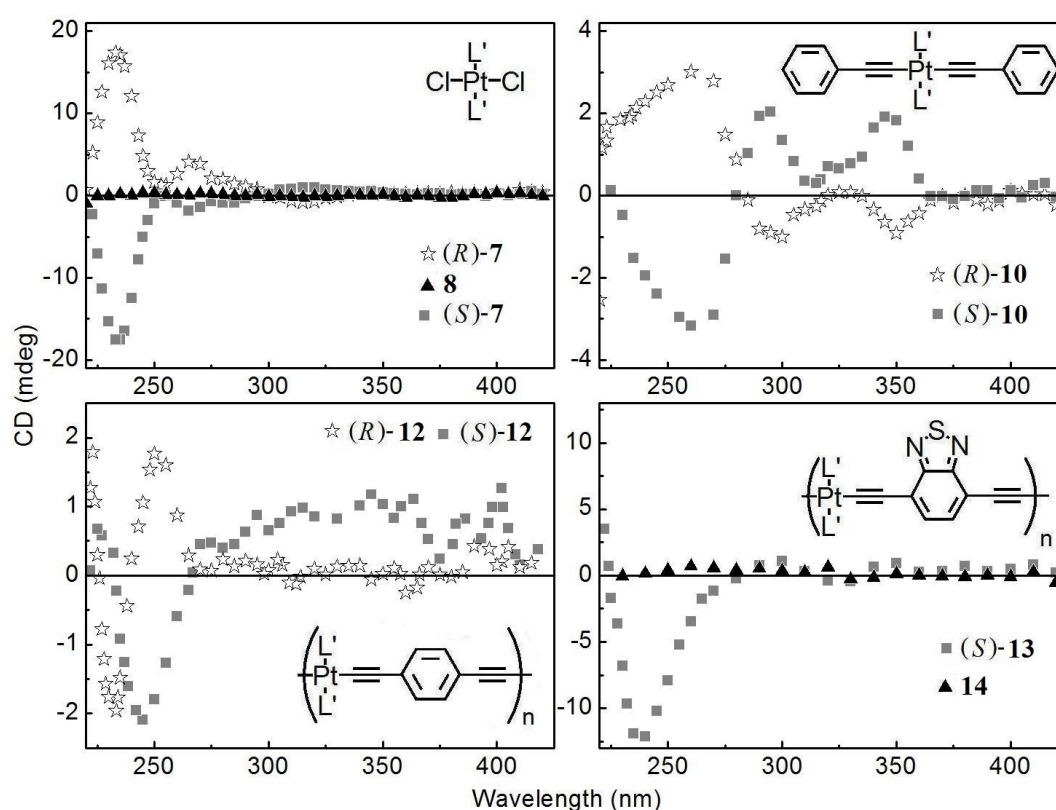


Figure V.8. Spectres de dichroïsme circulaire de (*R*)-**7**, (*S*)-**7**, **8**, (*R*)-**10**, (*S*)-**10**, (*R*)-**12**, (*S*)-**12**, (*S*)-**13** et **14** (dans CH_2Cl_2 , à 298 K).

V.4.3. Anisotropie

Contrairement aux complexes modèles, les cinq oligomères étudiés présentent une fluorescence à 298 K. Ceci permet la mesure du degré d'anisotropie (r_0),³² c'est-à-dire la mesure de la dépendance du phénomène par rapport à la direction, qui doit être un facteur important pour ces molécules rigides en forme de bâtonnets. Ce procédé permet d'estimer le changement du déplacement angulaire (β) formé par le moment de transition à partir du

³² Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd Ed., Springer, New York, **2004**, Chap. 10.

moment où la molécule absorbe la lumière et celui où elle émet. Ces deux paramètres sont liés par $r_0 = (2/5)((3\cos^2\beta-1)/2)$. Pour exemples, lorsque $\beta = 0, 45, 54,7$ et 90° , on a respectivement $r_0 = 0,40, 0,10, 0,00$ et $-0,20$.

Avant d'examiner les résultats plus en détails, il est nécessaire d'apporter quelques précisions. Tout d'abord, il existe deux degrés de liberté de déplacement angulaire (β) comme illustré sur la Figure V.9. Selon les dimensions moléculaires des modélisations (Figure V.2 et V.3), une rotation autour de l'axe longitudinal (squelette de l'oligomère) devrait être plus facile que celle de l'axe court. Cependant, en raison de la dimension relative déduite par GPC et SAXS, la rotation autour de l'axe court devrait également être efficace, bien que plus lente.

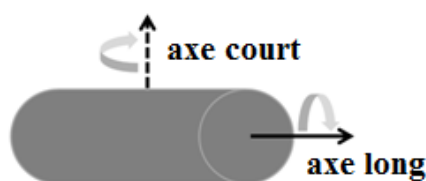


Figure V.9. Deux degrés possibles de déplacement angulaire dans des molécules rigides en forme de bâtonnets.

De plus, le complexe $\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C-PtL}_2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{L} = \text{PBu}_3$; groupe ponctuel D_{2h}) avec les coordonnées x comme axe long, y comme axe P-Pt-P et z comme axe perpendiculaire au plan PtP_2C_2 , a déjà été étudiée il y a environ 12 ans³³. Les états excités de plus basse énergie sont $^1,^3\text{B}_{3u}$ ($^1\text{A}_g$ est l'état fondamental) et la transition $\text{S}_0\text{-S}_1$ est autorisée et polarisée le long de l'axe x . Cela signifie que pour les longs oligomères, la même caractéristique de polarisation fonctionne (c'est à dire le long de l'axe longitudinal, Figure V.9). Par cette simple comparaison, la rotation autour de l'axe long ne devrait pas influencer β , contrairement à la rotation autour de l'axe court qui devrait l'influencer.

Les oligomères **11**, (*R*)-**12** et (*S*)-**12** montrent des durées de vie de fluorescence < 300 ps (Tableau V.4). A une échelle de temps si courte, la molécule ne possède pas beaucoup de temps pour avoir une valeur β significative (i.e $\beta \sim 0$, $r_0 \sim 0,40$). Expérimentalement, cette valeur attendue de $\sim 0,40$ à l'intensité maximale de la fluorescence à ~ 400 nm, est en effet observée (Figure V.10). A l'inverse, la valeur r_0 est radicalement différente pour la phosphorescence, qui présente une durée de vie beaucoup plus longue (> 700 ns). Un changement dans r_0 est évidemment prévu et des valeurs approchant 0 (dans le sens où $\beta \sim 54,7^\circ$ (angle magique)) sont attendus (i.e les tiges rigides ont eu le temps de tourner avant l'émission).

³³ Emmert, L.A.; Choi, W.; Marshall, J. A.; Yang, J.; Meyer, L. A.; Brozik, J. A. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 11340-11346.

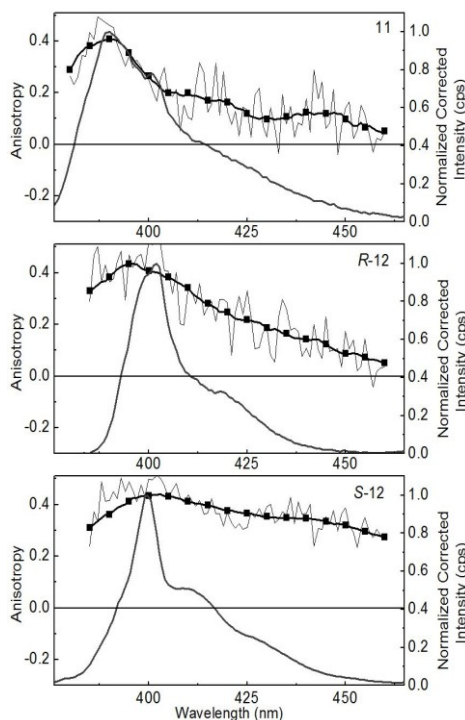


Figure V.10. Mesure du degré d'anisotropie (r_0) pour **11**, (*R*)-**12** et (*S*)-**12** dans du 2-MeTHF à 298 K: $r_0 = ((I_{\parallel}/I_{\perp})-1)/((I_{\parallel}/I_{\perp})+2)$ avec $(I_{\parallel}/I_{\perp}) = (I_{VV}I_{HH})/(I_{VH}I_{HV})$ avec I_{VV} étant l'intensité d'émission mesurée en utilisant les polarisateurs en position vertical à l'excitation et à l'émission. La notation H signifiant horizontalement.³²

Pour les oligomères (*S*)-**13** et **14**, les durées de vie de fluorescence sont ~ 4 fois plus longues laissant suffisamment de temps pour une réorganisation des orientations des oligomères en solution. Les valeurs minimales r_0 (au maximum d'intensité) sont -0,20 et -0,15 pour (*S*)-**13** et **14**, respectivement (Figure V.11) pour des valeurs de $\beta \sim 90^\circ$ (maximum possible) et $\sim 80^\circ$, respectivement. Ce résultat se corrèle bien avec les données GPC et SAXS (Tableau V.2), ce qui implique que l'oligomère court (ici (*S*)-**13**) devrait tourner plus facilement (et donc changer son orientation relative) que l'oligomère plus long (ici **14**). Cependant, la similitude dans les valeurs β et r_0 indique que les deux doivent avoir un mouvement de réorganisation similaire dominant en solution. La réorientation doit se faire par la rotation le long de l'axe x avec une conformation polymère ressemblant à celle représentée sur la Figure V.3.

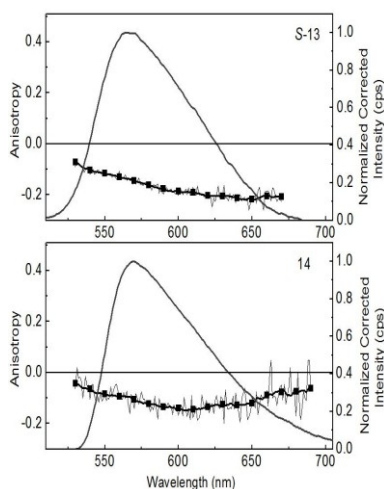


Figure V.11. Mesure du degré d'anisotropie (r_0) pour (S)-13 et 14 dans du 2-MeTHF à 298 K: $r_0 = ((I_{\parallel}/I_{\perp}) - 1)/((I_{\parallel}/I_{\perp}) + 2)$ avec $(I_{\parallel}/I_{\perp}) = (I_{VV}I_{HH})/(I_{VH}I_{HV})$ avec I_{VV} étant l'intensité d'émission mesurée en utilisant les polarisateurs en position vertical à l'excitation et à l'émission. La notation H signifiant horizontalement et V verticalement.

V.5. Conclusion

Issue de la technologie de l'éphédrine, trois espèces chirales, trois oligomères contenant l'unité (R)- ou (S)-*trans*-Pt(P(C₁₇H₃₅)(Ph)(*i*-Pr)₃)₂ ont été préparés en utilisant le bis-1,4-éthynylbenzene et le bis-4,7-éthynyl-2,1,3-benzothiadiazole comme pont entre deux unités de platine. Au meilleur de notre connaissance, ces nouveaux matériaux sont les premiers polymères *P*-chirogenic conjugués (sous forme d'oligomères). Ils ont été comparés aux analogues achiraux contenant le fragment *trans*-Pt(P(PBu)₃)₂ et plusieurs différences ont été notées. Tout d'abord, les matériaux contenant P(C₁₇H₃₅)(Ph)(*i*-Pr)₃ sont plus stables thermiquement que ceux contenant le ligand PBu₃. Deuxièmement, probablement du fait de l'effet inductif, les oligomères contenant du *trans*-Pt(P(C₁₇H₃₅)(Ph)(*i*-Pr))₂ ont une absorption et des bandes d'émission qui sont plus décalées vers le rouge que ceux portant le *trans*-Pt(PBu)₃)₂. Troisièmement, la transmission à travers l'espace de l'environnement chiral aux systèmes π des ponts aromatiques est atténuée dans les oligomères, vraisemblablement en raison de l'environnement irrégulier d'une unité à l'autre de la chaîne sur la base de la modélisation informatique. Quatrièmement, la présence de la longue chaîne sur les atomes de phosphore ne modifie pas beaucoup les paramètres photophysiques, notamment les durées de vie d'émission. Cela signifie que la longue chaîne doit être placée loin du luminophore, qui est situé au milieu du squelette de l'oligomère. Finalement, la nature oligomérique des matériaux permet aisément de démontrer qu'un transfert rapide d'énergie triplet terminal* $\rightarrow$ central a lieu. La comparaison avec les valeurs de k_{ET} pour des systèmes structurellement apparentées indique que les taux doivent être plus rapides que $3,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Ces observations et conclusions sur la relation structure-propriété sont clairement utiles pour la conception future de matériaux photoniques portant des groupements chiraux.

V.6. Experimental section

All reactions were carried out under Ar(g) atmosphere in dried glassware with magnetic stirring. Solvents were dried prior use. Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled from sodium/benzophenone and stored under Ar(g). Dichloromethane (CH₂Cl₂) was distilled from CaH₂. Hexane and propan-2-ol for HPLC were of chromatographic grade and used without further purification. Isopropylolithium (0.7 M in pentane), methyllithium (1.6 M in Et₂O), *n*-butyllithium (2.5 M in hexane), 1-bromo-hexadecane (C₁₆H₃₃Br), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), BH₃.SMe₂, tributylphosphine, K₂[PtCl₄], [PdCl(η³-C₃H₅)]₂, trimethylsilylacetylene (C₅H₁₀Si), phenylacetylene and copper iodide (CuI) were purchased from commercial source and used as received. (+) and (-)-ephedrine were purchased from commercial source and dried by azeotropic shift of toluene on rotary evaporator. The toluene/HCl solution was obtained by bubbling HCl gas, and the resulting solution was titrated before use. 4,7-bis(ethynyl)-2,1,3-benzothiadiazole was prepared according to the literature³⁴. Reactions were monitored by thin-layer chromatography (TLC) using 0.25-mm precoated silica gel plates. Visualization was accomplished with UV light and/or appropriate staining reagents. Flash chromatography was performed with the indicated solvents using silica gel 60 (particle size 35-70 μm) or aluminium oxide 90 standardised. The (2*R*, 4*S*, 5*R*)-(+)-3,4-dimethyl-2,5-diphenyl-1,3,2-oxazaphospholidine-2-borane **2** and its enantiomer (2*S*, 4*R*, 5*S*)-(-)-**2** was prepared from appropriate (-) or (+)-ephedrine, as previously described.¹⁷ The (*Rp*)-(+)-*N*-methyl-*N*-[(1*S*,2*R*)(1-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-2-propyl)]amino-*i*-propyl-phenylphosphine borane **3**, (*R*)-(-)- and (*S*)-(-)-methylphenyl-*i*-propylphosphine borane **4**, were prepared from the (-)- or (+)-ephedrine **1**, respectively, according to the published procedure.^{17a} The complexes *trans*-dichlorobis(tris-*n*-butylphosphine)platinum(II) **8**,³⁵ and *trans*-bis(4-ethynylbenzene)bis(tris-*n*-butylphosphine)-platinum(II) **9**,^{36,37} (+)-di-μ-chloro-bis{2[1-(dimethylamino)ethyl]phenyl-C,N}dipalladium,³⁸

³⁴ Da Silveira, Neto B. A.; Sant'Ana Lopes, A.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10975-10982

³⁵ Kauffman, G. B. *Teter, L. A. Inorg. Synth.*, **1963**, *7*, 245-249

³⁶ Rogers, J. E.; Cooper, T. M.; Fleitz, P. A.; Glass, D. J.; McLean, D. G. *J. Phys. Chem.*, **2002**, *106*, 10108-10115.

³⁷ Ramakrishna, G.; Goodson III, T.; Rogers-Haley, J. E.; Cooper, T. M.; McLean, D. G.; Urbas, A. *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 1060-1066.

and polymers poly(*trans*-(1,4-diethynylbenzene)bis(tris-*n*-butylphosphine)-platinum(II)) **11**,^{39, 40} and poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)-bis(tri-*n*-butylphosphine)-platinum(II)] **14**,⁴¹ were prepared according to reported procedures.

• *trans*-Dichloro-bis((*R*)-heptadecylphenyl-*i*-propylphosphine)platinum (II) **7-trans**.

Yield 60%. Bright yellow solid; mp = 213-215°C. $[\alpha]_D^{25} = -15.8$ (c = 1.0, CHCl₃) (derived from (-)-ephedrine). $R_f = 0.80$ (hexane / diethyl ether 9/1). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.65 (m, 4H, CH_{arom}), 7.34 (m, 6H, CH_{arom}), 2.76 (m, 2H, CH, *i*-Pr), 2.15 (m, 4H, CH₂), 1.72 (m, 4H, CH₂), 1.39 (m, 6H, CH₂), 1.18 (br.s, 62H, CH₃ and C₁₇H₃₅), 0.81 (t, 6H, *J* = 6.0 Hz, CH₃, C₁₇H₃₅). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 133.6 (t, *J* = 4.0 Hz, CH_{arom}), 130.1 (s, CH_{arom}), 127.6 (t, *J* = 4.9 Hz, CH_{arom}), 31.9 (s, CH₂), 31.4 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₂), 30.9 (s, CH), 29.7 (br.s, CH₂), 29.6 (s, CH₂), 29.5 (s, CH₂), 29.3 (s, CH₂), 29.2 (s, CH₂), 24.5 (s, CH₂), 22.7 (s, CH₂), 22.0 (t, *J* = 17.3 Hz, CH), 21.0 (t, *J* = 15.8 Hz, CH₂), 18.3 (s, CH₂), 17.4 (s, CH₃), 14.1 (s, CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz): δ 20.0 (s, *J*_{Pt-P} = 2502 Hz). ESI-MS: *m/z* (%) = 1068.6 (100) [M + Na]⁺.

• Poly(*trans*-dichlorobis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II)) **8**.³⁵

For comparison purposes, the characterization data are as follow: Yield 68%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.85 (m, 12H), 1.57 (m, 12H), 1.44 (m, 12H), 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, 18H). ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 5.52 (s). *m/z* (EI): 670 (M⁺).

V.6.1. Synthesis of the *trans*-bis(ethynylphenyl)bis(phosphine)platinum(II) complexes

Typical procedure. After three cycles of vacuum/argon in a round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer, a dichloromethane/diisopropylamine (1:1) mixture (20ml) was added by syringe to CuI, *trans*-PtCl₂L₂ and an excess of phenylacetylene. After stirring for 8h at room temperature under argon, the solvent was removed and the residue was purified by column chromatography on silica. The final product is yellow, which tends to crystallize. A dichloromethane-hexane mixture of 3:7 and 1:4 was used as eluent solution for the chiral complex and the achiral complex, respectively.

³⁸ (a) Tani, K.; Brown, L. D.; Ahmed, J.; Ibers, J. A.; Yokota, M.; Nakamura, A.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7876-7886. (b) Ollis, W. D.; Rey, M.; Sutherland, I. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1983**, 1009-1027. (c) Dunina, V. V.; Kuz'mina, L. G.; Kazakova, M. Y.; Grishin, Y. K.; Veits, Y. A.; Kazakova, E. I. *Tetrahedron Asymmetry*, **1997**, *8*, 2537-2545.

³⁹ Zhao, X.; Cardolaccia, T.; Farley, R. T.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2619-2627.

⁴⁰ Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; McLean, D. G.; Rogers, J. E.; Slagle, J. E.; Fleitz, P. A. *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 4369-4375.

⁴¹ (a) Kohler, A.; Wilson, J. S.; Friend, R. H.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S.; Gerhard, A.; Bassler, H. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 9457-9463. (b) Koehler, A.; Beljonne, D. *Adv. Funct. Mat.*, **2004**, *14*, 11-18.

• *trans*-Bis(1,4-ethynylbenzene)bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II) **9**.^{36,37}

Yield = 60 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.26 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 4H), 7.22–7.17 (m, 4H), 7.13–7.07 (m, 2H), 2.20–2.07 (m, 12H), 1.66–1.56 (m, 12H), 1.44 (dq, *J* = 14.5, 7.3 Hz, 12H), 0.92 (t, *J* = 7.3 Hz, 18H). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 4.08 (*J*_{P-Pt} = 2357 Hz). IR: ν_(C≡C) = 2101 cm⁻¹. m/z (EI) 801. Anal. Calcd. for PtC₄₀H₆₄P₂: C 59.91, H 8.64; Found: C 60.28, H 8.60.

• *trans*-Bis(ethynylphenyl)bis(((*R*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)-platinum(II) (*R*)-**10**.

Yield = 94%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95–7.80 (m, 4H), 7.41 (dd, *J* = 3.7, 1.9 Hz, 6H), 7.10–6.96 (m, 6H), 6.79 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 4H), 3.01–2.92 (m, 2H), 2.60–2.40 (m, 4H), 1.84–1.67 (m, 4H), 1.45–1.37 (m, 4H), 1.36–1.20 (m, 52H), 1.20–1.14 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 22.8 (*J*_{P-Pt} = 2521 Hz). IR: ν_(C≡C) = 2105 cm⁻¹.

• *trans*-Bis(ethynylphenyl)-bis((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)-platinum(II) (*S*)-**10**.

Yield = 85%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95–7.82 (m, 4H), 7.50–7.34 (m, 6H), 7.04 (tdd, *J* = 8.5, 5.2, 3.6 Hz, 6H), 6.89–6.71 (m, 4H), 2.97 (ddd, *J* = 10.1, 6.8, 3.1 Hz, 2H), 2.60–2.39 (m, 4H), 1.88–1.69 (m, 4H), 1.45–1.37 (m, 4H), 1.36–1.20 (m, 52H), 1.20–1.14 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 21.8 (*J*_{P-Pt} = 2521 Hz). IR: ν_(C≡C) = 2104 cm⁻¹. Mass spec. (MALDI TOF) calcd for PtC₆₈H₁₀₄P₂: 1177.72; Found: 1177.73. Anal. Calcd. for PtC₆₈H₁₀₄P₂: C 69.30, H 8.89; Found: C 69.33, H 9.19.

V.6.2. Synthesis of the oligomers

Typical procedure: A round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer was loaded with *trans*-PtCl₂L₂ and an equivalent amount of 1,4-diethynylaryl and CuI in catalytic amount. After three cycles of vacuum/argon, solvent (dichloromethane/diisopropylamine (1:1) mixture) was added by syringe. After stirring for 8h at room temperature under argon, the reaction mixture was concentrated to a minimum volume and then diluted with cold methanol until a solid precipitate was obtained, which was washed repeatedly with cold methanol and dried under vacuum.

• Poly[*trans*-bis(1,4-ethynylbenzene)bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II)] **11**.

This polymer was synthesized according to literature procedure.³⁷ It was characterized for comparison purposes. Yield = 73 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.09 (br, 4H), 2.07 (br,

12H), 1.55 (br, 12H), 1.43 (br, 12H), 0.91 (br, 18H). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 7.86 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2386 Hz, terminal)⁴⁰, 3.96 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2364 Hz). IR: $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ = 2099 cm^{-1} .

• Poly[*trans*-bis(ethynylphenyl)bis(((*R*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)-platinum(II)] (*R*)-**12**.

Yield = 78 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.94–7.54 (br, 4H), 7.38 (m, 6H), 6.51 (br, 4H), 3.18–2.70 (m, 2H), 2.63–2.20 (m, 4H), 1.77 (br, 4H), 1.42 (br, 4H), 1.29–1.19 (m, 52H), 1.18–0.95 (m, 12H), 0.85 (t, J = 6.7 Hz, 6H). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 20.95 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2403 Hz, terminal), 19.10 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2446 Hz). IR: $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ = 2112 cm^{-1} . Mass spec. (MALDI TOF): > 10 000. GPC (polystyrene standards): M_n = 15700, M_w = 30700, DPI = 1.94.

• Poly[*trans*-bis(ethynylphenyl)bis(((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*S*)-**12**.

Yield = 92 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.83–7.52 (br, 4H), 7.37 (m, 6H), 6.51 (br, 4H), 3.14–2.78 (m, 2H), 2.64–2.25 (m, 4H), 1.82 (br, 4H), 1.41 (br, 4H), 1.25–1.19 (m, 52H), 1.07 (m, 12H), 0.85 (t, J = 6.5 Hz, 6H). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 20.95 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2402 Hz, terminal), 19.10 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2446 Hz). IR: $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ = 2112 cm^{-1} . MS (MALDI TOF): > 10 000. Anal. Calcd. for $\text{PtC}_{62}\text{H}_{98}\text{P}_2$: C 67.67, H 8.98; Found: C 67.70, H 8.79. GPC (polystyrene standards): M_n = 17700, M_w = 30300, DPI = 1.71.

• Poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)bis(((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))-phosphine)platinum(II)] (*S*)-**13**.

Yield = 78 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (s, 2H), 7.84–7.57 (m, 4H), 7.38 (s, 6H), 3.20 (d, J = 60.6 Hz, 2H), 2.86–2.37 (m, 4H), 1.82 (d, J = 45.2 Hz, 4H), 1.47–1.36 (m, 4H), 1.26–1.22 (m, 52H), 1.22–1.19 (br, 12H), 0.89–0.85 (m, 6H). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 24.43 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2491 Hz, terminal), 21.88 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2480 Hz). IR: $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ = 2094 cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{PtC}_{62}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$: C 64.28, H 8.35, N 2.42, S 2.77; Found: C 64.30, H 7.98, N 2.60, S 2.58. GPC (polystyrene standards): M_n = 6050, M_w = 9500, DPI = 1.57.

• Poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)-bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II)] **14**.⁴¹

Yield = 78 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.36–7.28 (m, 2H), 2.31 (br, 12H), 1.66 (br, 12H), 1.47–1.40 (br, 12H), 0.93–0.86 (br, 18H). ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 8.12 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2360 Hz, terminal), 4.29 ($J_{\text{P-Pt}}$ = 2336 Hz). IR: $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$ = 2090 cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{PtC}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$: C 52.23, H 7.22, N 3.58, S 4.10; Found: C 52.20, H 7.19, N 3.30, S 3.88. GPC (polystyrene standards): M_n = 10800, M_w = 12900, DPI = 1.20.

Annexe V

Cette annexe contient les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission de **9**, **11**, (*S*)-**10** et (*S*)-**12**, les traces de 1^{ère} dérivées d'ATG de **9** à **14**, un tableau donnant les positions des pics dans les spectres d'émission et d'excitation, un tableau donnant les données spectroscopiques de dichroïsme circulaire et les spectres RMN.

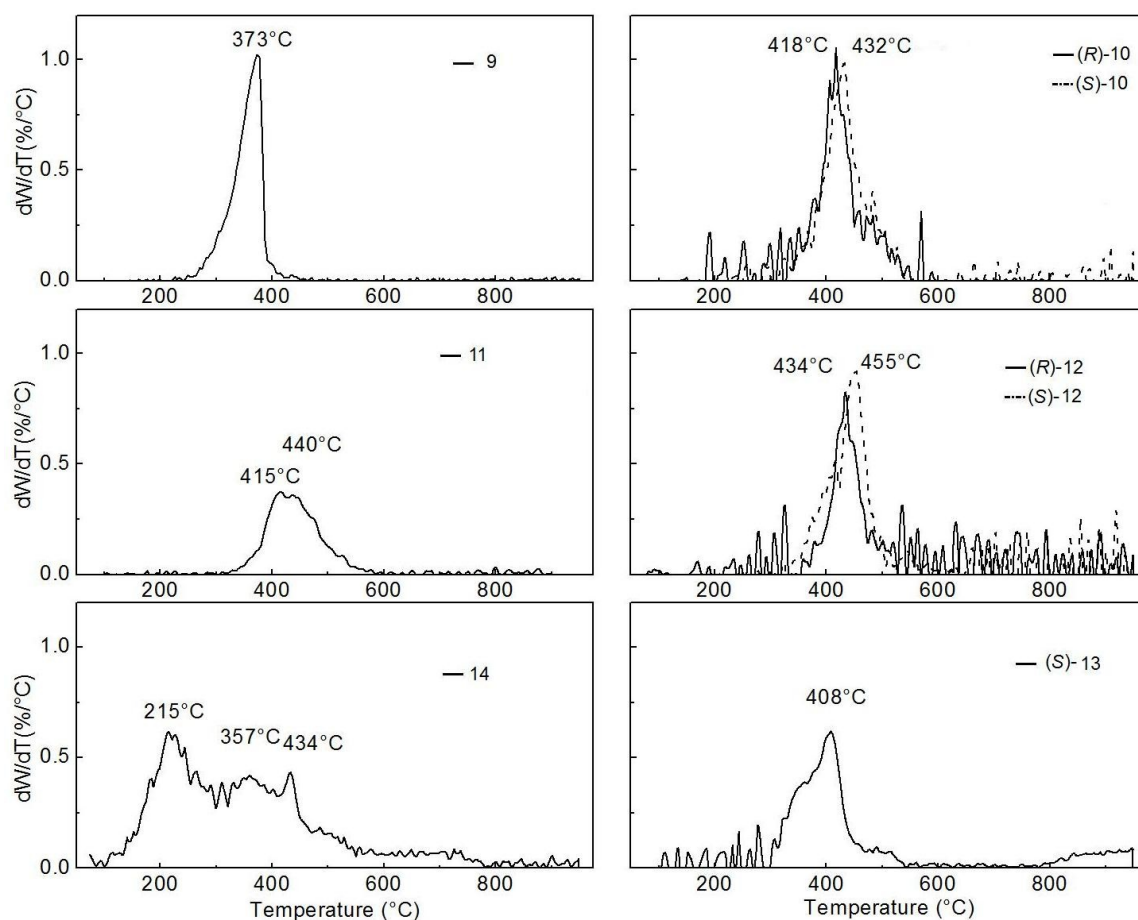


Figure AV.1. Traces des 1^{ère} dérivées ATG de **9** à **14** (10°C/min, N₂: 50mL/min).

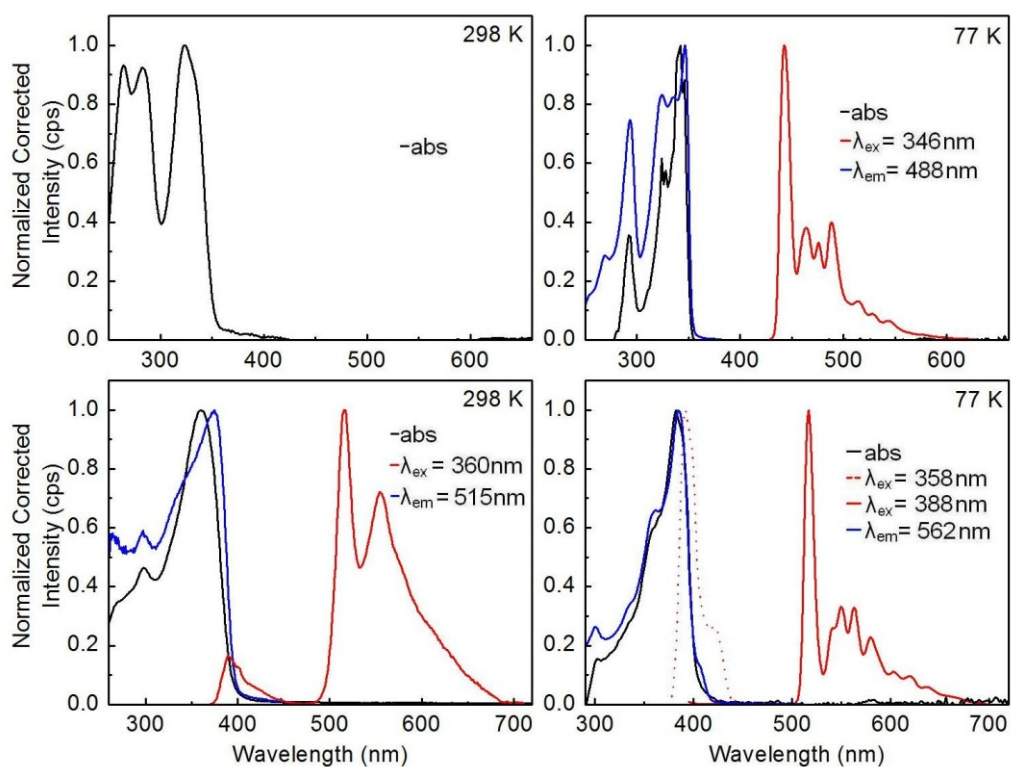


Figure AV.2. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de **9** (haut) et **11** (bas).

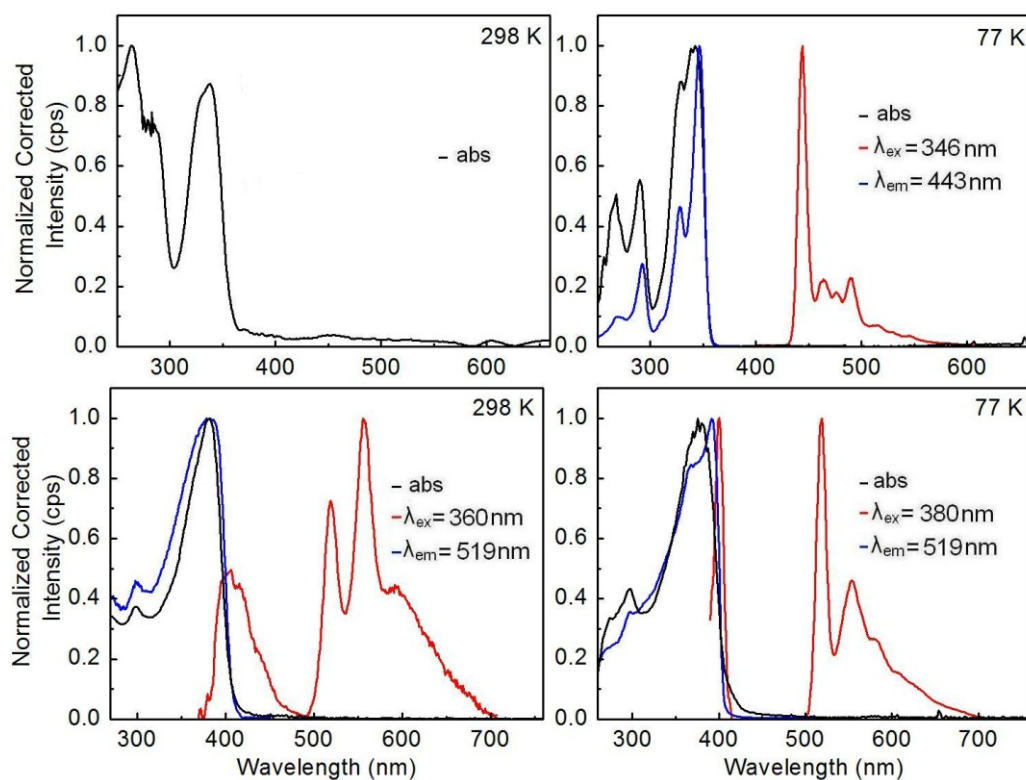


Figure AV.3. Spectre d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de *(S)*-**10** (haut) et *(S)*-**12** (bas).

Tableau AV.1 : Position des pics des spectres d'émission et d'excitation.

Composé	Maximum d'émission (nm)		Maximum d'excitation (nm)	
	298 K	77 K	298 K	77 K
9	-	442, 464, 476, 488	-	270, 293, 324, 336, 347
<i>(R)</i> - 10	-	445, 468, 479, 491	-	292, 328, 347
<i>(S)</i> - 10	-	444, 464, 476, 489	-	269, 293, 328, 346
11	388, 516, 555	392, 423, 516, 540, 549, 563, 580	297, 375	300, 335, 361, 384
<i>(R)</i> - 12	404, 428, 519, 559	399, 422, 517, 549, 559, 582	295, 372, 388	298, 367, 390
<i>(S)</i> - 12	403, 517, 556, 595	519, 554, 581, 607	299, 382	298, 367, 392
<i>(S)</i> - 13	567	566, 603, 821	327, 343, 485	327, 344, 521
14	569, 838	569, 608, 819	328, 350, 466, 530	336, 349, 543

Tableau AV.2 : Données CD pour les composés chiraux dans CH₂Cl₂ à 298 K.

Composé	<i>(R)</i>			<i>(S)</i>		
	$\lambda_{\max}$ [nm]	θ [mdeg]	θ [deg cm ² dmol ⁻¹]	$\lambda_{\max}$ [nm]	θ [mdeg]	θ [deg cm ² dmol ⁻¹]
7	233	17.4	79600000	233	-17.5	-79700000
	265	4.1	18700000	265	-1.9	-8590000
	315	-0.8	-3600000	315	1.0	4460000
10	260	3.0	14800000	260	-3.2	-15600000
	295	-0.9	-4440000	295	2.0	10050000
	325	0.1	397000	325	0.7	3200000
	350	-0.9	-4470000	350	1.8	8960000
12	250	1.8	7780000	245	-2.1	-9200000
	312	-0.1	-554000	315	1.0	4290000
	335	0.1	604000	330	0.8	3610000
13				240	-12.1	-34500000

Incertitudes: (a) ± 0.5 mdeg. (b) θ : $\theta_{\text{exp}} \times M/\text{cx l} \times 10 \pm 100$ deg cm²dmol⁻¹ avec M: masse molaire (g.mol⁻¹), c: concentration (g.mL⁻¹), l: longueur du trajet optique, 0.2 cm.

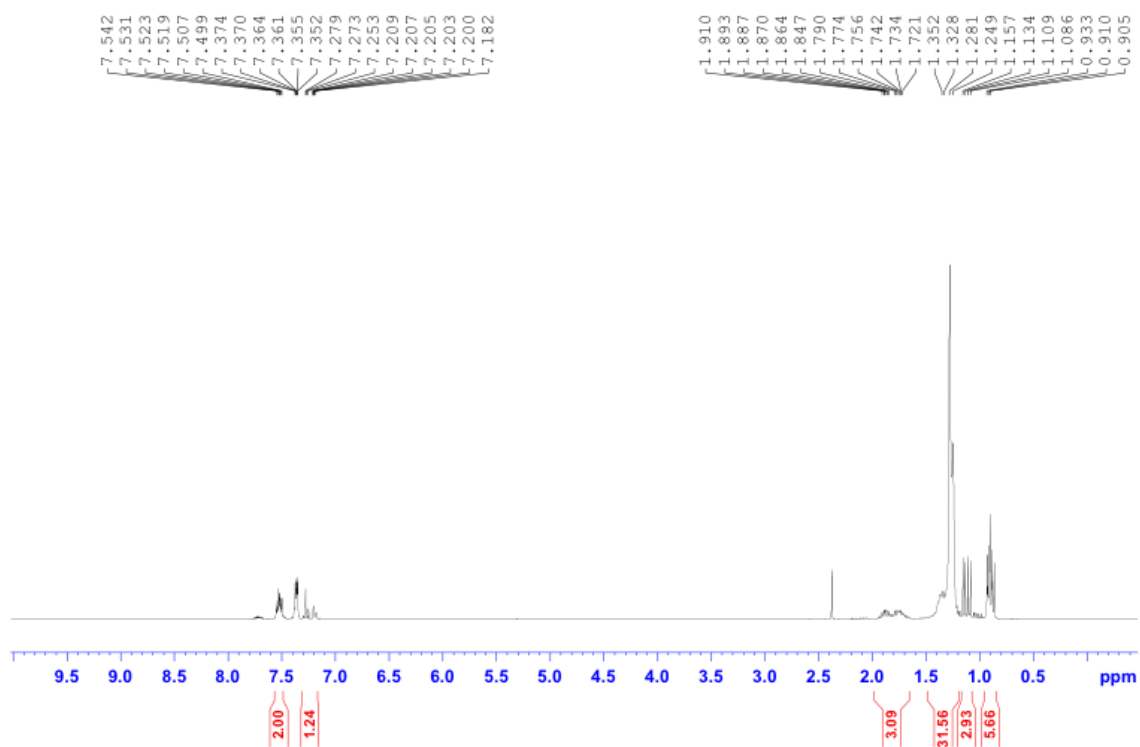


Figure AV.4. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): (R)-Heptadecylphenyl-*i*-propylphosphine **6**.

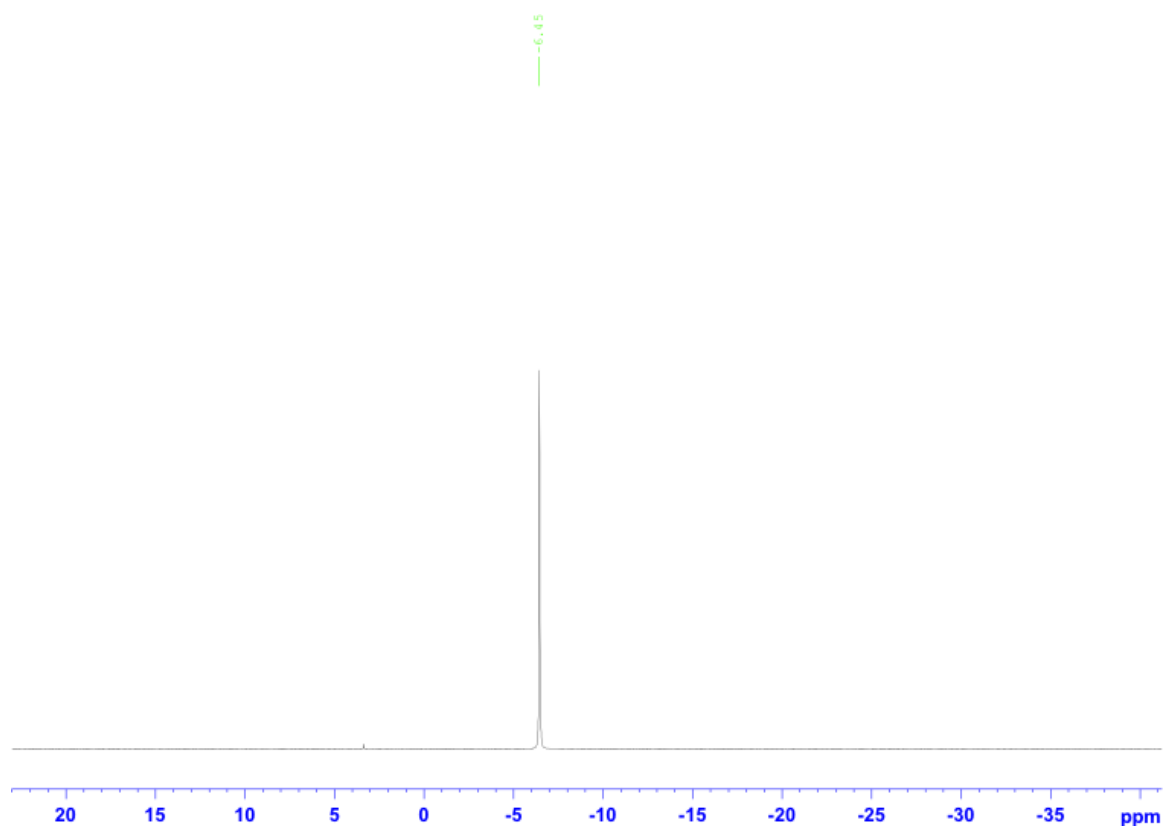


Figure AV.5. ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃): (R)-Heptadecylphenyl-*i*-propylphosphine **6**.

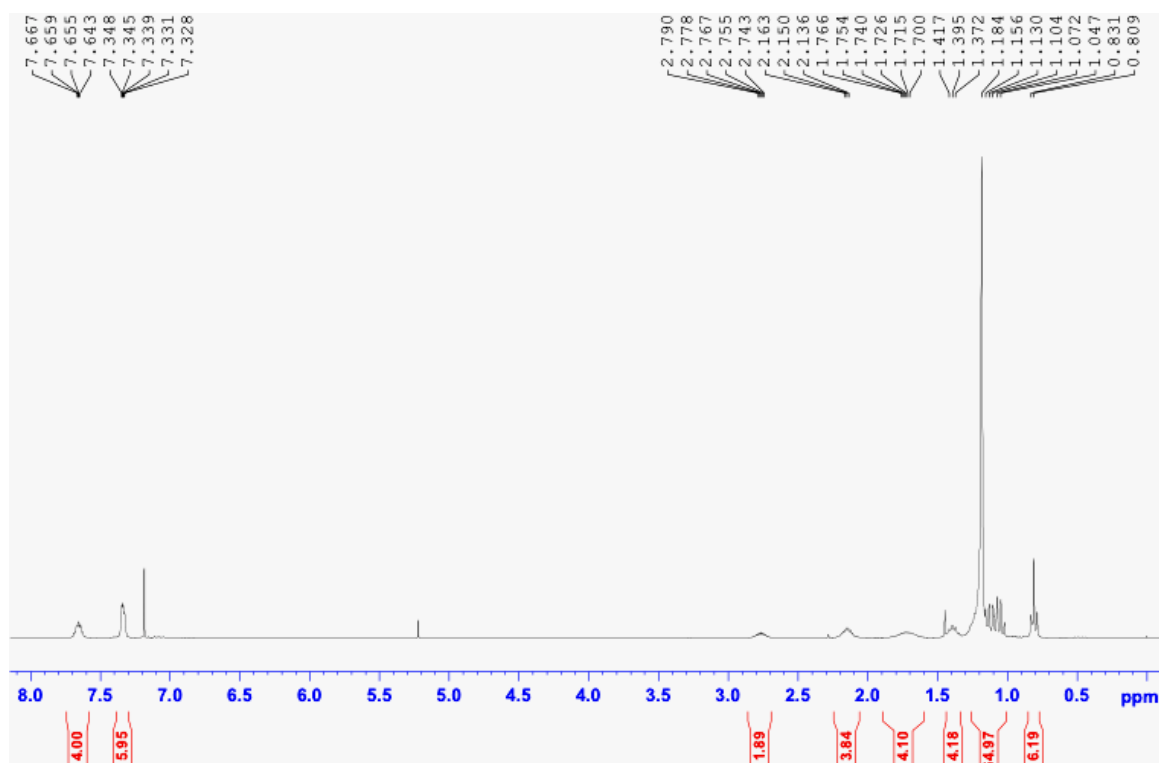


Figure AV.6. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): *trans*-Dichloro-bis[(*R*)-heptadecylphenyl-*i*-propyl phosphine]-platinum (II) **7-trans**.

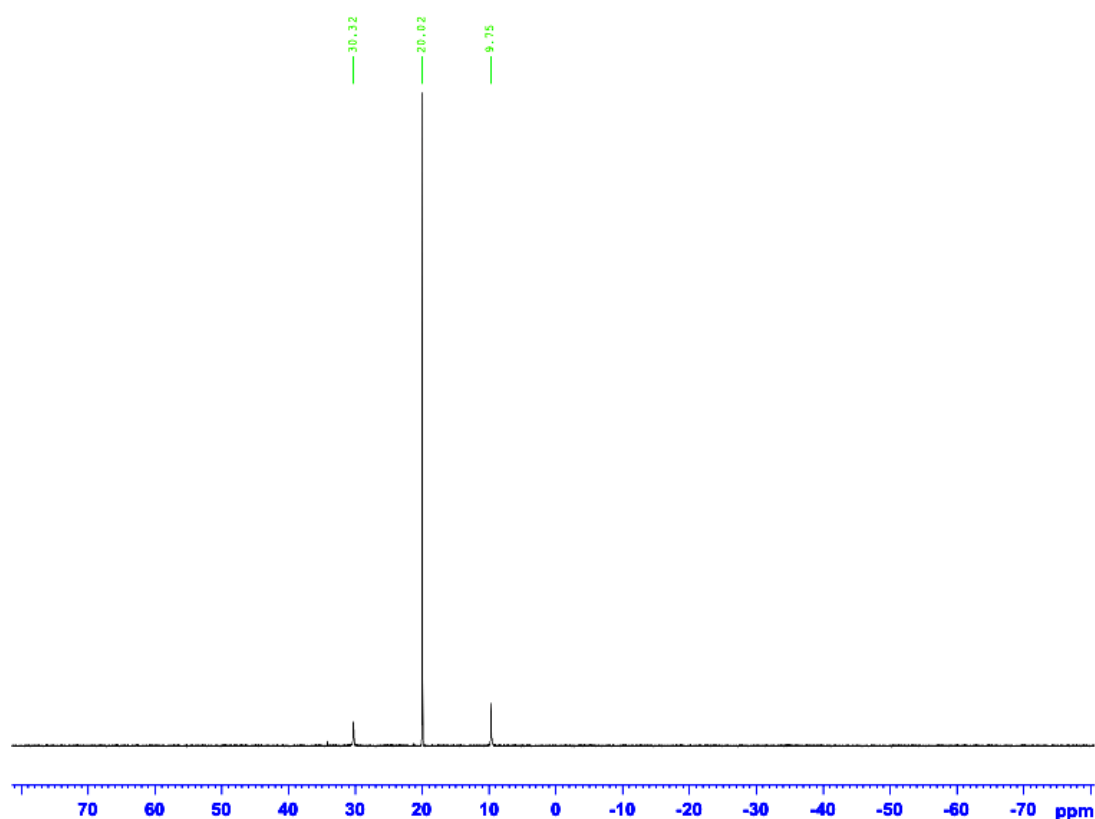


Figure AV.7. ³¹P NMR (211 MHz, CDCl₃): *trans*-Dichloro-bis[(*R*)-heptadecylphenyl-*i*-propylphosphine]-platinum (II) **7-trans**.

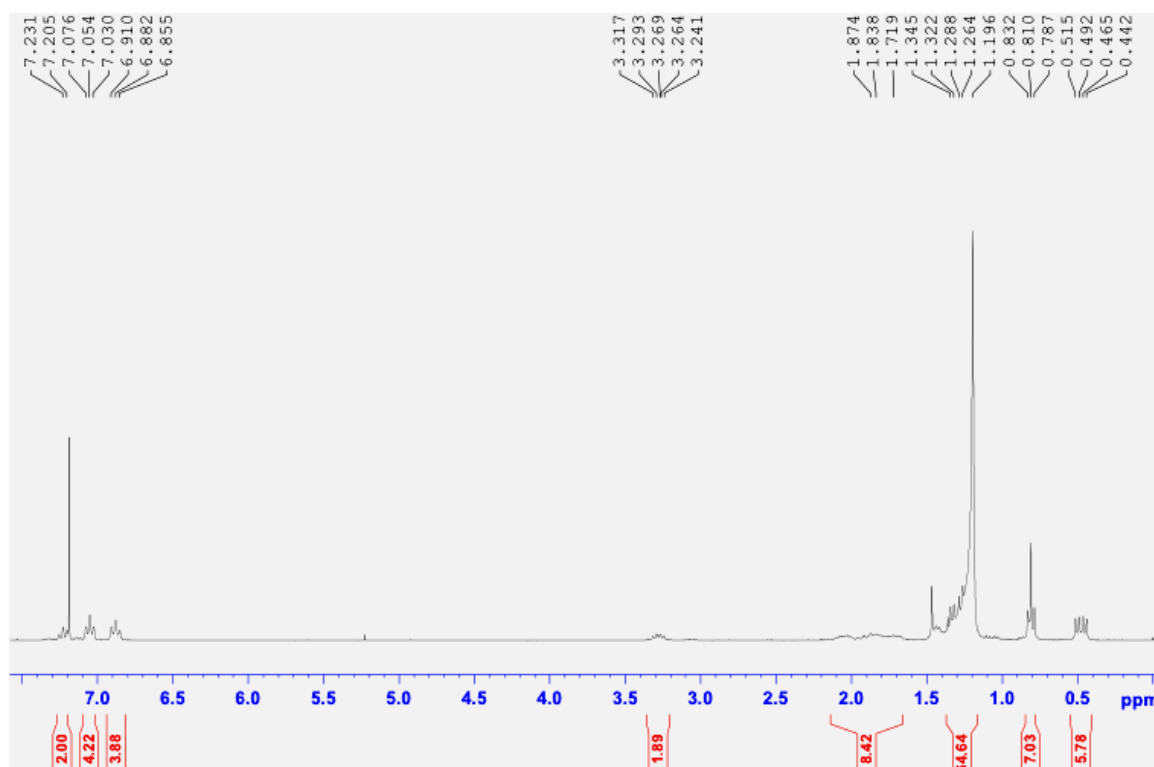


Figure AV.8. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): *cis*-Dichloro-bis[(*R*)-heptadecylphenyl-*i*-propyl phosphine]platinum (II) **7-cis**.

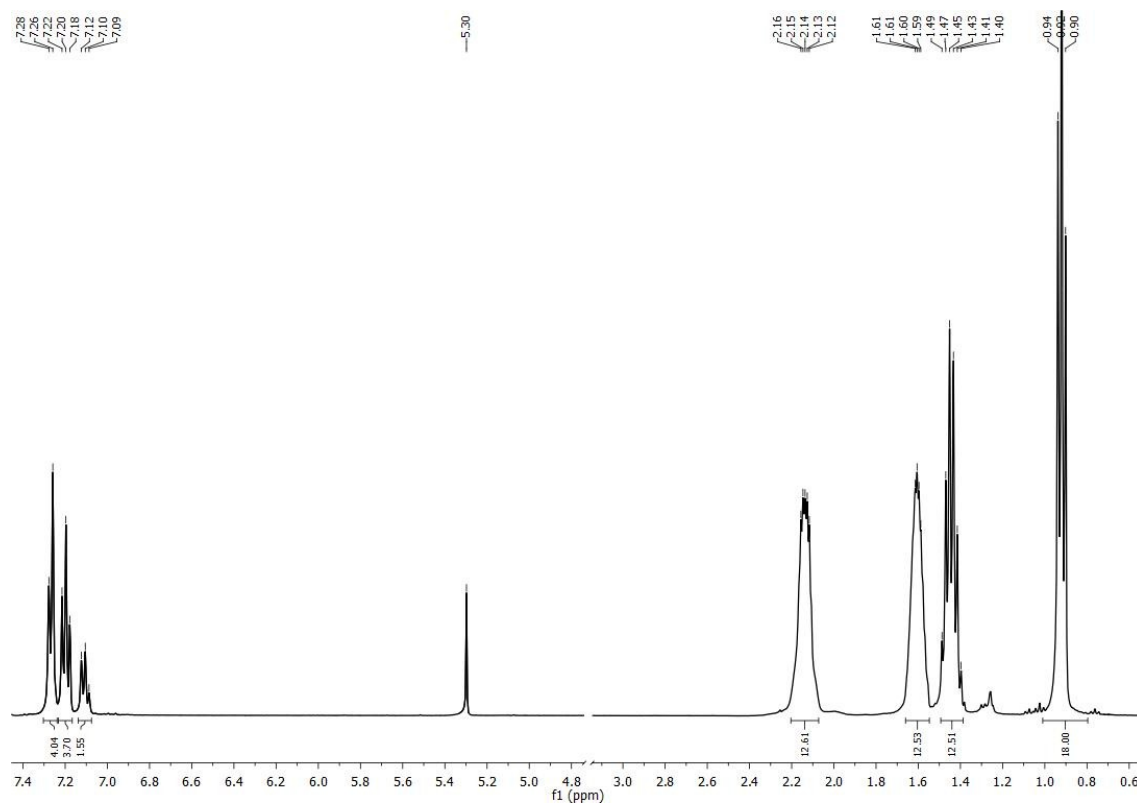


Figure AV.9. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): *trans*-Bis(1,4-ethynylbenzene)bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II) **9**.

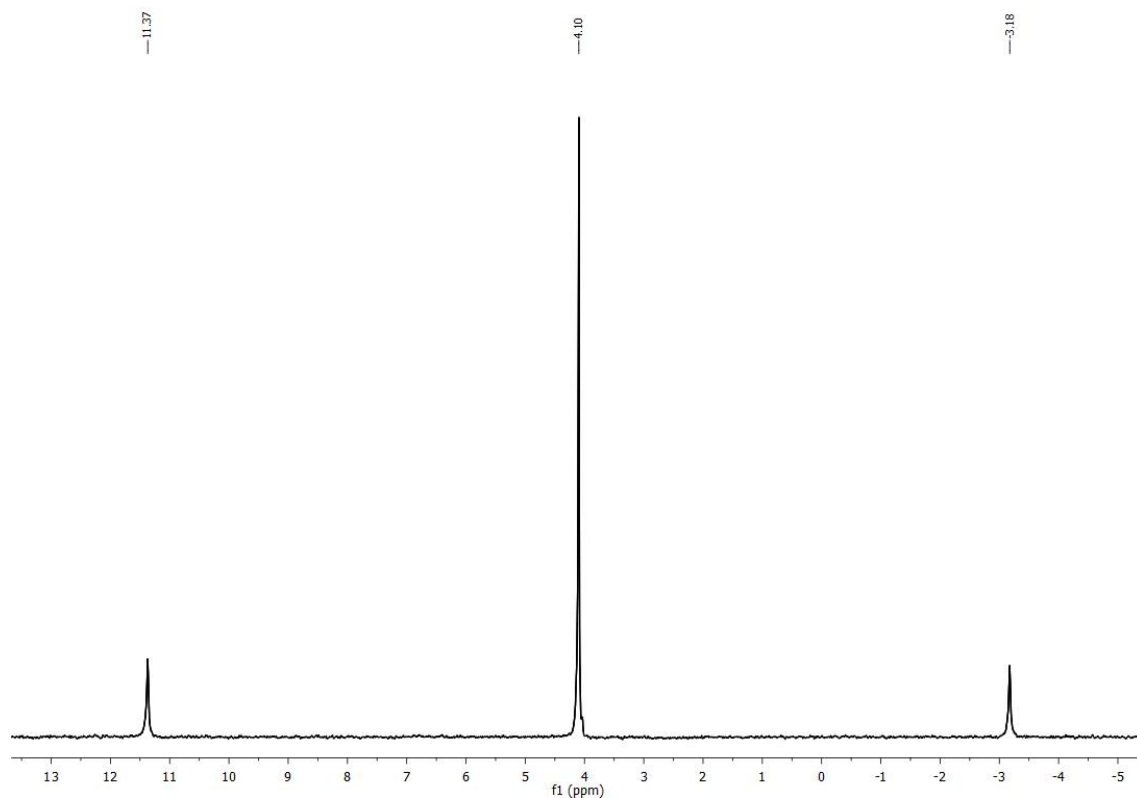


Figure AV.10. ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): *trans*-Bis(1,4-ethynylbenzene)bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II) **9**.

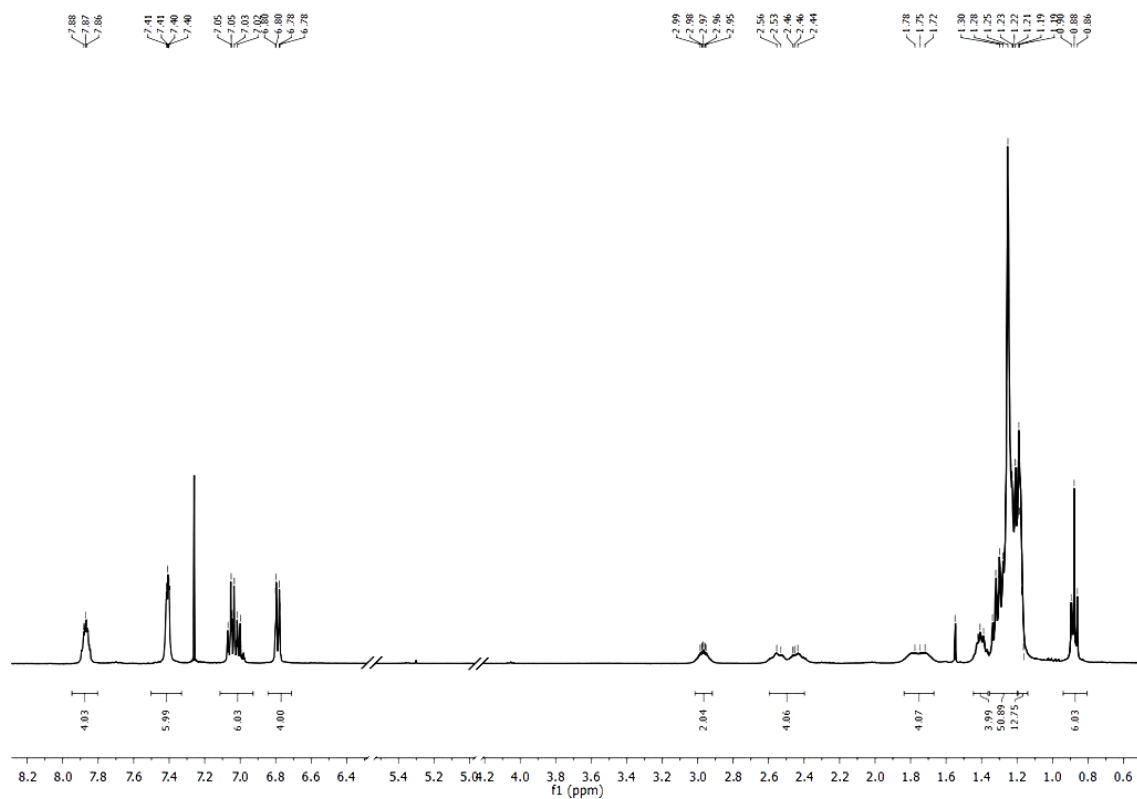


Figure AV.11. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): *trans*-Bis(ethynylphenyl)bis(((*R*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II) (*R*)-**10**.

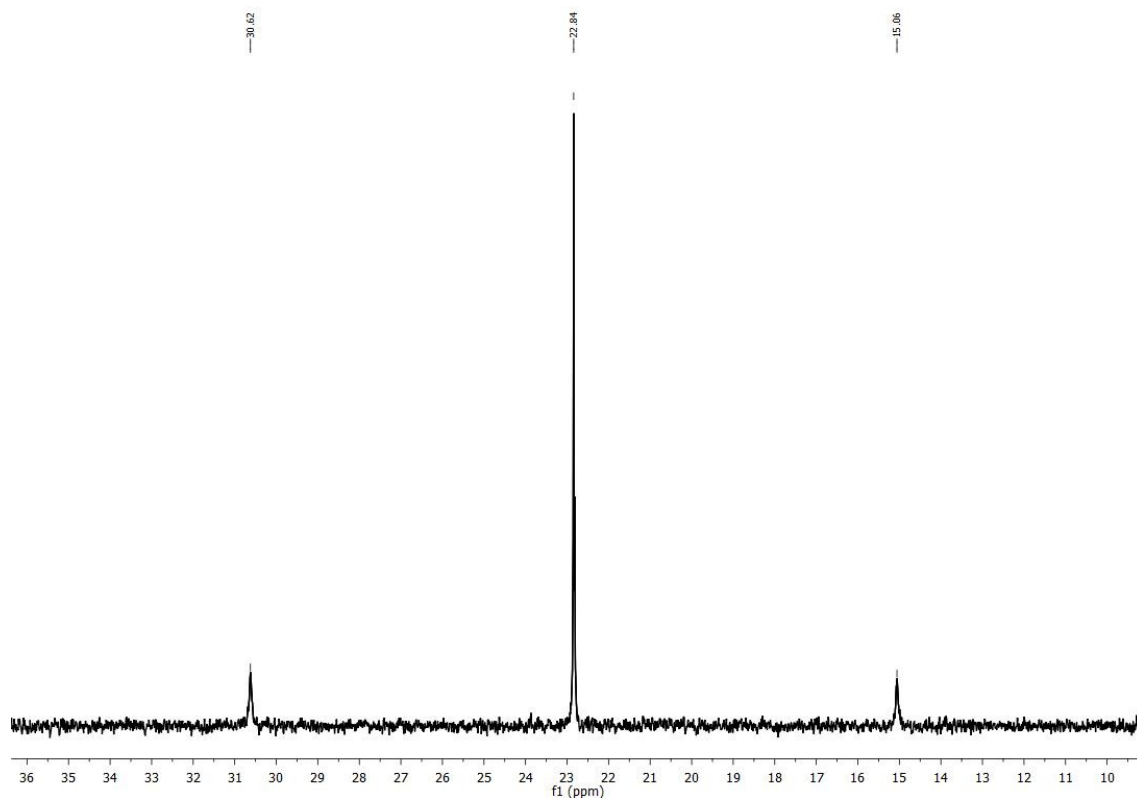


Figure AV.12. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): *trans*-Bis(ethynylphenyl)bis(((*R*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II) (*R*)-**10**.

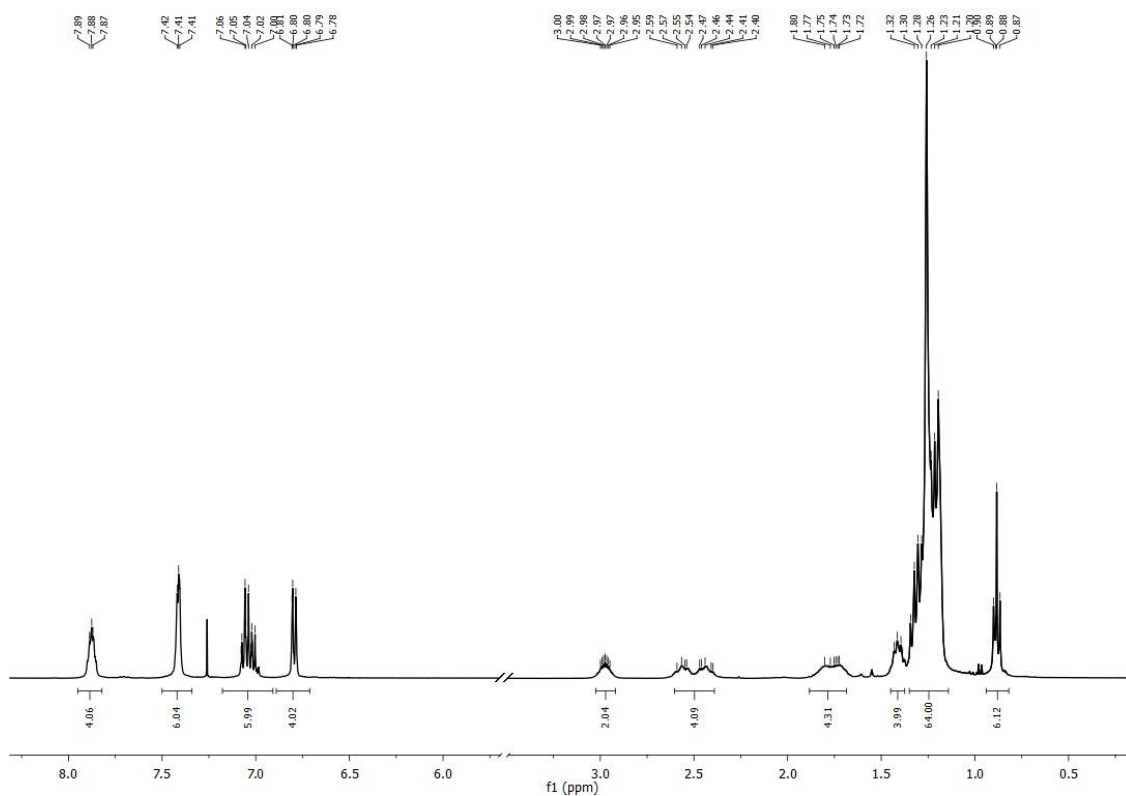


Figure AV.13. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): *trans*-Bis(ethynylphenyl)-bis((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II) (*S*)-**10**.

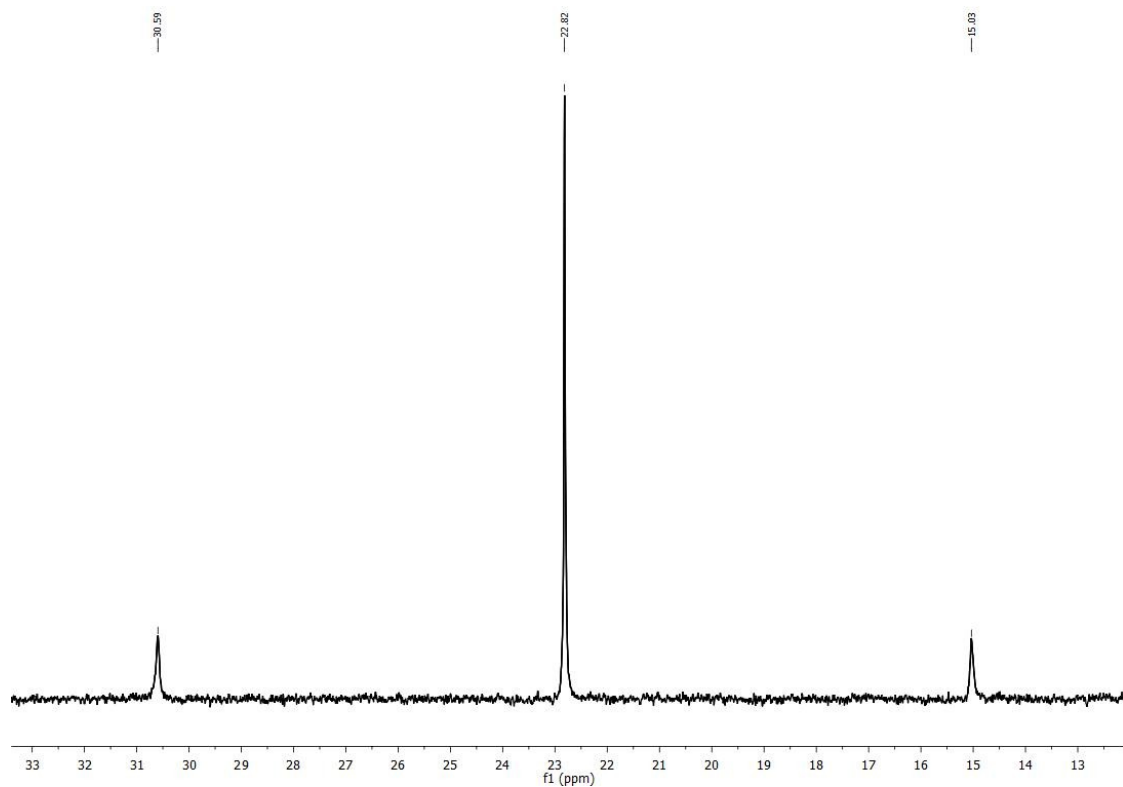


Figure AV.14. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): *trans*-Bis(ethynylphenyl)bis((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphineplatinum(II) (*S*)-**10**.

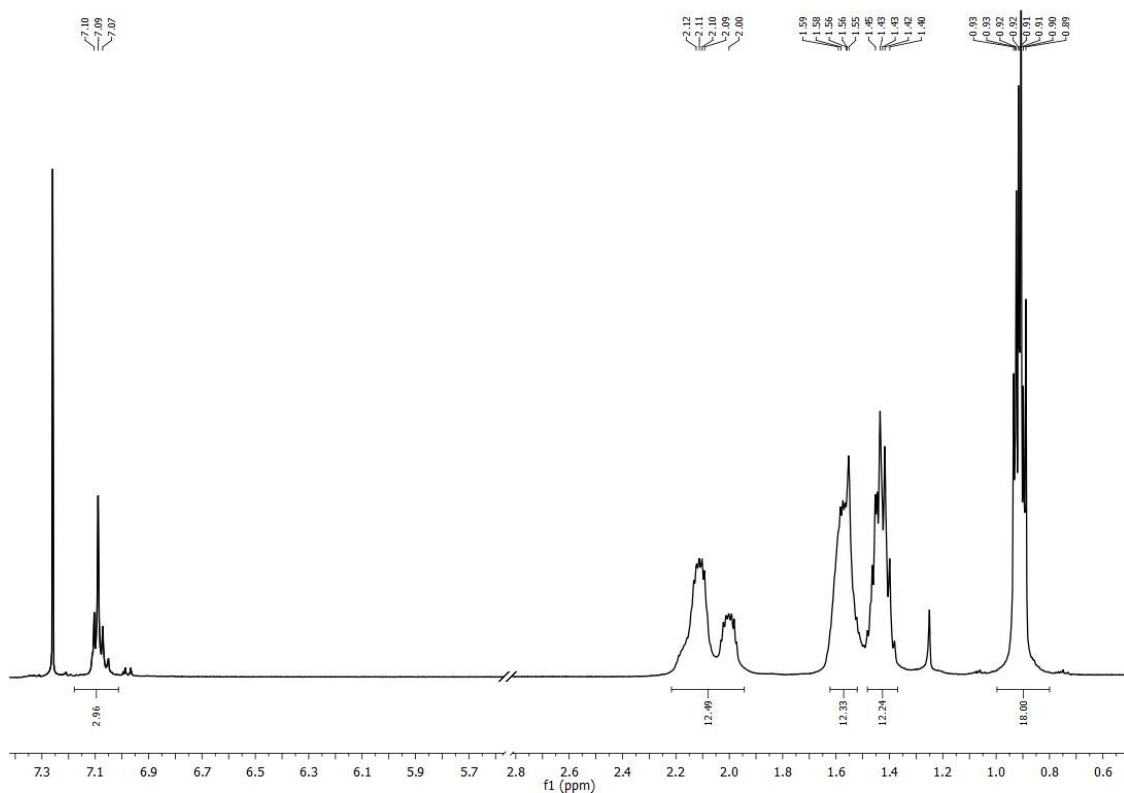


Figure AV.15. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-bis(1,4-ethynylbenzene)bis(tri-*n*-butylphosphine)-platinum(II)] **11**.

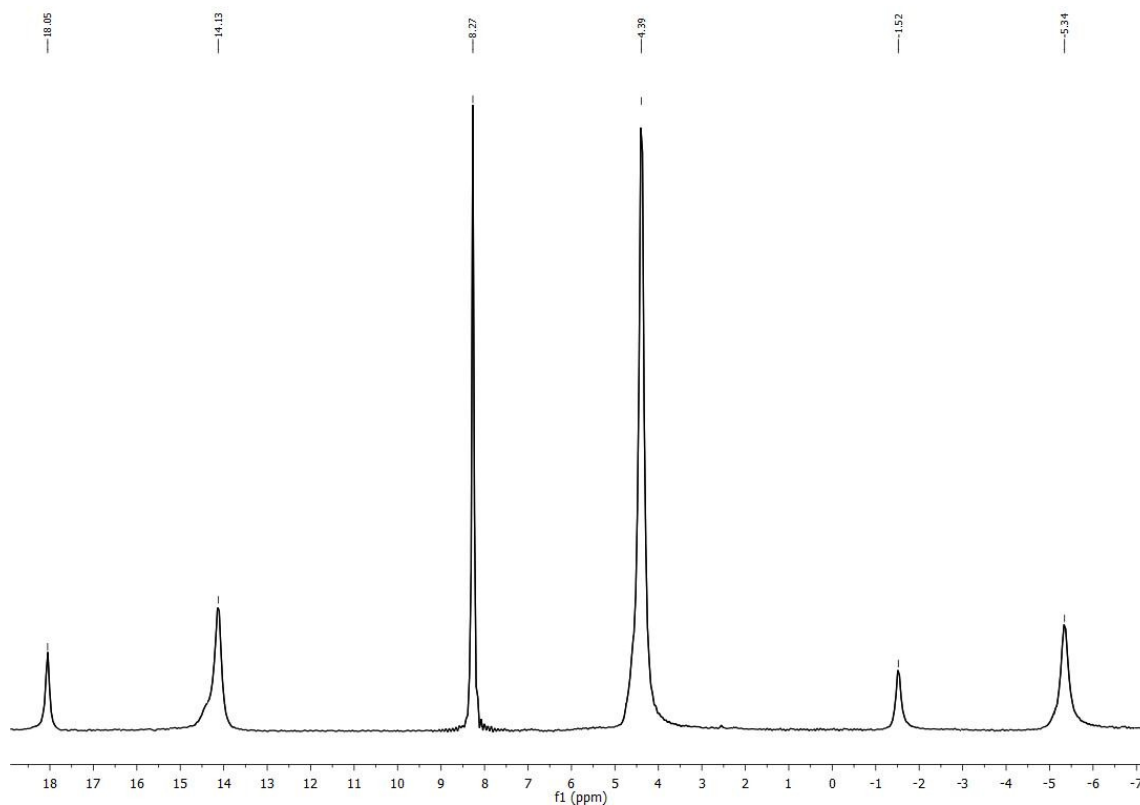


Figure AV.16. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-bis(1,4-ethynylbenzene)bis(tri-*n*-butylphosphine)-platinum(II)] **11**.

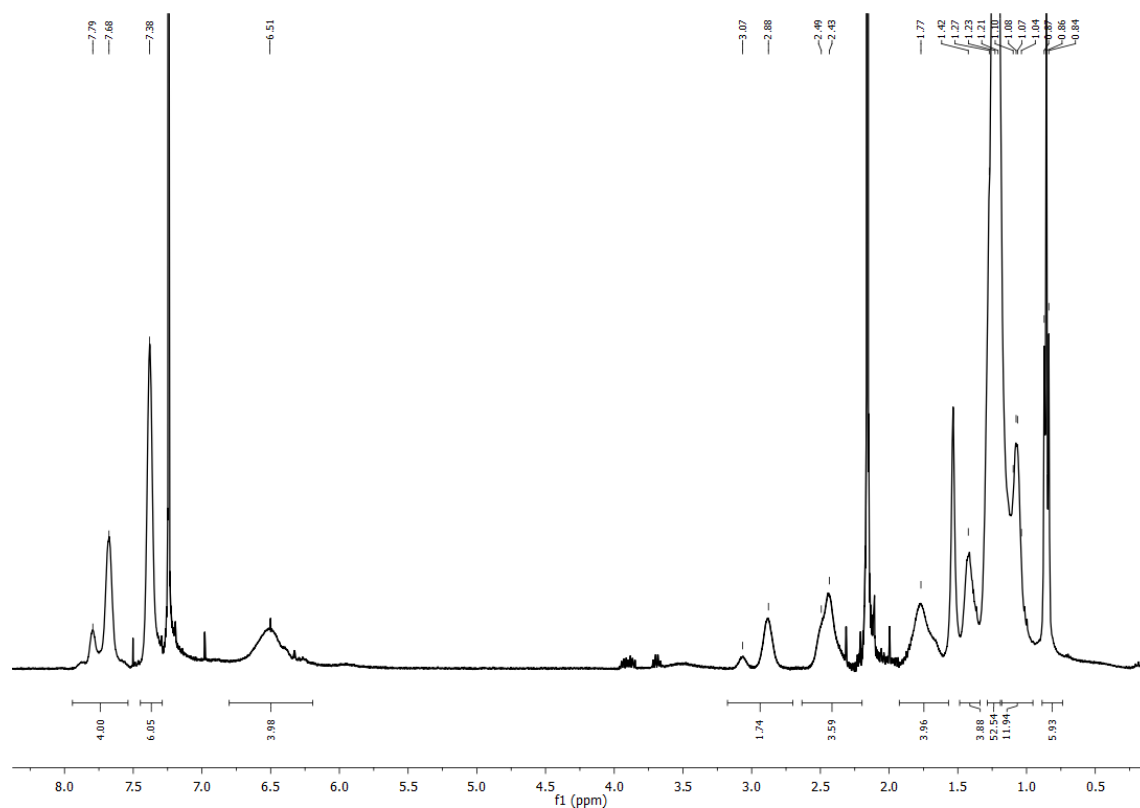


Figure AV.17. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-bis(ethynylphenyl)bis(((*R*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*R*)-**12**.

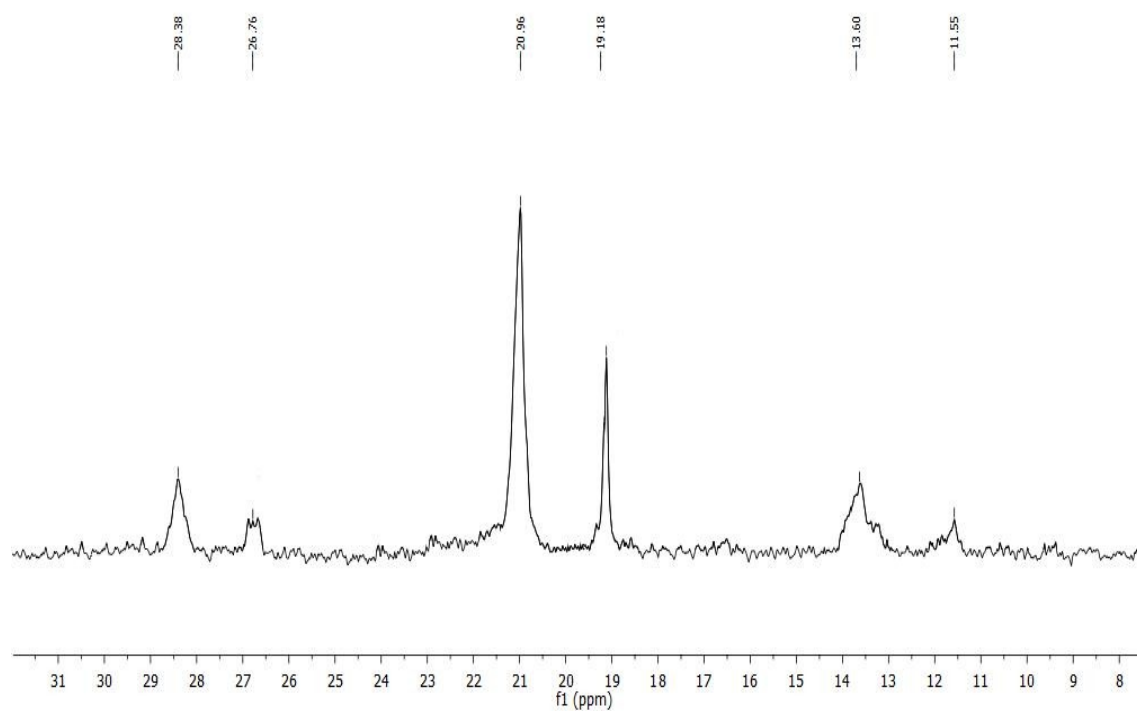


Figure AV.18. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-bis(ethynylphenyl)bis(((*R*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*R*)-**12**.

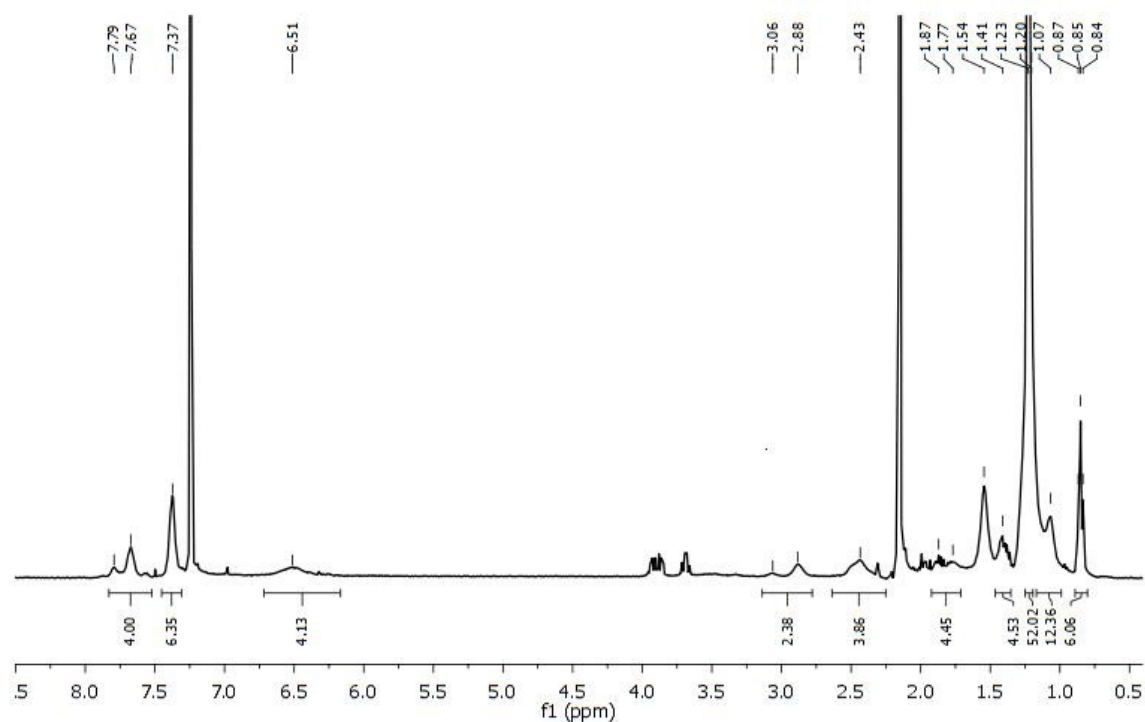


Figure AV.19. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-bis(ethynylphenyl)bis((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*S*)-**12**.

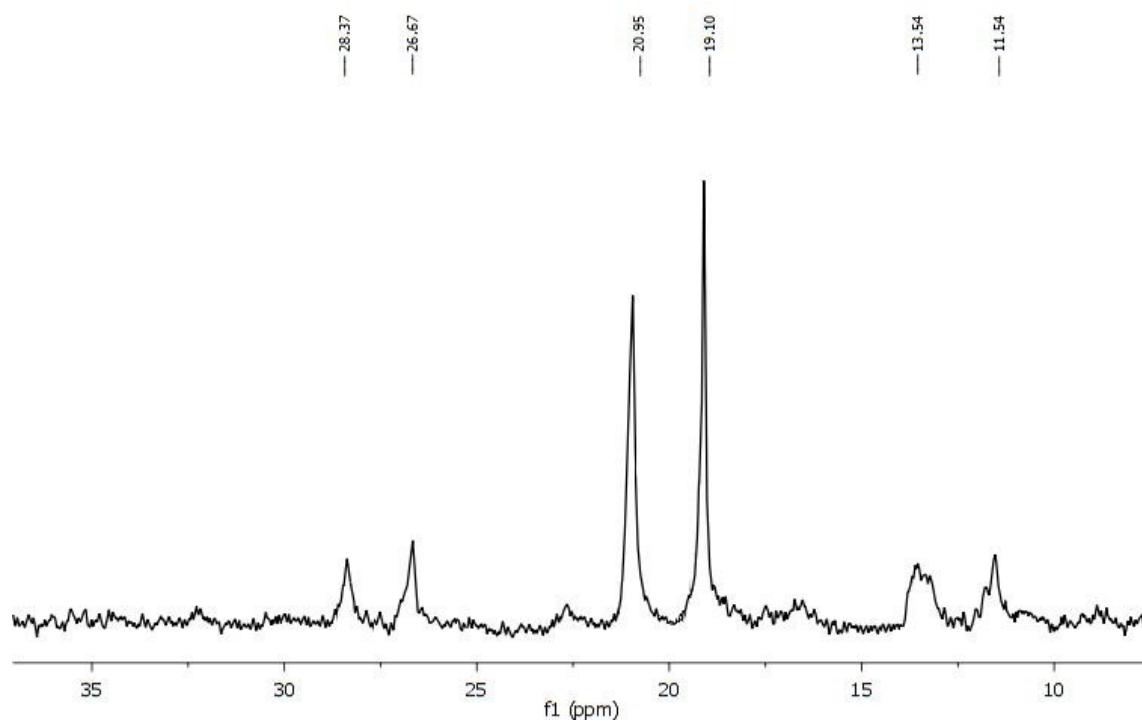


Figure AV.20. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-bis(ethynylphenyl)bis((*S*)-(heptadecyl)(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*S*)-**12**.

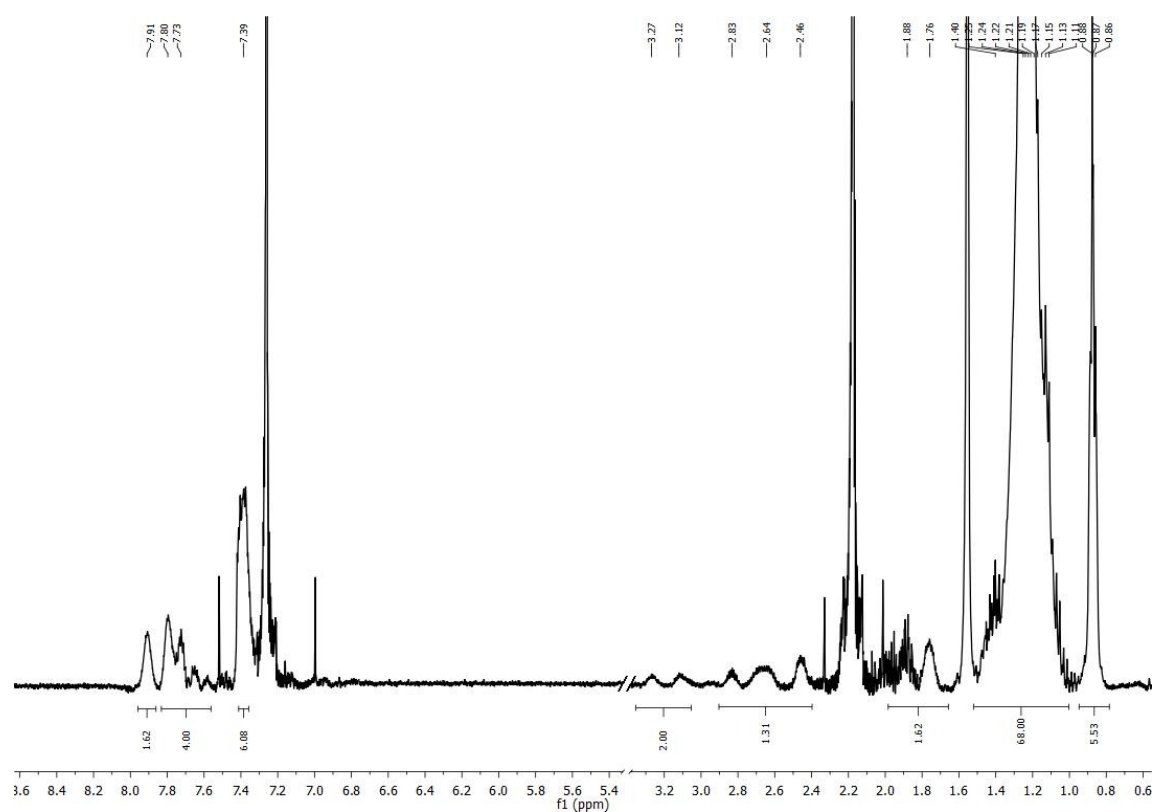


Figure AV.21. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)bis((*S*)-(heptadecyl)-(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*S*)-**13**.

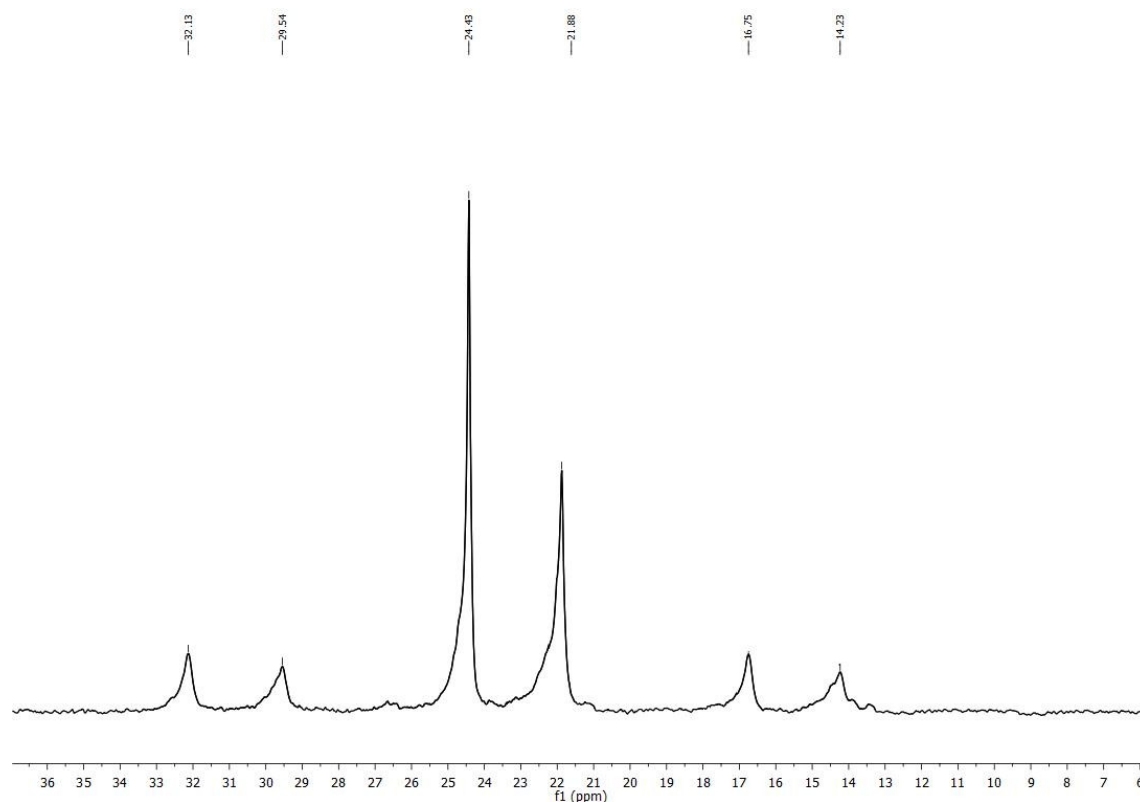


Figure AV.22. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)bis((*S*)-(heptadecyl)-(phenyl)(*i*-propyl))phosphine)platinum(II)] (*S*)-**13**.

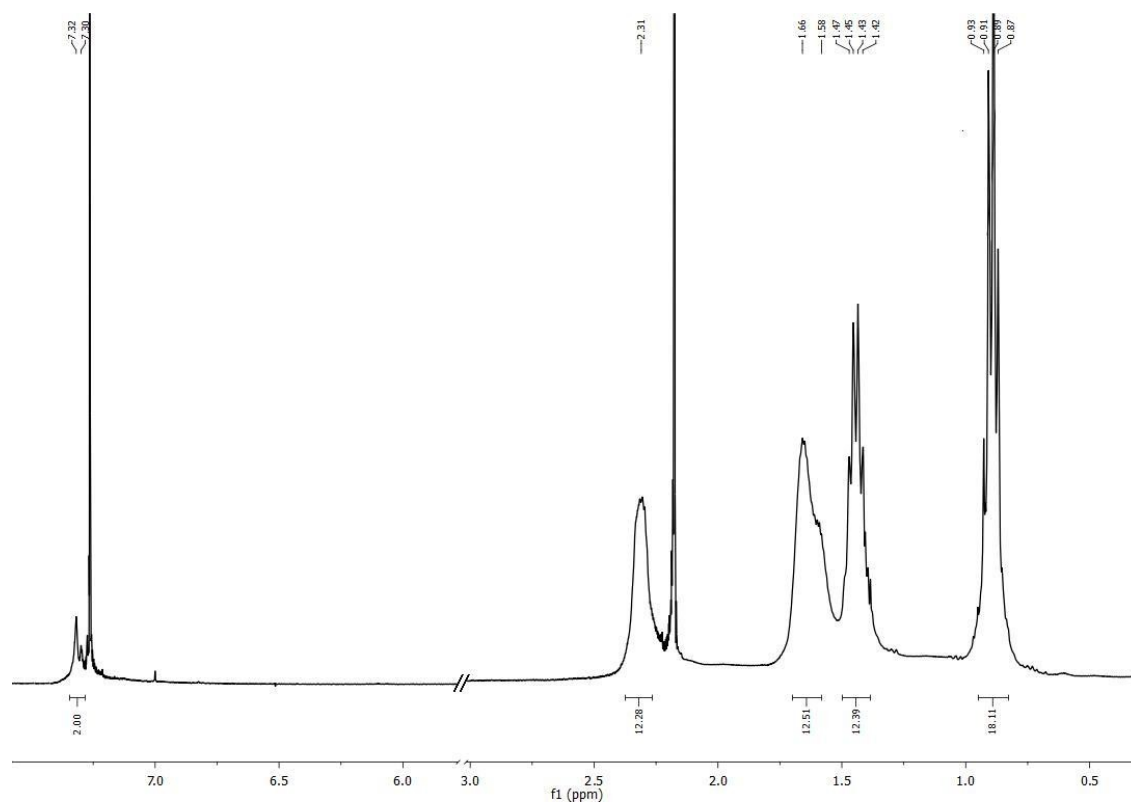


Figure AV.23. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)-bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II)] **14**.

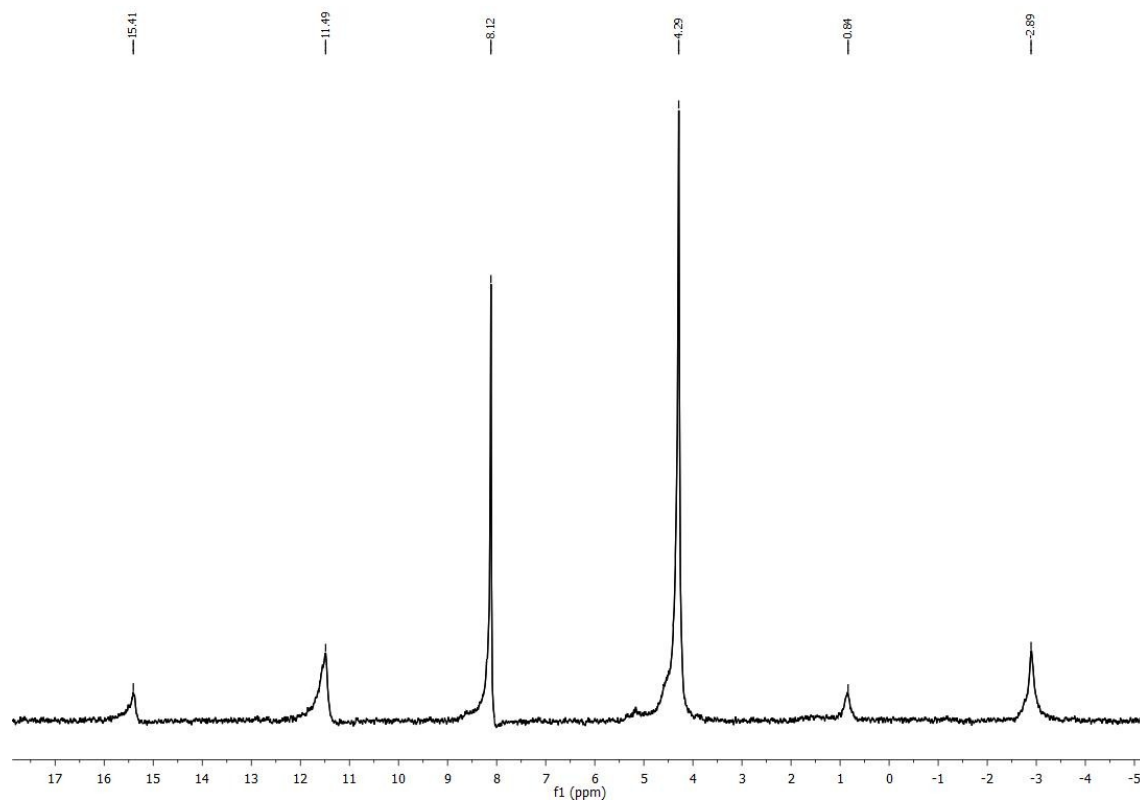


Figure AV.24. ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): Poly[*trans*-(bis-4,7-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole)bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II)] **14**.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons au cours de cette thèse apprécié la grande diversité des composés formés par des halogénures de cuivre(I) CuX ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) avec la coordination de ligands mono- et dithioéthers, dans un premier temps (Chapitres I et II), puis avec des ligands *P*-chirogéniques (Chapitre III) et enfin avec l'utilisation de co-ligands, l'un phosphoré et l'autre de type thioéther (Chapitre IV). La description structurale (dimensionnalité du matériau polymérique, nature du motif du cluster...) ainsi que les propriétés notables (luminescence à l'état solide à 77 et 298 K, temps de vie d'émission, stabilité thermique...) de ces composés ont été décrites. Il en est de même pour les polymères construits à partir du Pt(II) étudiés au Chapitre V.

Pour ce qui est des adduits d'halogénure de cuivre(I) basés sur les ligands monothioéthers, en se basant sur de précédents travaux, nous avons confirmé que les paramètres stœchiométriques utilisés lors de la synthèse avaient, dans de nombreux cas, un impact significatif sur la structure du matériau résultant et que l'accroissement de la dimensionnalité du matériau influait favorablement sur sa stabilité thermique. Cette dernière est aussi fonction du motif structural rencontré. Nous avons relevé que l'implication des molécules de solvant en tant que ligand dans la formation de polymère de coordination pouvait influencer sur les propriétés de luminescence mesurées à l'état solide. Il peut d'ailleurs s'ensuivre un changement de l'architecture à l'état solide par l'évaporation des molécules de solvant menant à de profondes modifications du matériau (distances moyennes $\text{Cu}^{\cdots}\text{Cu}$, motif, propriétés de luminescence, stabilité thermique...). De plus, certains cristaux présentent d'ailleurs un changement de phase observé lors d'études cristallographiques à température variable. Si l'effet stérique exercé par le ligand affecte la structure du matériau (dimensionnalité et motifs SBU) et donc sa stabilité thermique, il ne modifie pas forcément significativement les propriétés photophysiques.

Lors de l'étude des ligands dithioéthers traités avec le CuI , nous avons remarqué que la coordination de ligands bis(aryltio)méthane (série **D₁**) est relativement insensible au ratio stœchiométrique CuI /ligand utilisée et au changement de substitution du groupement aryle. De plus, chacun des ligands de cette série produisent avec le CuI presque systématiquement des polymères de coordination 1D incorporant des motifs cubane $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{S}_4$. Seule la coordination du ligand bis(cyclohexylthio)méthane avec CuI a généré un motif Cu_2I_2 sans que l'on puisse déterminer la dimensionnalité du polymère. La littérature nous informe que les motifs de type cubane $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{S}_4$ présentent des bandes d'émission HE et BE. Lors de nos mesures, ces bandes ont bien été observées lorsque ces derniers étaient rencontrés. Une étude

DFT/ TD-DFT visant à appuyer l'attribution des bandes a aussi été réalisée. La nature de la bande BE prend son origine d'un état excité provenant d'un mélange de transitions centrées sur le cluster (CC*) et de transfert de charge de l'halogène vers le métal (XMCT). La bande HE est attribuable à des transferts de charges de l'halogénure/métal vers le ligand (³M/XLCT). Une relation linéaire entre la distance qualitative Cu^{III}-Cu et les maxima d'émission corrobore en effet la contribution *CC à la nature des états excités. En revanche, l'allongement du lien Cu-S du ligand dithioether n'influe pas sur la position de cette bande BE. Ces attributions sont en accord avec de précédentes conclusions issues de la littérature.

Notons aussi que l'utilisation de ligand 1,2-bis(alkylthio)éthane (série **D₂**) ou 1,4-bis(alkylthio)butane (série **D₄**) lors de la synthèse d'adduit avec CuX (indépendamment de la nature de X) mène, le plus souvent, à une architecture discrète à motifs rhomboédriques 0D.

Nous avons aussi indirectement mis en évidence la faiblesse de la liaison Cu^{III}-Br par l'observation d'une grande variété de structures différentes, qui malgré un motif de SBU rhomboïdal assez récurrent est susceptible de former des motifs originaux (par exemples un polymère 1D alternant des motifs "rhomboédriques" et "step-cubane" et un autre construit à l'aide de pyramides à base carré coiffé en réseau 2D). En effet, le squelette des espèces polynucléaires "(CuBr)L" est de géométrie très flexible et polyvalente (le nombre d'unités CuBr est très variable), mais en même temps très imprévisible, en comparaison avec celles observées pour les espèces "(CuI)L". En se basant sur la littérature des motifs de types rhomboèdre Cu₂Br₂, l'émission observée peut être attribuée à un transfert de charge de type M/XLCT.

Pour les adduits de chacune des séries formés avec CuBr, les résultats sont difficilement prévisibles. Nous avons majoritairement observé des assemblages de SBUs rhomboédriques Cu₂Br₂. Malgré l'obtention de composés 0D, 1D et 2D, il est difficile d'établir une tendance nette entre flexibilité du ligand (longueur de l'espaceur ; *n* = 1, 2, 4, 5, 8) et dimensionnalité du polymère de coordination.

Dans l'ensemble, ces composés de coordination dont les temps de vie des émissions ont été mesurés sont tous de l'ordre de la phosphorescence, soit pour nous, de l'ordre de la microseconde.

Nous avons aussi rapporté une caractérisation relativement complète de clusters [Cu₄I₄L₄] (L = ligand *P*-chirogénique). Ces clusters chiraux pourraient probablement servir de catalyseurs de réactions car l'induction chirale du cluster à longues chaînes C₁₇H₃₅ sera différente de celles qui portent CH₃. Les signatures dans les spectres électroniques et les

propriétés photophysiques résultant des centres $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4$ sont similaires à quelques analogues achiraux de la littérature. La présence de longues chaînes $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ influence grandement les paramètres photophysiques et peuvent aider à un auto-assemblage à de basses températures. Basé sur les observations, il n'est pas invraisemblable de concevoir des cristaux liquides nématiques par un ajustement des substituants avec comme particularité de contenir un noyau thermochromique luminescent. Ce genre de matériaux s'avèrerait très intéressant à étudier. Une application potentielle reste cependant à déterminer.

La synthèse et l'étude d'une série de composés de coordination porteurs de ligands phosphorés (PPh_3 ou dppm) et de ligands mono- ou dithioéthers sur CuI ont été réalisées. Si toutefois une seule structure cristallographique a pu être résolue, cette dernière aide néanmoins à l'interprétation des spectres de luminescence d'autres composés synthétisés. On peut supposer, en se basant sur les spectres d'émission que les espèces formées possèdent des SBU de type rhomboèdre ou cubane. Dans ce dernier cas et comparativement à la seule utilisation de ligands thioéther, ces composés possèdent généralement une bande BE plus décalée vers le rouge.

C'est aussi en tant que co-catalyseur que l'on a utilisé CuI lors de la synthèse de nouveaux matériaux polymériques *P*-chirogéniques conjugués qui se sont avérés être des oligomères. Nous avons, en premier lieu, caractérisé nos oligomères *P*-chirogéniques puis nous les avons comparés aux analogues achiraux contenant le fragment *trans*- $\text{Pt}(\text{P}(\text{PBu})_3)_2$. Plusieurs différences ont été notées par rapport aux analogues achiraux comme par exemple, le gain de stabilité thermique dans le cas des composés chiraux ($\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr})$) et le déplacement vers le rouge de leurs absorptions et de leurs bandes d'émission. Nous avons aussi démontré en se basant sur une modélisation informatique que la transmission à travers l'espace de l'environnement de chiralité aux systèmes- π des ponts aromatiques est atténuée dans les oligomères, probablement en raison de l'environnement irrégulier d'une unité à l'autre dans la chaîne. Nous avons aussi montré que la présence de la longue chaîne alkyle $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ sur les atomes de phosphore n'a pas de grande influence sur les paramètres photophysiques, notamment sur les durées de vie d'émission. Nous en avons déduit que le luminophore était situé au milieu du squelette de l'oligomère, loin de ces chaînes alkyles. La nature oligomérique des matériaux nous a facilement permis de démontrer qu'un transfert d'énergie de triplet rapide de l'unité terminale excitée vers l'unité centrale a lieu.

Ces observations et conclusions de cette thèse sur la relation structure-propriété apportent des éléments utiles pour la conception future de matériaux photoniques coordonnés à des ligands soufrés, azotés, phosphorés, à des ligands symétriques ou asymétriques ou encore portant des groupements chiraux ou non. Les perspectives pour ces travaux sont relativement variées.

Pour le moment, nous n'avons étudié qu'une infime partie des possibilités qu'offre la coordination de ligands thioéther avec les sels CuX (X = Cl, Br, I), notamment lorsque la dimension et la structure du cluster sont si variées. L'étude et la caractérisation de ces composés de coordination CuX-thioéther doit se poursuivre afin de toujours affiner notre compréhension et nos connaissances des différents phénomènes reliés à la relation structure-propriété intervenant dans les processus d'émission. Il serait intéressant, par exemple, de voir jusqu'à quel point il est possible d'influer sur les propriétés de luminescence via les substituants S-R (R= aryle substitué, cycle non aromatique, alkyle...) pour les composés Cu_nI_n où la distance Cu...Cu serait modifiée systématiquement d'une manière prévisible. Dans le cas des dithioéthers, il sera tout aussi intéressant de continuer l'allongement de l'espaceur alkyle du ligand au vu des résultats obtenus avec le ligand 1,8-(bis-*p*-tolylthio)octane coordonné avec CuI. Un des résultats pourrait alors être un réseau 3D ou un réseau 2D interpénétré ouvrant alors de nouvelles possibilités. Il s'agira ensuite d'évaluer le potentiel de ces pseudo-MOFs, les MOFs étant par définition des matériaux 3D, pour l'adsorption de petites molécules (gaz, solvant).

L'intérêt structurel des composés formés par CuBr ne doit pas rester en berne et doit être abordé en parallèle des composés formés avec CuI. Le composé [Cu₅(μ₄-Br)(μ₃-Br)₂(μ₂-Br)₂]₅(μ₂-MeSPr)₃)_n **M-9** ayant révélé une structure proche d'une zéolite, serait-il possible d'obtenir d'autres composés présentant les mêmes caractéristiques structurales ? Pouvons-nous trouver des applications comme de senseurs pour les gaz ou de piégeage des gaz?

Nous avons évoqué plus haut la possibilité de créer des cristaux liquides nématiques par un ajustement des substituants avec comme particularité de contenir un noyau thermochromique luminescent. Un axe de recherche pourrait dès lors se faire sur cette thématique. En effet, un des ajustements pourraient être de modifier les substituants des phosphines chirales (actuellement *i*Pr, Ph, CH₃ ou C₁₇H₃₅) en réalisant une étude sur l'effet de l'allongement de la chaîne alkyle sur la position des bandes d'émissions. Un autre champ d'investigation consisterait à modifier la phosphine chirale de telle manière qu'elle porte trois chaînes alkyles de longueurs différentes, deux groupements aromatiques et une chaîne alkyle ou encore trois groupements aromatiques plus ou moins donneurs d'électrons (ex : *p*-tol-, MeOC₆H₄-,

BrC₆H₄-). Enfin un dernier champ d'investigation consisterait à tenter d'obtenir un motif autre que Cu₄I₄ via des modifications des paramètres de synthèse (ratio métal/ligand, solvant, température...). Cependant, le résultat reste très difficile à prévoir ou à contrôler. Il serait toutefois possible d'obtenir ces autres motifs avec des ligands qui sont souvent, mais non exclusivement, soit rigides ou soit petit imposant des contraintes de tension de cycle dans le matériau tout en sachant que le nombre de ligands utilisables est restreint.

En marge de ce travail, nous avons seulement évoqué la complexation des thioethers sur le CuCl. La possibilité de coordonner les thioether sur les pseudo-halogénures du Cu(I) tel que le CuCN et le CuSCN mériterait aussi d'être exploité. L'équipe du professeur Michael Knorr a aussi déjà obtenu des résultats intéressants et inhabituelles avec le CuCl₂ paramagnétique ; cette piste devrait aussi être suivie dans des futurs travaux (électrochimie, propriétés redox, magnétisme, assemblage des systèmes à valence mixte, ...). Il serait également intéressant d'étudier l'interaction Cu...Cu dans les divers clusters rencontrés par des calculs théoriques encore plus poussés pour obtenir une idée plus précise concernant la contribution des effets relativistes et la présence/absence des interactions cuprophiliques.

Nous avons aussi vu qu'il était possible que ligands phosphorés et ligands soufrés coordinent CuI pour former des composés aux propriétés de luminescence « mixtes ». Une bonne connaissance de leurs propriétés photophysiques couplées à leurs utilisations avec des polycarbazoles (PCbz) fonctionnalisés pourrait constituer une voie possible dans la recherche d'émission couvrant le spectre du visible en vue de l'élaboration d'une LED blanche. En effet, les polymères de carbazoles présentent une très intense émission de fluorescence dans le bleu au alentour de 400 nm et une phosphorescence décalé vers le vert (~ 450 nm). L'ajout d'un complément d'émission dans le orangé-rouge (560-700 nm) permettrait d'émettre sur l'ensemble du visible d'où une production de lumière blanche. Ce concept de polycarbazoles fonctionnalisés coordonnés avec CuI a été avancé par le Pr Pierre D. Harvey (Université de Sherbrooke, Canada) et fait l'objet d'une collaboration avec le PR Mario Leclerc (Université Laval, Canada). Dans un premier temps, l'étude des propriétés photophysiques d'une série de copolymères statistiques de polycarbazole porteurs de fonction thioéther dont l'éloignement et le pourcentage de présence pouvaient être contrôlés, coordonnées à une espèce (CuI)_n (n = 2, ou 4) a été traité par CuI, Si une émission blanche/bleutée a en effet été observée, nulle bande d'émission typique du Cu₄I₄S₄ de la bande BE vers 550 nm ne l'a été. En revanche, une bande d'émission plus déplacée vers le bleu a été observée, suggérant plutôt la formation du cluster Cu₂I₂S₂. Si ce résultat apparait comme une preuve de principe, des ajustements s'imposent.

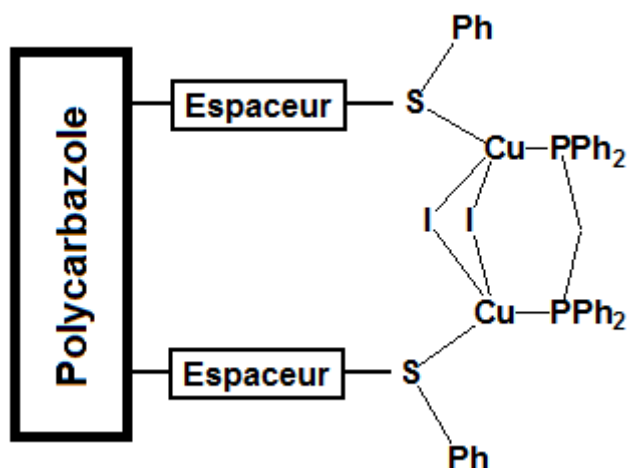


Figure C1. Présentation du système à base de polymères de polycarbazoles porteurs de fonctions thioéthers coordonnés par CuI en présence du co-ligand dppm.

Conséquemment, l'utilisation du 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm) comme co-ligand à la formation de cluster Cu_2I_2 , émetteur à 570 nm à 298 K, comme rapporté au chapitre IV est proposé. Des ajustements seront certainement à prévoir tels que la distance d'éloignement par rapport à la chaîne principale de PCbz(s) afin de faciliter la formation de cluster et de jouer sur l'effet d'atome lourd provoqué par le cuivre sur la phosphorescence du Cbz. Comme il s'agit de copolymères statistiques, il est possible de faire varier le pourcentage de sites de coordination. Le PCbz fonctionnalisé par $\text{RR}'\text{S}-\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu\text{-dppm})-\text{SR}'\text{R}$ (où R : chaîne alkyle reliée au PCbz et R' : groupement phényle) (Figure i) serait susceptible de posséder une bande d'émission à 568 nm comme vu dans le chapitre IV et donc serait susceptible de contrebalancer la forte émission bleue du polycarbazole par un dosage fin du taux de présence de clusters.

Résumé

Les travaux présentés ici portent sur la conception et l'étude des propriétés photophysiques de polymères de coordination et organométalliques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux adduits formés à partir d'halogénure de cuivre(I) ($\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). En effet, cette famille de composés possède une grande richesse structurale de part les conditions de synthèse (choix du ligand, stoechiométrie, choix du solvant, température...) et des propriétés de luminescence variées. Les adduits à base d'iodure de cuivre(I), par exemple via des motifs Cu_4I_4 , sont susceptibles de présenter une forte luminescence. Nous nous sommes concentrés sur la synthèse, la caractérisation physique et photophysique d'adduits d'halogénure de cuivre(I) à ligands de types monothioéther (RSR) et dithioéther ($\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$). Dans le cas des ligands monothioéthers, nous avons investigué la réactivité de CuI et CuBr envers des ligands monothioéthers symétriques RSR et asymétriques RSR' (R et R' : groupement alkyle (Me , Et , Pr ...)) et avons observé la formation d'adduits de tailles de clusters et de structures polymériques variées du cluster moléculaire au polymère de coordination d'halogénure de cuivre(I). Nous avons pu ainsi observer l'impact du substituant alkyle sur la structure et les propriétés physiques et photophysiques des adduits résultants. Cette étude vient compléter la base de données sur cette famille de composés de coordination. Dans le cas des ligands dithioéthers $\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$, nous avons investigué la réactivité des sels CuX ($\text{X} : \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) envers ces derniers en variant les paramètres de synthèse ainsi que la nature des groupements R ($\text{R} : \text{alkyle}, \text{aryle}, \text{cycloalkyle}$) et la longueur du ligand n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 8$). Nous avons pu ainsi observer l'impact de la longueur du ligand dithioéther sur la dimensionnalité de l'adduit résultant, sur son architecture (la taille du cluster, les paramètres métriques...) et sur ses propriétés thermiques et photophysiques.

Nous avons ensuite étendu notre étude aux adduits d'halogénure de cuivre(I) coordonnés à des ligands phosphorés *P*-chirogéniques (*i.e* chiralité portée par l'atome de phosphore) puis à des adduits CuX coordonnés à la fois par des ligands phosphorés (triphenylphosphine (PPh_3) ou 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm)) et par des ligands mono- ou dithioéthers. Nous avons donc rapportés l'étude photophysique d'adduits d'iodure de cuivre(I) à ligands *P*-chirogéniques car ces derniers sont susceptibles d'avoir des applications en catalyse asymétrique ou d'être utilisés dans l'élaboration de cristaux liquides.

Nous avons aussi rapporté la synthèse et les études des propriétés des adduits de bromure de cuivre(I) et d'iodure de cuivre(I) avec les co-ligands thioéthers et phosphorés. Dans le cas des adduits CuI, une forte luminescence a été observée.

Dans un second temps, nous avons voulu connaître l'impact de l'incorporation de ligands *P*-chirogéniques ($\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr})$) sur les propriétés photophysiques de polymères organométalliques conjugués 1D à base de platine(II) et de ligands arylbiséthynyles ($-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ar})\text{C}\equiv\text{C}-$). Ce type de polymère basé sur le platine(II) est souvent utilisé comme modèle dans la compréhension des transferts d'énergie dans les états excités. Ces polymères, une fois caractérisés, ont été comparés aux analogues achiraux contenant le fragment *trans*- $\text{Pt}(\text{P}(\text{PBu})_3)_2$ et plusieurs différences ont été notées. Les observations et conclusions sur la relation structure-propriété sont utiles pour la conception future de matériaux photoniques portant des groupements chiraux.

Mots Clés : Thioéther, halogénure de cuivre(I), polymère de coordination, chiralité, *P*-chirogéniques, complexe, platine(II), photophysique.

Résumé

Ces travaux portent sur la conception et l'étude des propriétés photophysiques de polymères de coordination et organométalliques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux adduits formés à partir d'halogénure de cuivre(I) ($\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Cette famille de composés possède une grande richesse structurale de part les conditions de synthèse (choix du ligand, stœchiométrie, choix du solvant, température...) et des propriétés de luminescence variées. Nous nous sommes concentrés sur la synthèse, la caractérisation physique et photophysique d'adduits de CuX à ligands de types monothioéther (RSR) et dithioéther ($\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$). Nous avons ensuite étendu notre étude aux adduits CuX coordonnés à des ligands *P*-chirogéniques (*i.e* chiralité portée par l'atome de phosphore) puis à des adduits CuX coordonnés à la fois par des ligands phosphorés (PPh_3 ou dppm) et par des ligands mono- ou dithioéthers.

Dans un second temps, nous avons voulu connaître l'impact de l'incorporation de ligands *P*-chirogéniques ($\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr})$) sur les propriétés photophysiques de polymères organométalliques conjugués 1D à base de platine(II) et de ligands arylbiséthynyles ($-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ar})\text{C}\equiv\text{C}-$). Ce type de polymère basé sur le platine(II) est souvent utilisé comme modèle dans la compréhension des transferts d'énergie dans les états excités. Ces polymères, une fois caractérisés, ont été comparés aux analogues achiraux contenant le fragment *trans*- $\text{Pt}(\text{P}(\text{PBu})_3)_2$ et plusieurs différences ont été notées. Les observations et conclusions sur la relation structure-propriété sont utiles pour la conception future de matériaux photoniques portant des groupements chiraux.

Summary

This work focuses on the design and study of photophysical properties of coordination and organometallic polymers.

Initially, we focused on adducts formed from copper(I) halides ($\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Indeed, these compounds have great structural diversity depending on the synthesis conditions (nature of ligand, stoichiometry, choice of solvent, temperature...) and various luminescence properties. We focused on the synthesis, physical and photophysical characterization of copper(I) halide adducts based on monothioether (RSR) and dithioether ($\text{RS}(\text{CH}_2)_n\text{SR}$) ligands.

Then, we extended our study to the adducts of copper(I) halide coordinated by phosphorus *P*-chirogenics ligands (*i.e* chirality carried by the phosphorus atom) and then to CuX adducts coordinated by both phosphorus ligands (PPh_3 or dppm) and mono- or dithioether ligands.

Secondly, the impact of the incorporation of *P*-chirogenics ligands ($\text{P}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{Ph})(i\text{-Pr})$) on the photophysical properties of organometallic conjugated polymers 1D based on platinum(II) and arylbisethynyles ligands ($-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ar})\text{C}\equiv\text{C}-$) was investigated. This type of polymer based on platinum(II) is often used as a model for the understanding of excited states energy transfers. These polymers, once characterized, were compared to the achiral analogues containing the fragment of *trans*- $\text{Pt}(\text{P}(\text{PBu})_3)_2$ and several differences were noted. The findings and conclusions on the structure-property relationship are useful in the future design of photonic materials bearing chiral groups.

Keywords : Thioether, copper(I) halide, coordination polymer, chirality, *P*-chirogenics, complex, platinum(II), photophysics.