



**HAL**  
open science

# Assemblages Polymétalliques Luminescents de L'ion Cu(I)

Ali Moustafa Khalil

► **To cite this version:**

Ali Moustafa Khalil. Assemblages Polymétalliques Luminescents de L'ion Cu(I). Alimentation et Nutrition. INSA de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019ISAR0018 . tel-02901520

**HAL Id: tel-02901520**

**<https://theses.hal.science/tel-02901520>**

Submitted on 17 Jul 2020

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

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

# THESE DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES RENNES  
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière, Molécules, Matériaux*  
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

**Ali MOUSTAFA KHALIL**

**Assemblages polymétalliques luminescents de l'ion Cu(I)**

Thèse présentée et soutenue à l'INSA Rennes, le 21 Novembre 2019

Unité de recherche : ISCR

Thèse N° : 19ISAR 20 / D19 - 20

## Rapporteurs avant soutenance :

Julien MASSUE

Chargé de Recherche, Université de Strasbourg

Guillaume IZZET

Chargé de Recherche, Institut Parisien de Chimie  
Moléculaire, Sorbonne Université

## Composition du Jury :

Karine COSTUAS

Directrice de Recherche CNRS, (ISCR), Université de  
Rennes 1- Présidente

Julien MASSUE

Chargé de Recherche, Université de Strasbourg

Guillaume IZZET

Chargé de Recherche, Institut Parisien de Chimie  
Moléculaire, Sorbonne Université

Valérie MARVAUD

Directrice de Recherche, Institut Parisien de Chimie  
Moléculaire, Sorbonne Université

Sandrine PERRUCHAS

Chargé de Recherche CNRS, Institut des matériaux  
Jean Rouxel Nantes (IMN Nantes), Université de Nantes

Directeur de thèse

Christophe LESCOP

Directeur de Recherche CNRS, INSA Rennes

Intitulé de la thèse :

Assemblages polymétalliques luminescents de l'ion Cu(I)

**Ali MOUSTAFA KHALIL**

En partenariat avec :



*Document protégé par les droits d'auteur*

---



## REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je tiens à remercier mon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés. Merci Allah d'être toujours là pour moi.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail ; en particulier M. Guillaume Izzet, M. Julien Massue, Mme. Valérie Marvaud, Mme. Sandrine Perruchas et Mme. Karine Costuas.

Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'avancée de ce travail par leur aide et leur agréable compagnie.

Je tiens à remercier le Pr. Olivier Guillou pour m'avoir accueilli au sein de la composante INSA de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR).

Je souhaiterais adresser mes remerciements et ma reconnaissance profonde à mon directeur de thèse, Christophe Lescop. Je le remercie de m'avoir acceptée dans son groupe au sein duquel j'ai eu de la chance d'apprendre plusieurs nouvelles choses de la chimie et pour m'avoir formé pratiquement de zéro de sa chimie, pour sa disponibilité et pour le temps qu'il m'a accordé, sa patience et son aide précieuse.

J'adresse mes remerciements à Guillaume Calvez qui m'a appris toutes les techniques de spectroscopie indispensables à ce sujet de thèse, ainsi pour avoir toujours été là pour résoudre les problèmes informatiques.

Un grand merci à Carole Daiguebonne pour m'avoir permis de prendre l'expérience de l'enseignement en TP, pour sa gentillesse et sa répartie.

Je remercie également Kevin Bernot pour l'aide qu'il m'a apporté sur l'analyse DRX sur poudre. Je remercie Yan Suffren pour son aide sur les mesures au niveau du Fluorolog. Je remercie Stéphane Freslon pour l'aide à utiliser toutes les machines du laboratoire, merci beaucoup Steph. Merci à Isabelle Morlais pour son humour, sa gentillesse et son soutien logistique et administratif. Merci à Florence le Dret pour ses conseils de sécurité. Un grand merci à Amandine Rojo pour tous ses TPs passés ensemble et pour tes conseils.

Je tiens à remercier Mehdi Elsayed Moussa, Post-doctorant à l'université de Regensburg, pour m'avoir accueilli et encadré lors de mon séjour en Allemagne.

Je voudrais également remercier tous les doctorants et post-doctorants que j'ai côtoyés durant ces trois années au laboratoire et plus particulièrement Haiyun Yao, Marin Puget, Vincent Roquet, Jinzang Wang, Ahmad Abdallah, Quentin Evard, Félix Houard, Youenn Pointel et Florent Moutier.

Un grand merci à vous tous mes ami(e)s : Hassan Alsabea, Hussein Chour, Kassem Saad, Ahmad Mortada, Soumaya Khlifi, Lina Ammar, Nour Beyrouiti, Samah Hamzeh, Nourhane Mortada, Jujou Hammoud, Fatima Haidar, Rana Choumane, Rana Nakar, Layla El Hanach pour votre soutien quotidien et vos témoignages d'amitié à mon égard. A toi mon fidèle ami Ahmad Abdallah, mon meilleur ami, mon frère, je dédie ces quelques mots de

remerciement sincère pour t'exprimer ma grande reconnaissance pleine d'affection et que ton amitié est un trésor qui n'a pas de prix, une bénédiction. Encore merci!

Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents (mon père Khalil et ma mère Nazmié). Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours. J'ai tout appris et j'apprends encore d'eux. Je leur dois tout et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux. Mes remerciements vont aussi à mes deux frères : Nader et Mouhamad et mes trois sœurs : Nadine, Nesrine et Sikna pour leurs supports et l'encouragement, je vous aime beaucoup.

*Ali*

## ABREVIATIONS

**CDS** : Assemblages supramoléculaires guidés par des liens de coordination (coordination driven supramolecular assembly)

**ADN** : L'acide désoxyribonucléique

**OLED** : Diode électroluminescente organique (pour Organic Light-Emitting Diode)

**TADF** : La fluorescence retardée par activation thermique (Thermally Activated Delayed Fluorescence)

**HO** : Haute Occupée, pour l'orbitale moléculaire la plus haute occupée

**BV** : Basse Vacante, pour l'orbitale moléculaire la plus basse vacante

**EQE** : Rendement quantique externe (pour External Quantum Efficiency)

$\lambda_{em}$  : Longueur d'onde maximale d'émission

$\Phi$  : Rendement quantique d'émission

$\lambda_{max}$  : Longueur d'onde maximale d'absorption

$\lambda_{ex}$  : Longueur d'onde d'excitation

$\lambda_{onset}$  : Longueur d'onde seuil d'absorption

**THF** : Tétrahydrofurane

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** : Dichlorométhane

**CH<sub>3</sub>Cl** : Chlorométhane

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**IR** : La spectroscopie infrarouge

**ATG-DSC** : L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage

$\delta$  : Déplacement chimique

**ppm** : Parties par million

**s** : Singulet

**d, t** : Doublet, Triplet

**UV** : Ultra-Violet

**u.a.** : Unité arbitraire

**dppm** : Bis(diphénylphosphino)méthane

**Me** : Méthyle

**Py** : Pyridyle

**Ph** : Phényle

$\sigma, \pi$  : Orbitales moléculaires sigma et pi

**$\nu$**  : Nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$

**OM** : Orbitales Moléculaires

**TD-DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

**$\tau$**  : Temps de vie de l'état excité

**MC** : Transitions Centrées sur le Métal

**MLCT** : Transfert de Charges du Métal vers le Ligand

**LLCT** : Transfert de Charges de Ligand à Ligand

**ILCT** : Transfert de Charges Intra-Ligand

**ISC** : Conversion intersystème

**RISC** : Conversion intersystème inverse

**$S_0$**  : Etat singulet à l'état fondamental

**$S_n$**  : n Etat excité singulet

**$T_n$**  : n Etat excité triplet

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

## PREAMBULE

Pour la simplicité et la compréhension de ce document, nous avons choisi de numéroter les composés issus de la littérature, ainsi que les intermédiaires réactionnels.

Pour les dérivés et complexes importants, nous avons utilisé des lettres de la façon suivante :

- **Chapitre I** : les lettres **A-R** sont utilisées pour les dérivés phospholes.
- **Chapitres II et III** : la lettre **A<sub>n</sub>** est utilisée pour les assemblages supramoléculaires à base de complexes de Cu(I) et la lettre **B<sub>1</sub>** pour le polymère de coordination en hélice.
- **Chapitre IV** : la lettre **D<sub>n</sub>** est utilisée pour les ligands polytopiques à terminaisons 4-pyridine et 3-pyridine et la lettre **C<sub>n</sub>** est utilisée pour les nouveaux polymères de coordination.



# Table des matières

<b>ABREVIATIONS</b> .....	1
<b>PREAMBULE</b> .....	3
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	9
Référence.....	11
<b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	13
I.1 Chimie supramoléculaire guidée par la coordination : .....	15
I.1.1 Généralités : .....	15
I.1.2 L'utilisation de clips moléculaires pré-organisés pour la conception d'assemblages supramoléculaires.....	16
I.1.2.1 Précurseurs moléculaires préassemblés à base de Pt(II), Pd(II) et Re(II) .....	16
I.1.2.2 Précurseur moléculaires préassemblés à base d'ions Cu(I), Ag(II) et Au(I) .....	21
I.2 Les complexes de Cu(I) luminescents .....	24
I.2.1 Introduction générale : .....	24
I.2.1.1 La luminescence: .....	24
I.2.1.2 La fluorescence retardée par activation thermique (Thermally Activated Delayed Fluorescence « TADF ») .....	27
I.2.2 Complexes de cuivre(I) émissifs .....	28
I.3 Conclusions : .....	38
Référence:.....	39
<b>CHAPITRE II</b> .....	51
II.1 Introduction : .....	53
II.2 Synthèse du précurseur de Cu(I) « A <sub>1</sub> » basée sur l'approche supramoléculaire en utilisant le clip bimétallique [Cu <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -dppm) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ].(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> et le cyanure de potassium KCN.....	55
II.3 Assemblage supramoléculaire luminescent de type "Cu <sub>8</sub> M" A <sub>2-4</sub> utilisant le précurseur A <sub>1</sub> et des connecteurs inorganiques de type tétracyanométallates K <sub>2</sub> [M(CN) <sub>4</sub> ] (M= Ni, Pd et Pt) .....	59
II.3.1 Synthèse des dérivés supramoléculaires A <sub>2-4</sub> .....	59
II.3.2 Structure à l'état solide des assemblages supramoléculaires A <sub>2-4</sub> .....	62
II.3.3 Propriétés photophysiques des assemblages supramoléculaires A <sub>2-4</sub> .....	64
II.3.3.a Propriétés optiques des assemblages supramoléculaires A <sub>2-4</sub> .....	64
II.3.3.b Propriétés d'émission des assemblages supramoléculaires A <sub>2-4</sub> .....	65
II.4 Le mécanisme de synthèse adaptative CDS .....	72
II.5 Assemblage supramoléculaire luminescent de type "Cu <sub>8</sub> Pd" « A <sub>5</sub> » utilisant le précurseur A <sub>1</sub> et la connecteur inorganique de type tétracyanométallates K <sub>2</sub> [Pd(CN) <sub>4</sub> ].....	75
II.5.1 Synthèse du dérivé supramoléculaire A <sub>5</sub> .....	75
II.5.2 Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire A <sub>5</sub> .....	76

II.5.3	Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire A <sub>5</sub> .....	78
II.6	Des nouveaux assemblages supramoléculaires luminescents A <sub>6-7</sub> utilisant le précurseur A <sub>1</sub> et les NaN(CN) <sub>2</sub> ou KC(CN) <sub>3</sub> .....	82
II.6.1	Synthèse du dérivé supramoléculaire A <sub>6-7</sub> .....	82
II.6.2	Structure à l'état solide des assemblages supramoléculaires A <sub>6-7</sub> .....	84
II.6.2.a	Caractérisation structurale des composés A <sub>6-7</sub> .....	84
II.6.3	Propriétés photophysiques à l'état solide des assemblages supramoléculaires A <sub>6-7</sub> .....	86
II.6.3.a	Propriétés optiques des assemblages supramoléculaires A <sub>6-7</sub> .....	86
II.6.3.b	Propriétés d'émission des assemblages supramoléculaires A <sub>6-7</sub> .....	87
II.7	Extension des réaction de CDS adaptives aux précurseurs K <sub>3</sub> M(CN) <sub>6</sub> et K <sub>4</sub> M(CN) <sub>8</sub> .....	94
II.7.1	Synthèse réalisée à partir du K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>6</sub> (A <sub>8</sub> ) .....	94
II.7.2	Synthèses réalisées à partir du K <sub>4</sub> M(CN) <sub>8</sub> [M = Mo (A <sub>9</sub> ) et W] .....	95
II.8	Conclusion.....	97
	Référence:.....	98
	Experimental part of the Chapter II.....	101
<b>CHAPITRE III</b> .....		119
III.1	Introduction .....	121
III.2	Assemblages supramoléculaires A <sub>10-13</sub> utilisant le précurseur A <sub>1</sub> , le ligand NaN <sub>3</sub> et différents centre métalliques à base de M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .x H <sub>2</sub> O (M = Co, Cu, Zn et Cd).....	123
III.2.1	Synthèses des dérivés supramoléculaires A <sub>10-13</sub> .....	123
III.2.2	Structure à l'état solide des assemblages supramoléculaires A <sub>10-13</sub> .....	125
III.2.3	Récupération des cristaux par précipitation.....	126
III.2.4	Propriétés photophysiques des assemblages supramoléculaires A <sub>10-13</sub> .....	129
III.2.4.a	Propriétés optiques des assemblages supramoléculaires A <sub>10-13</sub> .....	129
III.2.4.b	Propriétés d'émission des assemblages supramoléculaires A <sub>12</sub> et A <sub>13</sub> .....	130
III.3	Conclusion.....	132
	Référence.....	133
	Experimental part of the Chapter III .....	135
<b>CHAPITRE IV</b> .....		145
IV.1	Introduction : .....	147
IV.2	Nouveaux polymères de coordination luminescents (C <sub>n</sub> ) basés sur le précurseur A <sub>1</sub> et des ligands polytopiques à terminaison pyridine (D <sub>n</sub> ).....	148
IV.2.1	Synthèse des composés C <sub>n</sub> : .....	149
IV.2.2	Structure à l'état solide des composés C <sub>n</sub> .....	150
IV.2.3	Caractérisation des polymères C <sub>n</sub> par spectroscopie IR .....	158
IV.2.4	Propriétés d'émission de ces polymères C <sub>n</sub> .....	159

IV.2.4.1	Propriétés optiques du spectre d'absorption des composés.....	159
IV.2.4.2	Propriétés d'émission des composés $C_n$ .....	161
IV.3	Comportement thermique des composés $C_n$ .....	167
IV.4	Conclusion.....	169
	Référence.....	170
	Experimental part of the Chapter IV .....	171
	<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	185



## INTRODUCTION GENERALE

La chimie supramoléculaire (célébrée récemment par l'attribution du prix Nobel de Chimie 2016 à Feringa, Sauvage et Stoddart) dirigée par la coordination s'affirme depuis deux décennies comme étant une des approches synthétiques contemporaines les plus puissantes.<sup>1,2</sup> En utilisant cette technique, les chimistes peuvent à la fois élaborer de manière efficace et rapide des molécules très complexes et contrôler leur agencement à l'état solide et en solution. Cela permet notamment de cumuler de manière cohérente au sein des édifices moléculaires élaborés des propriétés physico-chimiques multiples et/ou complémentaires. En conséquence, les dérivés obtenus peuvent présenter de très forts potentiels dans le cadre du développement d'applications nouvelles et performantes dans des champs aussi divers que la médecine, la détection et l'extraction d'espèces (toxiques notamment), l'optoélectronique, l'éclairage...



*Figure 0- 1. Image satellite de l'Europe et ses lumières.*

Concernant le domaine de l'éclairage plus particulièrement, la surface de la planète touchée par l'éclairage artificiel nocturne a augmenté en moyenne de 2,2 % par an et la luminosité des zones déjà éclairées a également progressé à ce rythme.<sup>3</sup> La consommation d'électricité pour l'éclairage représente une part significative de la consommation d'électricité. La consommation mondiale pour l'éclairage est d'environ 20%.<sup>4</sup> En France, elle représentait, en 2018, environ 48% de la consommation totale d'électricité.<sup>5</sup>

Dans ce contexte, de nombreuses études sont actuellement consacrées au développement de nouveaux matériaux présentant des propriétés de luminescence. Ces composés sont très intéressants pour le développement de dispositifs optoélectriques, tel que les diodes électroluminescentes, les OLEDs [*OLED est l'acronyme de Organic Light-Emitting Diodes (en français, Diode électroluminescente organique), est un dispositif électrique permettant l'émission de lumière lors de l'application d'une tension à ses bornes*]. Ces diodes présentent un réel intérêt pour une utilisation massive du fait de leur faible consommation d'énergie et conviendraient donc parfaitement pour un éclairage urbain par exemple. Cependant, la plupart des composés produits actuellement sont basés sur des métaux lourds, tel que l'iridium ou bien encore le platine. Ces métaux sont chers et rares, ce qui empêche l'introduction de tels composés dans ce type d'éclairage à grande échelle. Une solution serait de développer des composés luminescents basés sur des métaux plus légers et plus abondants.

Parallèlement, une très forte attention est portée actuellement au développement de complexes de l'ion Cu(I) qui dans certains cas peuvent être très fortement luminescents à

l'état solide. En particulier, de tels composés sont présentés comme étant des candidats très attrayants afin de remplacer les substances émissives généralement utilisés dans des dispositifs d'éclairages modernes et économes en énergie. En effet, le cuivre est un élément abondant dans l'écorce terrestre (c'est le 26ème élément le plus abondant) et se trouve réparti de manière relativement homogène à l'échelle de la planète.

Des études approfondies récentes sur les complexes luminescents de Cu(I) ont permis d'identifier des propriétés photophysiques intéressantes telles que des phénomènes d'émission extrêmement performants avec un rendement quantique d'environ 100%,<sup>6,7</sup> la fluorescence retardée par activation thermique (TADF)<sup>8</sup> et la luminescence sensible aux stimuli externes.<sup>9</sup>

L'intégration de dérivés luminescents du Cu(I) au sein de dispositifs luminescents performants, accessibles et peu onéreux pourrait notamment rendre possible le remplacement des systèmes d'éclairages urbains actuels. Un des challenges qui demeure actuellement à être relevé en vue de cet objectif consiste à mettre au point de voies de synthèses très générales et rapides de nouvelles familles de dérivés stables et fortement luminescents du Cu(I). Dans ce cadre, la chimie supramoléculaire guidée par la coordination offre des perspectives très intéressantes du fait la large variété structurale des édifices moléculaires obtenus.<sup>10</sup>

Au commencement de ce travail de thèse, très peu d'études n'avaient rapporté utilisant des dérivés de l'ion Cu(I) en tant que précurseurs préassemblés conduisant d'une manière générale et systématique à de nouveaux assemblages supramoléculaires luminescents et multifonctionnels en utilisant la chimie supramoléculaire guidée par la coordination.

Le premier chapitre introductif décrit l'historique des assemblages obtenus par la chimie supramoléculaire guidée par la chimie coordination (CDS) ainsi que les principales classes de dérivés basés sur l'ion Cu(I) et la découverte de leurs différentes propriétés durant ces quarante dernières années.

Le deuxième chapitre a conduit à la mise en évidence une approche synthétique originale de chimie supramoléculaire adaptative guidée par la coordination en utilisant des précurseurs inorganiques à base de ligands cyano afin de développer de nouveaux assemblages supramoléculaires avec des structures originales et des propriétés potentielles de luminescence.

Le troisième chapitre montre l'utilisation d'un autre précurseur supramoléculaire qui a permis de mettre au point une nouvelle approche synthétique donnant accès à de nouveaux assemblages supramoléculaires polymétalliques associant de manière concertée ligands cyano et ligands azido.

Le quatrième chapitre décrit la synthèse de nouveaux polymères de coordination unidimensionnels (1D) obtenus par la réaction d'un métallacycle tétramétallique de Cu(I) avec des ligands à terminaison 4-pyridyl jouant le rôle de connecteurs ditopiques.

Ce chapitre est suivi d'une conclusion générale sur les travaux effectués et présente les perspectives qu'offrent ces nouvelles synthèses.

## Référence

- (1) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 6810–6918. <https://doi.org/10.1021/cr200077m>.
- (2) Lescop, C. Coordination-Driven Syntheses of Compact Supramolecular Metallacycles toward Extended Metallo-Organic Stacked Supramolecular Assemblies. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (4), 885–894. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00624>.
- (3) Cannat, G. L'éclairage nocturne artificiel de la Terre ne cesse de croître <http://autourduciel.blog.lemonde.fr/2017/11/24/leclairage-nocturne-artificiel-de-la-terre-ne-cesse-de-croitre/> (accessed May 28, 2019).
- (4) Zysman-Colman, E. Luminescent Materials for Solid-State Lighting. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8317–8317. <https://doi.org/10.1039/C5DT90049B>.
- (5) France, C. Énergie - Cussy-les-Forges : la commune pionnière pour l'éclairage public connecté dans l'Yonne [https://www.lyonne.fr/cussy-les-forges-89420/actualites/cussy-les-forges-la-commune-pionniere-pour-l-eclairage-public-connecte-dans-l-yonne\\_13561005/](https://www.lyonne.fr/cussy-les-forges-89420/actualites/cussy-les-forges-la-commune-pionniere-pour-l-eclairage-public-connecte-dans-l-yonne_13561005/) (accessed May 28, 2019).
- (6) Czerwieńiec, R.; Yu, J.; Yersin, H. Blue-Light Emission of Cu(I) Complexes and Singlet Harvesting. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8293–8301. <https://doi.org/10.1021/ic200811a>.
- (7) Ohara, H.; Kobayashi, A.; Kato, M. Simple and Extremely Efficient Blue Emitters Based on Mononuclear Cu(I)-Halide Complexes with Delayed Fluorescence. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (46), 17317–17323. <https://doi.org/10.1039/C4DT02709D>.
- (8) Czerwieńiec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Cu(I) Complexes – Thermally Activated Delayed Fluorescence. Photophysical Approach and Material Design. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *325*, 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.016>.
- (9) Kobayashi, A.; Kato, M. Stimuli-Responsive Luminescent Copper(I) Complexes for Intelligent Emissive Devices. *Chem. Lett.* **2016**, *46* (2), 154–162. <https://doi.org/10.1246/cl.160794>.
- (10) Kuehl, C. J.; Kryshenko, Y. K.; Radhakrishnan, U.; Seidel, S. R.; Huang, S. D.; Stang, P. J. Self-Assembly of Nanoscopic Coordination Cages of D<sub>3h</sub> Symmetry. *PNAS* **2002**, *99* (8), 4932–4936. <https://doi.org/10.1073/pnas.012540799>.



# **CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**



## I.1 Chimie supramoléculaire guidée par la coordination :

### I.1.1 Généralités :

Au-delà des approches synthétiques propres à la chimie moléculaire, où les atomes se combinent pour former des structures complexes, il existe un domaine d'association qui implique cette fois des liens entre molécules individuelles pour donner des assemblages aux multiples applications. Ce champ d'études, appelé chimie supramoléculaire a fait son apparition dans le dictionnaire Webster en 1903,<sup>1</sup> mais afin de centraliser toutes ces nouvelles connaissances, J-M. Lehn a redéfini ce concept de chimie supramoléculaire en 1978.<sup>2,3</sup> La chimie supramoléculaire peut être définie comme la chimie « par-delà la molécule », se concentre sur l'étude de la reconnaissance moléculaire et des assemblages de haut niveau de complexité formés par des interactions non covalentes. En 1987, le prix Nobel de chimie a été décerné conjointement à Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn et Charles J. Pedersen "pour leur développement et leur utilisation de molécules présentant des interactions spécifiques de structure à haute sélectivité". De nos jours, l'utilisation de la chimie supramoléculaire continue son expansion notamment pour comprendre les processus biologiques, d'auto-assemblage, la reconnaissance moléculaire, la catalyse et pour construire de nouveaux matériaux. En effet, la chimie supramoléculaire a été largement explorée dans divers domaines, notamment des machines moléculaires,<sup>4,5</sup> des capteurs moléculaires,<sup>6-9</sup> de l'absorption des gaz,<sup>10</sup> des nanoréacteurs,<sup>11</sup> de la catalyse chimique,<sup>11-16</sup> la construction d'édifices supramoléculaires complexes,<sup>17</sup> etc.. La chimie supramoléculaire peut ainsi être vue comme une discipline transversale de la chimie organique, de la chimie physique, de la chimie de coordination, de la chimie des polymères, de la science des matériaux, des sciences biologiques.<sup>18</sup>

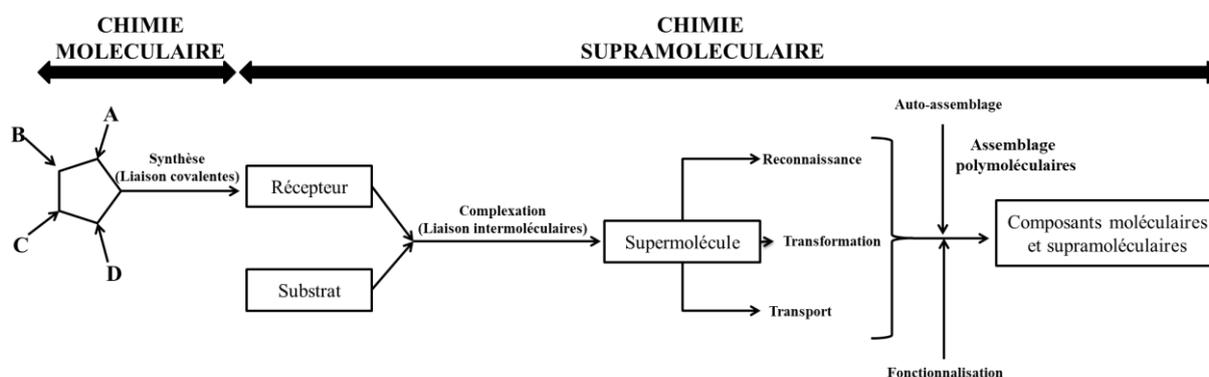


Figure I- 1. De la chimie moléculaire vers la chimie supramoléculaire.<sup>2</sup>

Un concept important associé à la chimie supramoléculaire est l'auto-assemblage supramoléculaire,<sup>17,19-27</sup> qui traite de la manière dont les composants individuels discrets interagissent via des interactions intermoléculaires afin de constituer, lors de leur association spontanée, des assemblages fonctionnels d'ordre élevé. L'accumulation de ces interactions non covalentes très simples et localisées est omniprésente dans la complexité des systèmes naturels (tels que l'ADN, les protéines, les membranes, les micelles, etc.).

En s'inspirant de tels processus, au cours des deux dernières décennies, la chimie supramoléculaire axée sur la coordination (CDS) s'est affirmée comme une des approches synthétiques contemporaines les plus puissantes en synthèse chimique. L'association

d'éléments moléculaires via des interactions faibles et réversibles permet ainsi la formation d'édifices de configurations géométriques prédéfinies : il suffit pour cela de choisir judicieusement les constituants moléculaires (position des atomes coordinants par exemple ou susceptibles d'entrer en liaison hydrogène). Cette situation suggère un langage imagé ; chaque élément a « reconnu » l'autre et s'est associé avec lui : c'est le concept de « reconnaissance moléculaire » qui permet un accès vers la compréhension et la prédiction de la formation de systèmes moléculaires organisés.<sup>28</sup> A ce jour, un nombre écrasant de dérivés multifonctionnels complexes a pu être obtenu basé sur des précurseurs pré-organisés à base d'ions métalliques et des ligands connecteurs aromatiques rigides ayant des formes et des connectivités prédéterminées. Dans ce champ, les travaux de Stang,<sup>17,26,29</sup> Fujita,<sup>30-34</sup> Scheer,<sup>19,35-38</sup> Nitschke,<sup>39-44</sup> Lehn,<sup>2,45</sup> Severin,<sup>46,47</sup> Ward,<sup>48</sup> Raymond,<sup>16,49,50</sup> Clever<sup>51-53</sup> et beaucoup d'autres<sup>54-56</sup> ont ainsi montrés de manière indépendante qu'une grande variété de complexes métalliques et de ligands connecteurs peuvent s'assembler pour former différentes architectures supramoléculaires.

### **I.1.2 L'utilisation de clips moléculaires pré-organisés pour la conception d'assemblages supramoléculaires**

Notre approche synthétique se base sur l'obtention d'assemblages supramoléculaires guidés par des liens de coordination. Elle repose sur l'identification et le développement de clips moléculaires polymétalliques préassemblés, ayant des géométries permettant alors d'accéder à des architectures supramoléculaires très précises au sein desquelles des propriétés intrinsèques de luminescence sont, dans ce travail, spécifiquement recherchées.

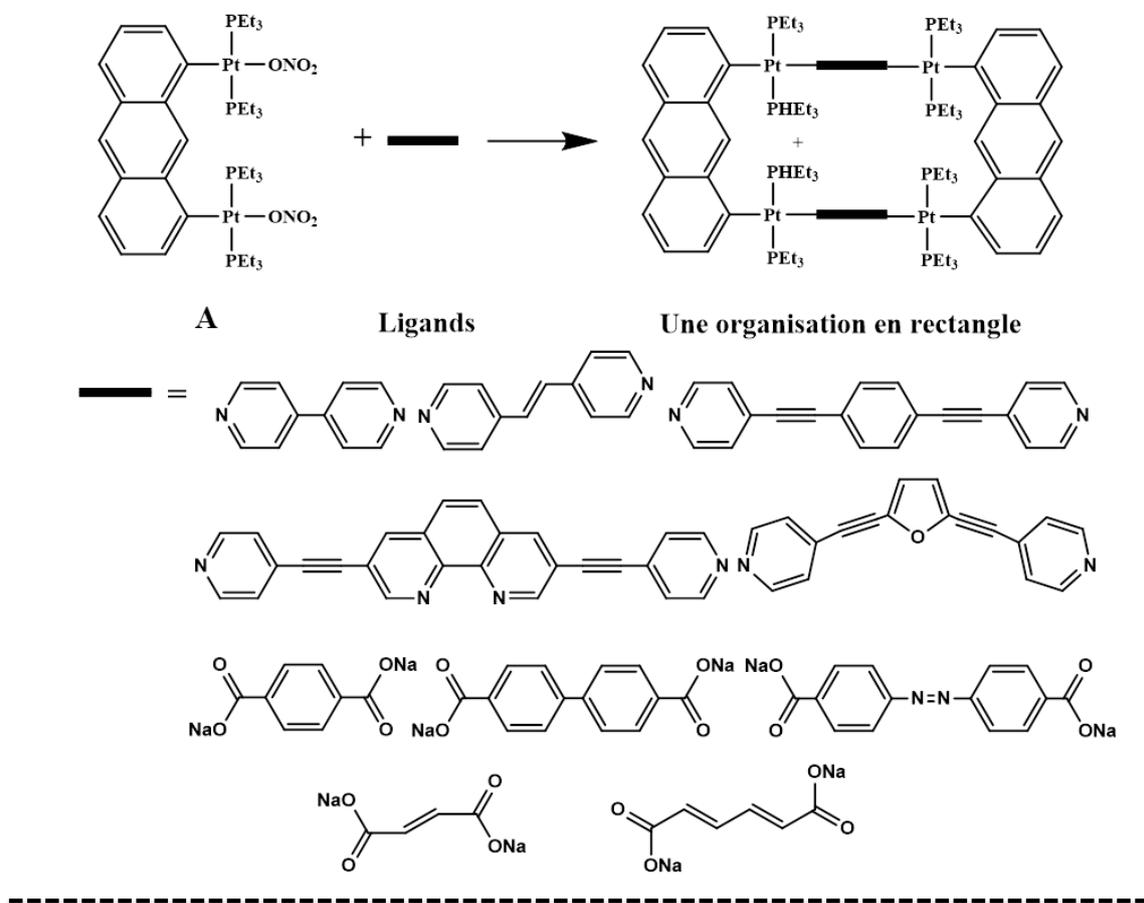
Dans la grande majorité des cas, les clips moléculaires sont une classe spécifique de complexes comportant des centres métalliques pontés par des ligands organiques et connectés à au moins deux ligands labiles. Cette partie porte sur l'établissement des premiers paradigmes d'auto-assemblage axés sur la coordination vers des ensembles supramoléculaires bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D) complexes et discrets au cours de la dernière décennie. Nous commençons par une discussion des différentes approches développées par différents groupes pour assembler des architectures supramoléculaires finies.

#### **I.1.2.1 Précurseurs moléculaires préassemblés à base de Pt(II), Pd(II) et Re(II)**

La préparation sélective d'assemblages supramoléculaires dépend des informations codées dans les blocs de construction complémentaires qui constituent le squelette des architectures ciblées. La nature hautement directionnelle et prévisible de la sphère de coordination d'un d'ion métallique donné constitue une caractéristique essentielle de l'auto-assemblage guidé par la coordination pour diriger les synthèses vers les topologies ciblées des architectures finales. Ces ensembles ont généralement été préparés en utilisant des métaux de transition bien spécifiques comme unités directrices, en raison des préférences de leurs sphères de coordination bien définies et rigides, tels que les ions Pt(II) et Pd(II).

Dans les années 2000, Stang et al. ont mis en réaction les clips pré-organisés **A** et **B** basé sur l'ion Pt(II), avec des dérivés bipyridyles et dicarboxylates comme ligands connecteurs permettant la synthèse d'assemblages supramoléculaires ayant une organisation en rectangle,<sup>57-61</sup> triangle<sup>58</sup> et rhomboïde<sup>62,63</sup> (Figure I-2).

En utilisant des approches similaires, Stang et d'autres groupes ont par la suite synthétisé plusieurs clips organométalliques bimétalliques de l'ion Pt(II) pour concevoir une série de dérivés supramoléculaires multimétalliques à base de l'ion Pt(II) comprenant des rectangles, des prismes, des triangles, des carrés, des rhomboides et autres.<sup>17</sup>



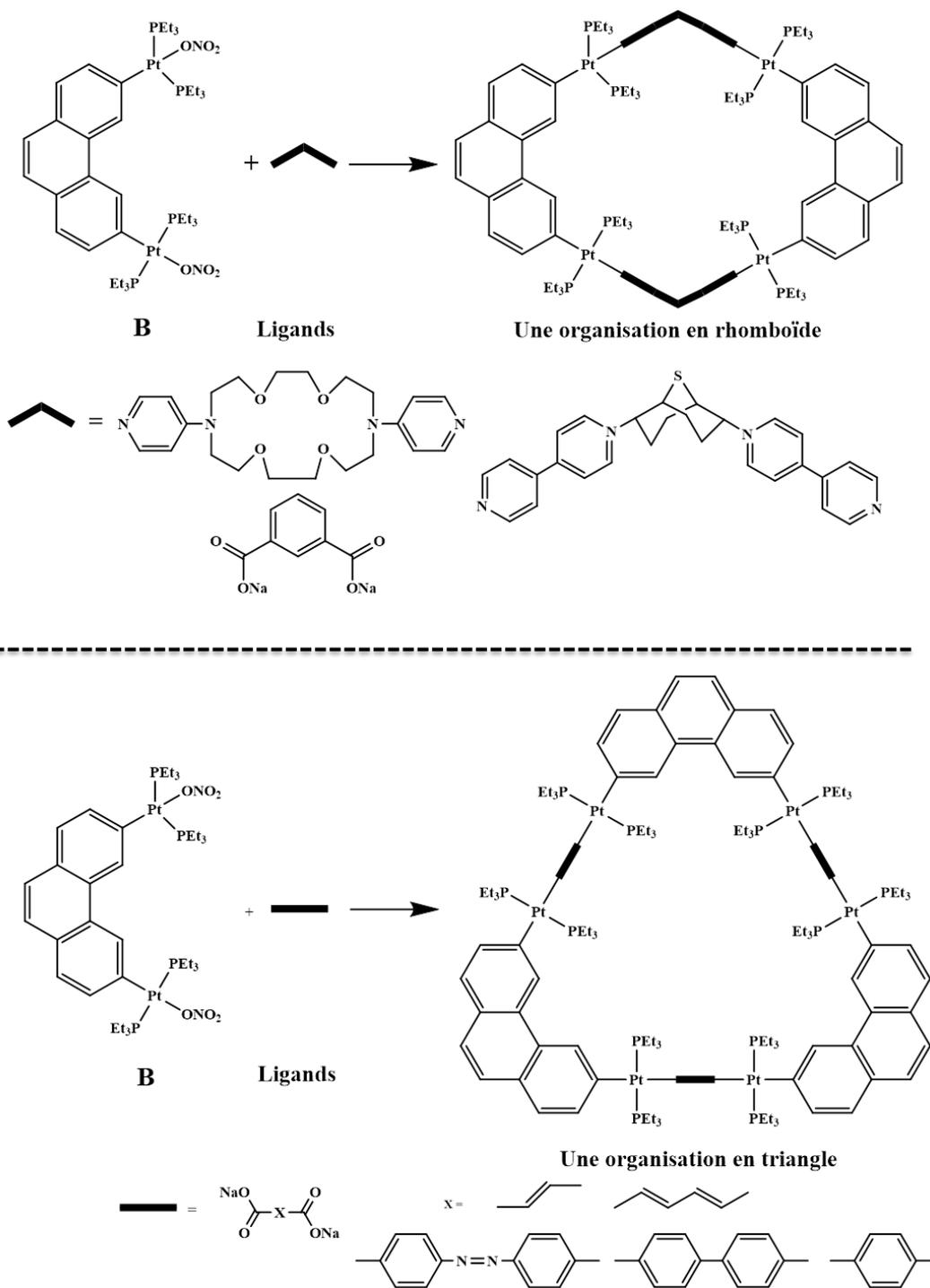
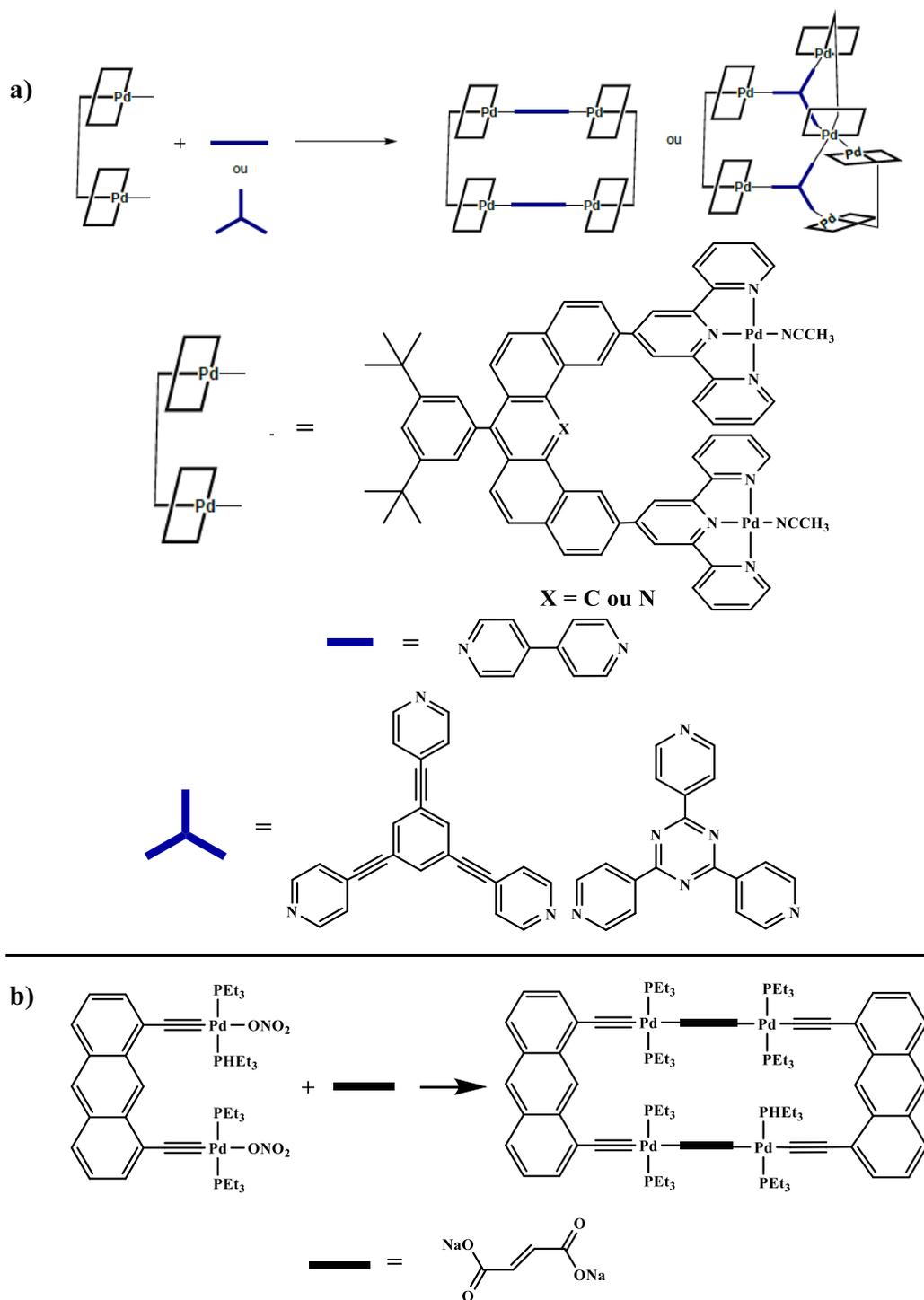


Figure I-2. Dérivés synthétisés à partir des clips A et B et de ligands rigides ditopiques.

Ainsi Bosnich et al. ont développé de nouveaux rectangles<sup>64</sup> et prismes trigonaux<sup>65</sup> à partir d'un clip moléculaire basée sur deux ions de palladium Pd(II), des unités de terpyridines et en présence de différents ligands connecteurs rigides (Figure I-3a). Un rectangle neutre<sup>61</sup> a aussi été développé, en utilisant un clip moléculaire bimétallique à base de l'ion Pd(II) basé sur un ligand assembleur à fonction éthyne et réagit avec du fumarate disodique en tant que ligand liant donneur (Figure I-3b).



Hupp et al. ont synthétisé des rectangles moléculaires neutres à base de rhénium de manière progressive en créant d'abord un précurseur bimétallique préorganisé stable en utilisant un ligand benzimidazole dianionique rigide et l'assemblant ensuite en ajoutant des ligands dipyridyle ditopiques (Figure I-4).<sup>66-68</sup>

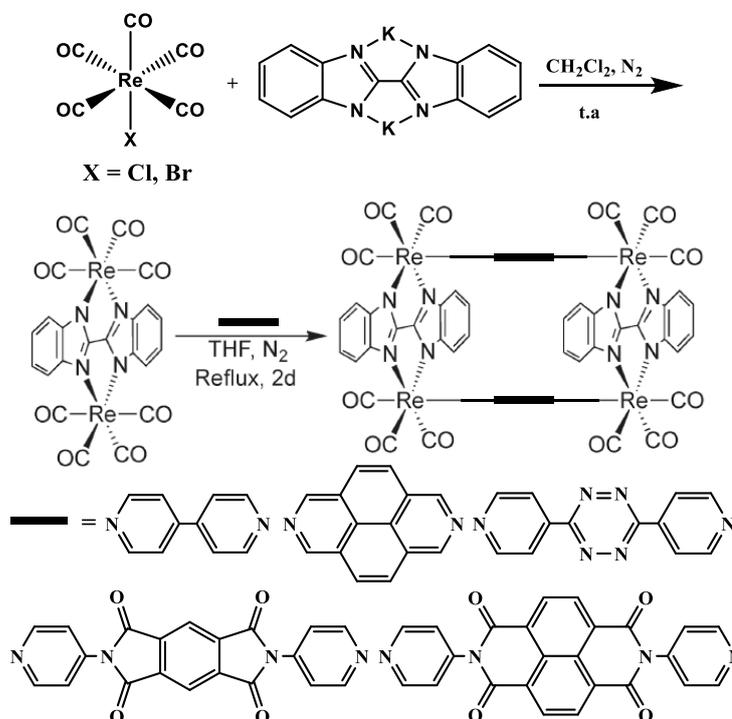


Figure I-4. Dérivés obtenus à partir d'un clip à base de l'ion Re(I) et ligands dipyridyle ditopiques.

Un certain nombre de métalloprismes à base des ions Re(I), Ru(II), Ir(I) et Rh(I) avec le ligand tridentate triazine, 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine a également été rapportée. Ainsi Hupp et al. ont décrits la synthèse d'un prisme trigonal en utilisant le précurseur bimétallique préparé à partir de ligands fac-Re(CO)<sub>5</sub>Cl et 2,2-bipyrimidine et le ligand à cœur triazine (Figure I-5).<sup>69</sup>

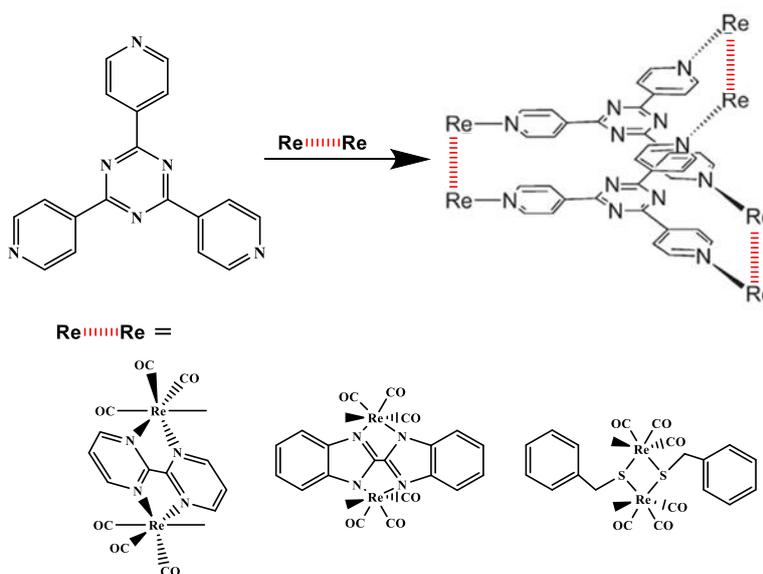


Figure I-5. Dérivés obtenus à partir du clip fac-Re(CO)<sub>5</sub>Cl et un ligand à cœur triazine.

Aussi, une série de rectangles moléculaires luminescents  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-bpy})\text{Br}\}\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-L})\text{Br}\}]_2$  a été obtenue en mettant en réaction des clips de type  $\text{fac-Re}(\text{CO})_3\text{Br}$  avec des ligands bipyridines de longueur variable (L) (Figure I-6).<sup>70</sup> Ces rectangles moléculaires  $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-bpe})\text{Br}\}\{\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-L})\text{Br}\}]_2$ , présentent des propriétés de luminescence sous excitation ultra-violet (UV).<sup>71</sup> Sun et Lees ont également décrit une série de macrocycles neutres auto-assemblés comportant des  $\text{fac-Re}(\text{CO})_3\text{X}$  (X = Cl, Br) et des ligands pontants bipyridyles linéaires.<sup>72</sup>

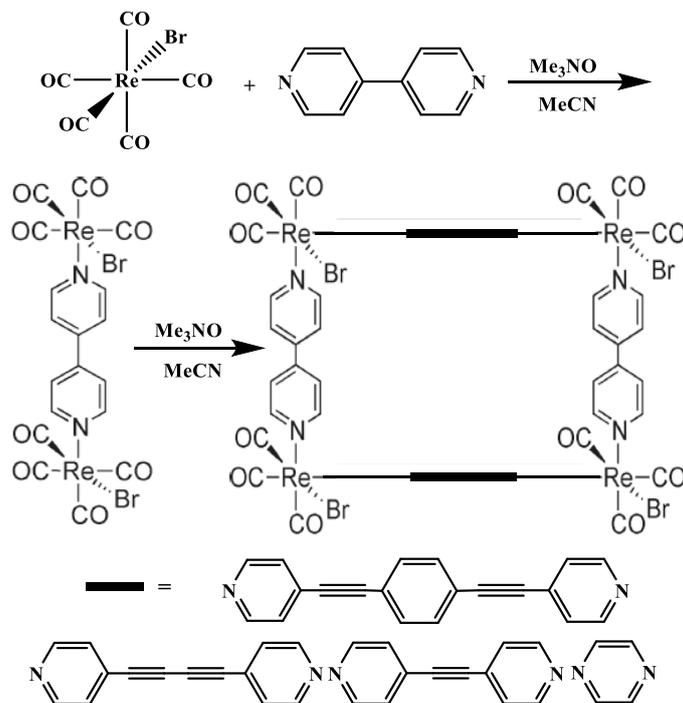
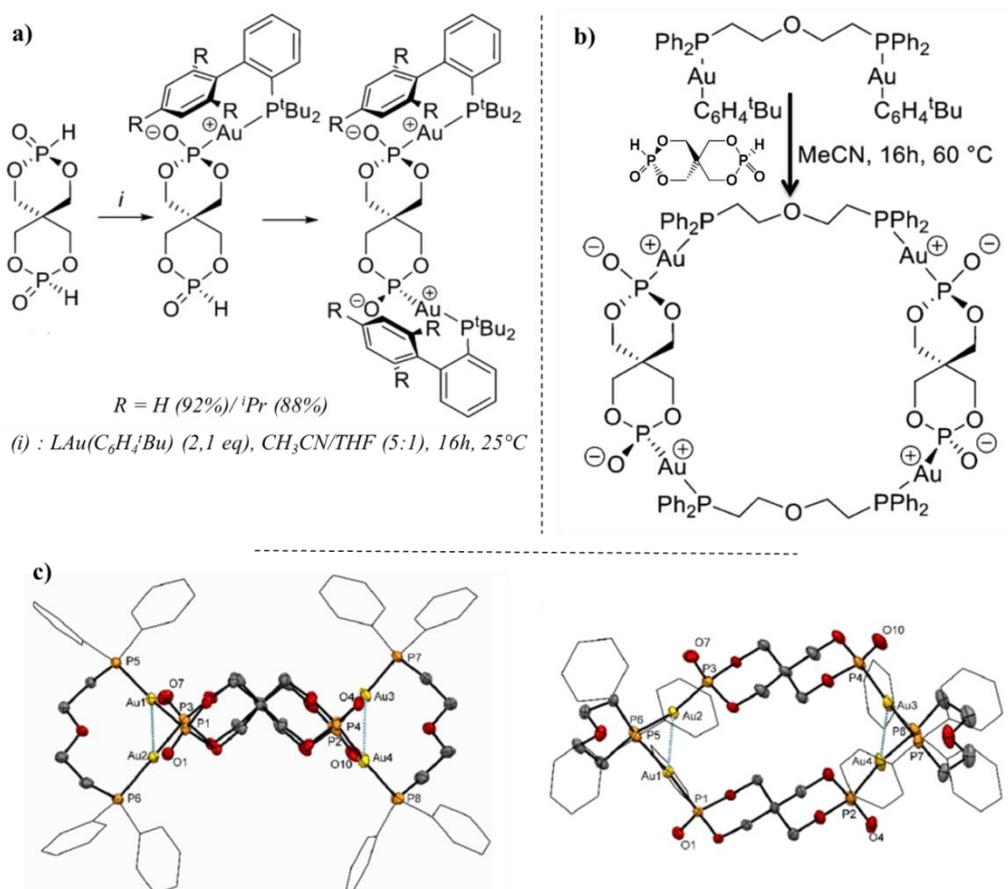


Figure I- 6. Dérivés obtenus à partir du clip  $\text{fac-Re}(\text{CO})_3\text{Br}$  et de ligands bipyridines.

### I.1.2.2 Précurseur moléculaires préassemblés à base d'ions Cu(I), Ag(II) et Au(I)

En plus de ce qui a été présenté, un certain nombre de dérivés supramoléculaires a aussi été synthétisé à partir de clip moléculaires basés sur des ions métalliques tels que l' $\text{Au}(\text{I})$ ,<sup>73-80</sup> et l' $\text{Ag}(\text{I})$ <sup>81-84</sup> avec des ligands rigides.

Récemment, Stockland et al. ont démontré qu'un diphosphite spirocyclique (sous sa forme hydrogénophosphonate) peut être utilisé avec succès pour la préparation de complexes bimétalliques et métallomacrocycles «  $\{[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{Au}_4[\text{PO}_3(\text{C}_5\text{H}_8)\text{O}_3\text{P}]_2$  » par un processus de protodéauration/cyclisation (Figure I-7). La structure des rayons X d'un métallomacrocycle a révélé une structure asymétrique retenue par deux interactions aurophiliques (Figure I-7c).<sup>80</sup>



**Figure I- 7.** a) Synthèse de complexes bimétalliques par protodéauration ; b) synthèse d'un métallomacrocyclé par protodéauration /cyclisation ; c) structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X du métallomacrocyclé.

Dans ce contexte, un nombre limité de dérivés supramoléculaire basés sur l'ion de Cu(I) a été développé.<sup>17</sup> En effet l'ion Cu(I) n'est pas, a priori, adapté pour être impliqué dans des processus d'associations supramoléculaires guidés par la chimie de coordination. Il est en effet présumé que cet ion présente une sphère de coordination très labile et peu directionnelle (ce qui est effect le cas dans un grand nombre de ses complexes). Il est donc a priori peu adapté pour construire des précurseurs supramoléculaires présentant des sites potentiels de coordination très directionnels.

Néanmoins, des travaux réalisés dans notre groupe ont précédemment démontrés qu'il est possible de contourner cette limitation en utilisant des précurseurs du Cu(I) dimériques basés sur des ligands assembleurs polytopiques organophosphorés et ayant des distances intermétalliques faibles. Des complexes précurseurs préorganisés et stables sont ainsi obtenus et ont pu être utilisés pour obtenir de manière très générale de nombreux assemblages supramoléculaires compacts.<sup>25</sup> Selon cette approche supramoléculaire, un dimère de Cu(I) chélaté par deux ligands 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm) va être plus particulièrement utilisé dans ce travail comme clip moléculaire (Figure I-8).<sup>85</sup> En effet, le précurseur bimétallique  $[Cu_2(\mu_2-dppm)_2(CH_3CN)_4]_2(PF_6^-)_2$  peut être utilisé afin d'obtenir de nouveaux assemblages supramoléculaires. Il présente un arrangement à l'état solide dans lequel la distance intermétallique de 3,76 Å exclut toute interaction métalophile entre les deux ions Cu(I).



## I.2 Les complexes de Cu(I) luminescents

### I.2.1 Introduction générale :

#### I.2.1.1 La luminescence:

La luminescence est le terme général utilisé pour décrire l'émission de la lumière d'une substance due à la désexcitation des électrons d'un état excité et le retour de cette substance à son état fondamental.<sup>87</sup> Le terme «*luminescence*» aurait été inventé par Wiedemann en 1889.<sup>88</sup> Cette émission de lumière peut avoir plusieurs origines, mais nous nous intéresserons à la photoluminescence qui est représentée par la Figure suivante :



Figure I- 10. Principe de la photoluminescence.

Sous l'effet d'un rayonnement lumineux suffisamment énergétique une molécule passe dans un état excité. Il peut revenir à son état fondamental, soit par conversion interne (perte d'énergie sous forme de phonon), soit par l'émission d'un photon : c'est la désexcitation luminescente.<sup>88</sup>

La photoluminescence peut être généralement divisée en deux catégories (fluorescence et phosphorescence), qui se distinguent par les propriétés électroniques de l'état excité à partir duquel l'émission se produit.<sup>89</sup> L'émission de la luminescence qui se produit à partir d'un état singulet excité est appelée fluorescence. Par contre, dans certains cas, un croisement inter-système peut permettre au chromophore de passer d'un état singulet excité à un état triplet excité (Figure I-11). Les règles de sélection interdisent les émissions avec changement de multiplicité de spin, c'est la raison pour laquelle le système reste bloqué en théorie dans cet état triplet excité. Des modifications de l'environnement électronique permettent parfois une relaxation radiative directe de l'état triplet excité vers le niveau fondamental, c'est la phosphorescence. En général, cela induit que la principale différence observable expérimentalement entre la fluorescence et la phosphorescence est la période dans laquelle la décroissance de l'émission de lumière se produit. Il est à noter que pour certains luminophores, tels que les complexes métal-ligand, il n'y a pas de distinction claire entre la fluorescence et la phosphorescence sur la base stricte de ce critère du temps de décroissance.

Les différents processus électroniques engendrés par l'absorption de lumière par une substance luminescente (appelée également luminophore ou luminochrome) peuvent être représentés par un diagramme de Jablonski (Figure I-11).

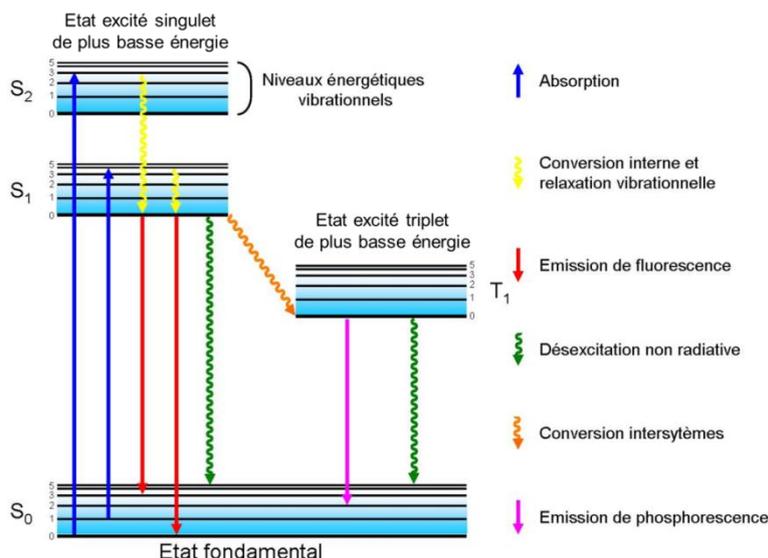


Figure I- 11. Diagramme de Jablonski.<sup>90</sup>

L'état électronique singulet fondamental ainsi que les deux premiers états électroniques singulets excités sont respectivement représentés par S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>. Chacun de ces niveaux d'énergie électronique, ainsi que l'état excité triplet (T<sub>1</sub>), comprend plusieurs sous niveaux d'énergie vibrationnelle notés 0, 1, 2, etc.

A température ambiante, l'énergie thermique n'est pas suffisante pour peupler les états énergétiques S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub>. C'est l'absorption de l'énergie lumineuse apportée par un photon qui permet de peupler ces états excités. L'absorption a généralement lieu depuis les niveaux vibrationnels les plus bas de l'état fondamental car ce sont les plus peuplés. Un fluorophore est généralement excité jusqu'aux niveaux vibrationnels élevés, que ce soit ceux de S<sub>1</sub> ou de S<sub>2</sub>. Les molécules excitées se relaxent ensuite rapidement par conversion interne jusqu'au niveau vibrationnel le plus faible (0) de l'état excité S<sub>1</sub>. Le retour à l'état fondamental S<sub>0</sub> depuis le niveau vibrationnel 0 de l'état S<sub>1</sub> peut alors avoir lieu par émission d'un photon, ce qui correspond à la fluorescence, ou par désexcitation non radiative (principalement par dégagement de chaleur). D'autre part, des phénomènes concurrents comme le transfert d'énergie entre fluorophores ou vers un inhibiteur de fluorescence peuvent également avoir lieu à l'état excité. Ces processus concurrents de l'émission de fluorescence font que le nombre de photons émis est très généralement inférieur aux nombre de photons absorbés. Pour certaines molécules, un processus de conversion intersystème autorise le peuplement de l'état excité triplet T<sub>1</sub> depuis l'état excité singulet S<sub>1</sub>. Le retour à l'état S<sub>0</sub> peut dans ce cas s'effectuer soit par émission de lumière, on parle alors de phosphorescence, soit par désexcitation non radiative. L'état excité triplet T<sub>1</sub> étant moins énergétique que S<sub>1</sub>, l'énergie libérée par la phosphorescence est plus faible que celle liée au processus de fluorescence. L'émission de phosphorescence est ainsi décalée vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à l'émission de fluorescence.

Tout d'abord, la molécule dite phosphorescente qui absorbe de l'énergie lumineuse va être amenée à se désexciter en un temps relativement plus long (10<sup>-6</sup> – 10 s) que pour la fluorescence (10<sup>-12</sup> – 10<sup>-6</sup> s), ce qui s'accompagne à notre échelle par une réémission de lumière qui persiste après la désexcitation. La désexcitation passe donc pour la

phosphorescence par un état triplet qui a la particularité de durer un temps qui peut être observable par l'œil humain (de quelques microsecondes à plusieurs heures contre du quasi instantané à la microseconde pour la fluorescence).

Un intérêt a été porté pour élaborer de nouveaux assemblages supramoléculaires présentant des propriétés de luminescence et basées en particulier sur des complexes de métaux de transition  $d^8$  ou  $d^{10}$ . En effet, ceux-ci possèdent des caractéristiques qui les rendent particulièrement intéressants dans la recherche de propriétés luminescentes et leurs applications potentielles par rapport aux luminophores organiques. Dans le domaine de l'électroluminescence, les complexes de métaux de transition présentent également des avantages par rapport à leurs concurrents organiques.<sup>91</sup> Une meilleure efficacité de phosphorescence par rapport aux dopants organiques : les états triplets des complexes de coordination ayant une durée de demi-vie de plusieurs ordres de grandeur plus courte que ceux des composés organiques, sont moins susceptibles de subir les conversions internes non radiatives. Par exemple, l'état  $T_1$  du naphthalène a une durée de demi-vie de 2 s, alors que celle du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  est d'environ  $1 \mu\text{s}$ .<sup>92</sup>

Dans les complexes métal-ligand, généralement, les liens entre les ligands et les centres métalliques sont polarisés, ce qui implique que les orbitales moléculaires (OM) ne sont pas réparties également entre ces deux entités, mais plutôt localisées sur l'une ou sur l'autre. Les différents types de transitions électroniques peuvent être classés en trois grandes familles : les transitions centrées sur le métal (MC), les transitions avec transferts de charge (CT) et les transitions centrées sur un ligand (LC). Les schémas des OM nécessaires à chacune de ces catégories de transition sont illustrés à la Figure I-12.

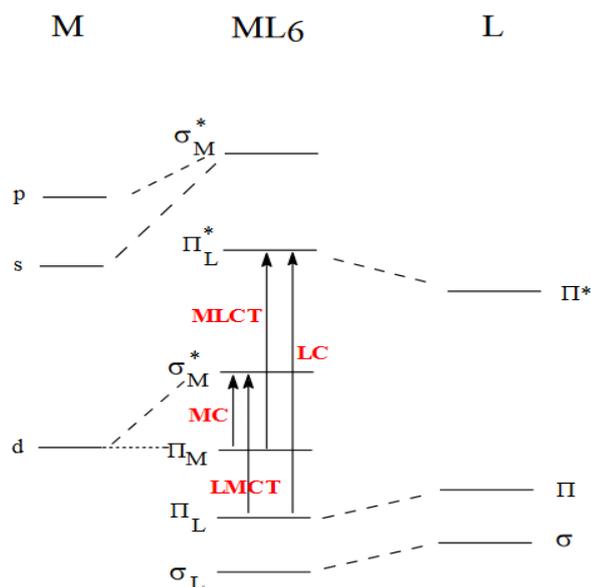


Figure I- 12. Configuration des OM d'un complexe octaédrique  $[\text{ML}_6]$  afin de démontrer une transition de type : MC; MLCT; LC ; LMCT entre le métal et le ligand.

En général, les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit :

➤ Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les bandes d'absorption correspondant aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

➤ Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands ( $M \rightarrow L$ ) ou inversement ( $L \rightarrow M$ ). Les bandes d'absorption correspondantes sont souvent fortes en intensité et sont localisées dans l'UV ou le visible. Elles sont souvent observées avec les métaux de transition de configuration  $d^6$ ,  $d^8$  et  $d^{10}$ , des métaux avec un caractère réducteur plus grand et lorsque les ligands possèdent des orbitales basses en énergie avec un caractère  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ -accepteur comme les ligands polypyridine.

➤ Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (orbitales d). Elles sont appelées transitions d-d et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection. Elles se situent dans le visible ou le proche-IR ( $12000-28000 \text{ cm}^{-1}$ ).

### **1.2.1.2 La fluorescence retardée par activation thermique (Thermally Activated Delayed Fluorescence « TADF »)**

Le chromophore dans certains cas, dans son état triplet excité peut cependant retourner à l'état singulet excité en recevant une certaine quantité d'énergie, c'est le point de départ de la fluorescence retardée.

Récemment, la recherche dans le domaine de la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) présentée par des complexes organométalliques et des molécules organiques a suscité un énorme intérêt en raison de la remarquable variabilité des propriétés d'émission observées.<sup>93</sup> Le concept de TADF n'est pas nouveau puisqu'il a été signalé pour la première observée par Perrin et al. en 1929,<sup>94</sup> et a été étudié par quelques autres au cours du 20ème siècle.<sup>95,96</sup> Notamment, c'est en 2012 que Chihaya Adachi a utilisé le mécanisme TADF pour créer une diode électroluminescente organique (OLED) efficace sans utiliser de phosphorescence, accordant au mécanisme de TADF une attention généralisée dans le cadre du développement de nouveaux matériaux luminescents. Ce processus est actuellement à l'étude par de nombreux groupes de recherche à travers le monde.<sup>97</sup>

Une description simplifiée du mécanisme TADF est la suivante. Dans un émetteur TADF, les niveaux  $S_1$  et  $T_1$  sont fortement couplés, ce qui permet un croisement inter-système (ISC) entre les deux niveaux. De plus, la différence d'énergie entre le  $S_1$  et le  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) y est faible, avec un  $\Delta E_{ST}$  approximatif pour un TADF efficace inférieur à  $100 \text{ meV}$  ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce petit intervalle d'énergie permet le croisement intersystème inverse (RISC), où les excitons du  $T_1$  sont convertis en  $S_1$  dans un processus activé thermiquement. Une fois dans l'état  $S_1$ , les excitons peuvent relaxer à l'état fondamental  $S_0$  par fluorescence. Puisque le RISC est un processus lent, la fluorescence des excitons une fois triplés se produit plus tard que la fluorescence des excitons créés directement dans l'état  $S_1$  et donc cette fluorescence est appelée fluorescence retardée, d'où le nom TADF. En effet, on note qu'à température ambiante, le dérivé présentant ce processus, a des temps de vie de l'état excité très courts, avec des rendements quantiques généralement élevés. A basse température, ce peuplement n'est plus possible et la transition  $T_1$  vers  $S_0$  étant interdite par les règles de sélection est bien plus lente et un temps de vie plus élevé de l'état excité est observé. Les temps de vie liés au

TADF à température ambiante sont donc beaucoup plus courts ( $\leq 20 \mu\text{s}$ ) que pour ceux correspondant à la phosphorescence ( $\sim 300 \mu\text{s}$ ). Il est à noter enfin qu'aucune fluorescence directe ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), dont les temps de vie seraient encore plus faibles, n'a pu être observée lors ces études.<sup>98</sup>

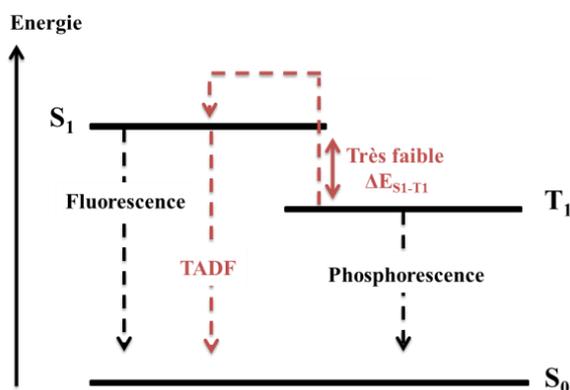


Figure I- 13. Mécanismes simplifiés de la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF).

Dans le cadre de ce phénomène de TADF la variation thermique du temps de vie de l'état excité suit la relation suivante :

$$\text{Equation (1)} \quad \tau(\text{obs}) = \frac{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)}{\frac{1}{\tau(T_1)} + \frac{1}{3\tau(S_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)}$$

Avec :

- $\tau(\text{obs})$  : le temps de vie observé,
- $\tau(S_1)$  : le temps de vie associé à l'état singulet  $S_1$ ,
- $\tau(T_1)$  : le temps de vie associé à l'état triplet  $T_1$ ,
- $k_B$  : la constante de Boltzmann,
- $T$  : la température,
- $\Delta E_{ST}$  : la différence d'énergie entre les états excités  $S_1$  et  $T_1$ .

Ces processus a été mis en évidence avec certaines molécules organiques,<sup>99</sup> mais aussi avec des complexes organométalliques et de coordination et notamment avec des complexes de Cu(I).<sup>100-102</sup>

### I.2.2 Complexes de cuivre(I) émissifs

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif et très abondant dans la croûte terrestre (60 mg/kg, 60 000 fois plus abondant que l'iridium par exemple). En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2.

Grâce à une combinaison particulière de caractéristiques électroniques et structurales (par exemple, structure géométrique flexible, caractère chromophorique, luminescence, comportement électrochimique), les complexes de Cu(I) ont suscité un grand intérêt dans plusieurs domaines tels que la chimie supramoléculaire, les machines moléculaires, la

catalyse, la spectroscopie ultra-rapide, la conversion de l'énergie solaire, l'optoélectronique et la luminescence.<sup>100</sup>

Les propriétés optiques des complexes du Cu(I) sont directement liées à sa configuration électronique  $d^{10}$ . En effet, cette configuration favorise une transition électronique du métal vers les ligands (MLCT) dont les orbitales antiliantes  $\pi^*$  sont souvent très accessibles. L'ion Cu(I) est ainsi largement utilisé pour construire des complexes de coordination  $d^{10}$  avec des états excités associés à des MLCT avec un petit gap d'énergie singulet-triplet ( $\Delta E_{ST}$ ) pour récolter efficacement des excitons triplets pour l'émission TADF.

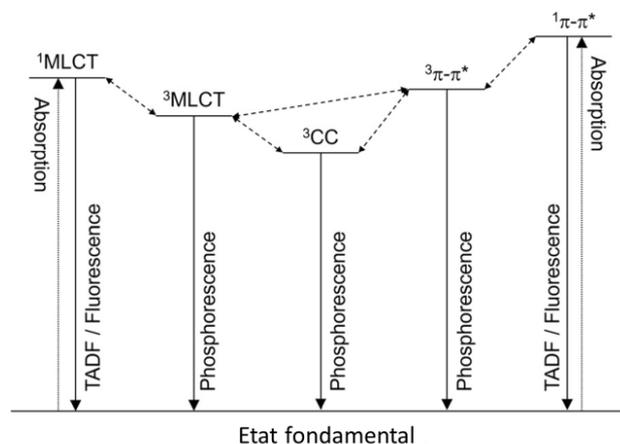


Figure I- 14. Divers états excités émissifs dans des complexes de Cu(I) luminescents.

Les complexes de Cu(I) ont généralement une géométrie tétraédrique déformée autour de l'atome de Cu(I). Les structures pseudo-tétraédriques, malheureusement, présentent souvent du côté de leurs propriétés de luminescence un rendement quantique peu élevé en raison de mécanismes de désexcitation non radiative accrus provoqués par la possibilité de distorsion géométrique facilement réalisée dans les états excités. Pour surmonter ce problème, la manière la plus remarquable dans la conception de complexes de Cu(I) hautement luminescents via un mécanisme de TADF est d'introduire des ligands chromophores volumineux autour du Cu(I) limitant les possibilités des modifications géométriques et protégeant le centre métallique de l'environnement.

D'autres manières incluent la préparation de complexes de coordination où les centres métalliques Cu(I) présentent une géométrie trigonale-plan ou linéaire et des ligands rigides pour entraver les possibilités de distorsion géométrique dans les états excités. Il est aussi possible d'élaborer des structures complexes multi-nucléaires de l'ion Cu(I) où les centres métalliques se retrouvent dans les édifices supramoléculaires complexes polycycliques et contraints géométriquement.

### Développement des dimères de cuivre(I) émissifs

La plupart de ces complexes de Cu(I) sont basés sur des ligands imines (N), phosphines (P) ou imine-phosphine ( $N^{\wedge}P$ ) se trouvant coordonnés sur un centre métallique de Cu(I). Au début des années 1980, Blasse et McMillin<sup>103</sup> ont rapporté que le complexe Cu(I) (Figure I-15) stabilisé par les ligands bis(triphénylphosphine)-phénanthroline présente une émission phosphorescente perçue comme étant jaune à l'état solide avec un temps de

relaxation de l'état excité prolongé à partir d'un état de transfert de charge à la température de l'hélium liquide (4,2 K), mais une fluorescence retardée perçue comme étant verte intense avec une courte durée de vie à la température ambiante (300 K). Ce complexe de Cu(I) est considéré comme le premier complexe de Cu(I) de type TADF décrit.

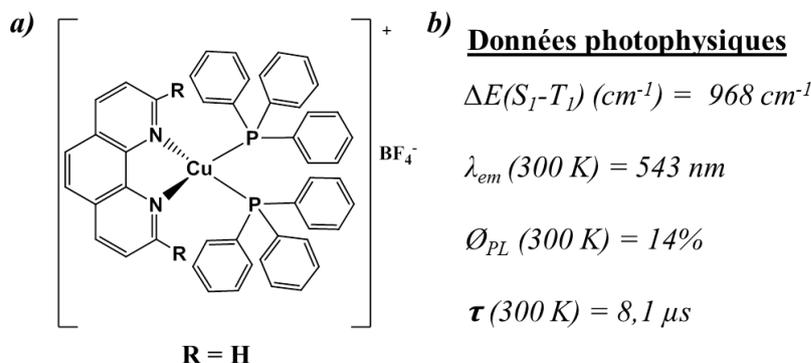


Figure I- 15. a) Structure moléculaire de ce complexe ; b) Propriétés d'émission en poudre à 300K.

En 2010, Peters et al. ont obtenu un complexe de Cu(I) dinucléaire sublimable et hautement émissif ( $\Phi_{PL} = 57\%$  à température ambiante) avec un ligand chélate qui peut créer un environnement rigide autour du centre du cuivre. Le dérivé  $[Cu(PNP-tBu)]_2$ , (PNP-tBu = bis(2- (ditertbutylphosphino)4-tert-butylphénylamide), a été utilisé en tant que dopant en couche émissive dans différents matériaux hôtes, tous ayant des énergies de triplet suffisantes pour éviter une extinction par phosphorescence verte.<sup>104</sup>

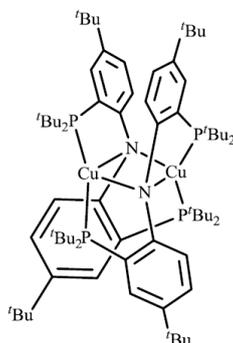


Figure I- 16. Représentation moléculaire du dimère de cuivre  $[Cu(PNP-tBu)]_2$ .

En 2014, De Cola et al. ont synthétisé trois complexes dimétalliques luminescents de Cu(I). Un complexe chargé positivement, **C**, a été synthétisé en utilisant le ligand tétrakis(diphénylphosphanyl)cyclobutane et la bis(5-méthylpyridine) comme ligand auxiliaire. Un autre complexe chargé, **D**, possède du tétrakis(di-2-méthoxyphénylphosphanyl)cyclobutane avec comme ligand auxiliaire le 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline. L'addition du ligand 5-(2'-pyridyl)-1H-1,2,3,4-tétrazole qui a été coordonné à l'ion du Cu(I) à la place de la phénanthroline, permet d'obtenir un complexe neutre luminescent, **E**. Tous les composés étudiés sont présentés schématiquement dans la Figure I-17.<sup>105</sup>

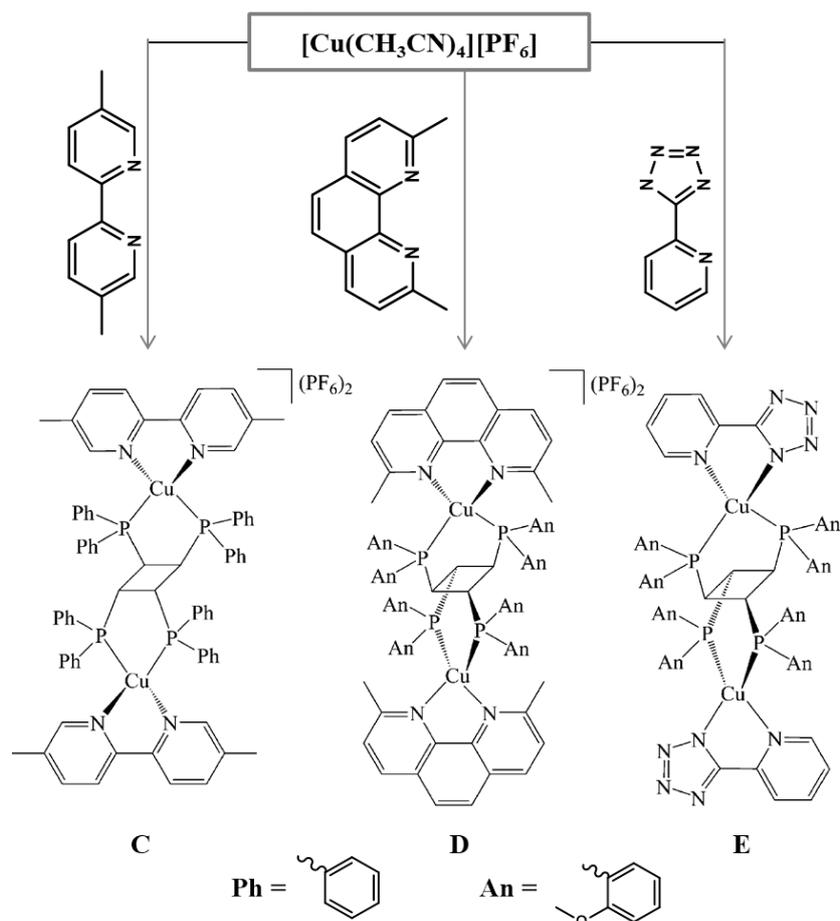


Figure I- 17. Synthèse et structures moléculaires des trois complexes homodimériques de Cu(I).

Actuellement un nombre croissant du complexe de Cu(I) est décrit présentant cette propriété de luminescence particulière de TADF. Un travail précurseur vraiment fondamental a été fait dans l'étude des propriétés photophysiques de ces composés par les recherches de Yersin et al. Yersin a récemment discuté des complexes de l'ion Cu(I) présentant des propriétés de TADF dans une revue.<sup>100,106</sup>

Dans la Figure I-18 nous présentons une sélection des quelques complexes (**F**, **G**, ...**M**) pris en compte en modifiant la sphère de coordination de ce centre métallique par différents ligands phosphines et imines.

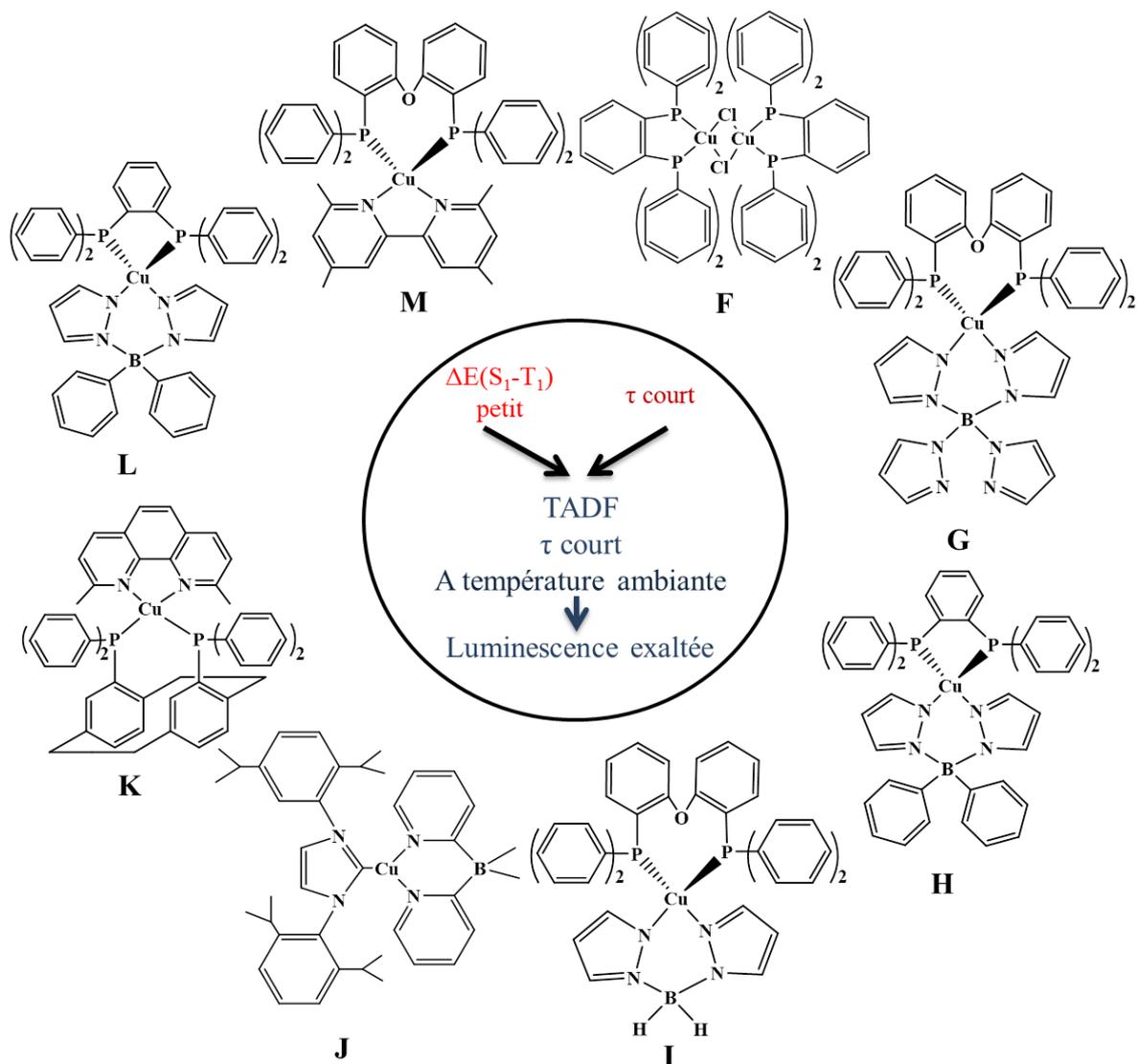
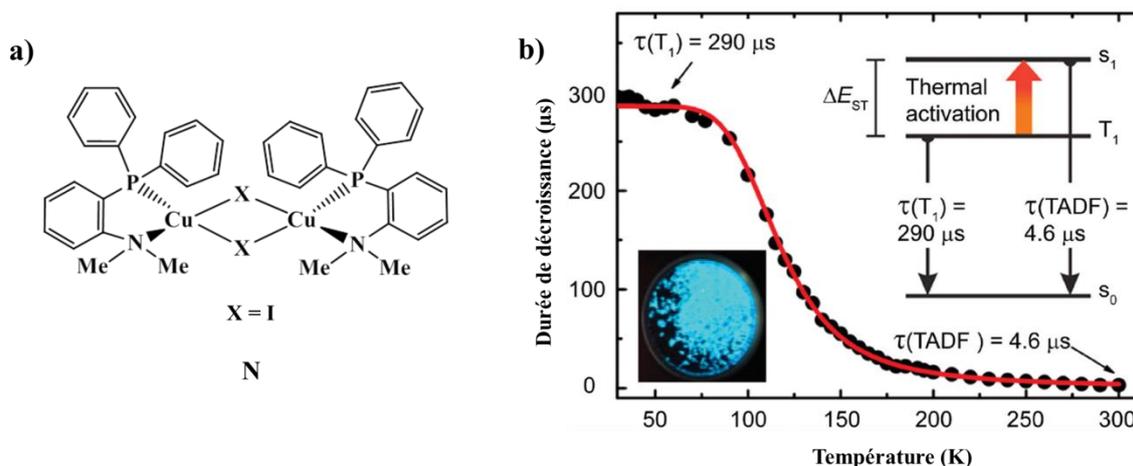


Figure I-18. Exemples récents de complexes de Cu(I) mono- et dinucléaires présentant du TADF étudiés par Yersin et al.

Parmi ces exemples, Yersin et al. ont notamment synthétisé (Figure I-19a) un complexe binucléaire de Cu(I) (N) pontés par halogénures avec des ligands aminophosphane chélateurs. A températures inférieures à 60K, ce complexe présente une phosphorescence typique avec une durée de vie de 290  $\mu$ s, tandis que les excitons de triplets sont efficacement transférés en excitons simples et génèrent une fluorescence retardée activée thermiquement avec une durée de vie de 4,6  $\mu$ s dans les conditions ambiantes.<sup>107</sup>



Plus récemment, cette équipe a développé une nouvelle classe de complexe de Cu(I) de type  $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{P}^\wedge\text{N})_3$  (**O**, Figure I-20) qui présente simultanément une fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) et une phosphorescence à la température ambiante avec un rendement quantique de photoluminescence total de 85 % et un temps de décroissance de l'émission de 7  $\mu\text{s}$  associé avec une écart énergétique  $\Delta E(\text{S}_1-\text{T}_1)$  de seulement  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Ce composé peut éventuellement être appliqué dans des OLED préparés à partir de l'évaporation des solutions du composé émetteur.<sup>108</sup> A partir de là, Yersin et ses collaborateurs, ont étendu cette étude à certains nombres des composés présentant des temps de vie plus courts, des rendements quantique d'émission plus élevés à température ambiante et des spectres d'émission avec profils très variés.<sup>106</sup>

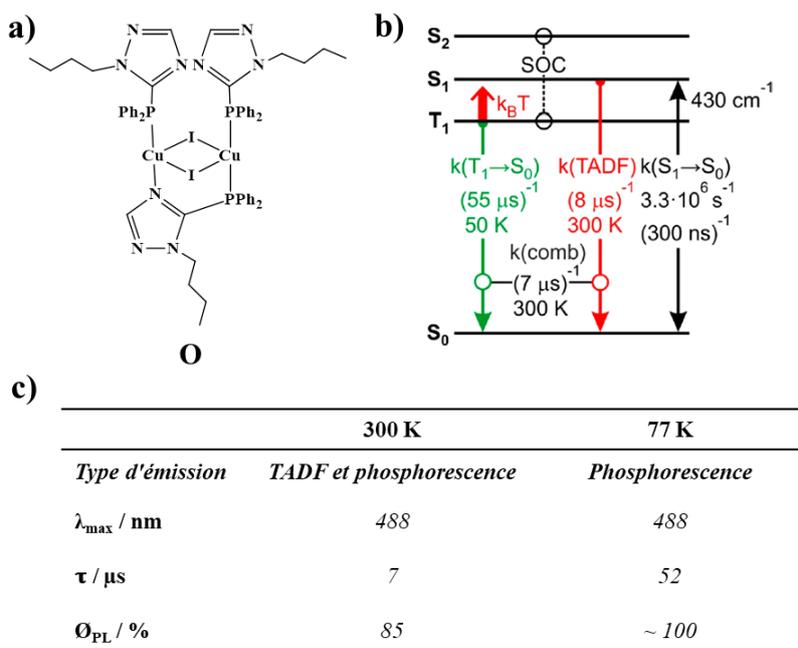


Figure I-20. a) Structure chimique de  $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{P}^\wedge\text{N})_3(\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(1\text{N-n-butyl-5-diphénylphosphino-1,2,4-triazole}))$  ; b) Diagramme simplifié des niveaux d'énergie et temps de décroissance de la poudre de  $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{P}^\wedge\text{N})_3$ . L'émission à température ambiante représente la TADF et la phosphorescence combinée. L'état  $\text{S}_2$  est affiché schématiquement pour illustrer un chemin d'accès SOC effectif ; c) Propriétés d'émission de  $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{P}^\wedge\text{N})_3$  en poudre à 300 et 77 K.

Par la suite, d'autres groupes ont également développés des études en parallèle avec des motivations similaires. La propriété de luminescence à l'état solide basée sur des ions Cu(I) peut être éventuellement associée avec d'autres propriétés telles que du méchanochromisme ou le vapochromisme.<sup>109–113</sup> On peut citer les travaux de Steffen,<sup>114–118</sup> qui étudie des complexes des Cu(I) assemblés par des ligands carbène et phosphine. Aussi, M. Kato a utilisé des complexes de Cu(I)-halogénures et des ligands phosphines et a montré de propriétés multifonctionnelles de thermo, vapo et mécanochromisme.<sup>119–123</sup> Parmi ces travaux, en 2017, Kato et al. ont notamment synthétisé deux complexes luminescents de Cu(I) monométalliques et ont étudié leurs structures cristallines, leurs propriétés de luminescence et leurs réactions d'échange de ligands induites par la vapeur à l'état solide. Le complexe **P**, ayant deux ligands 4Mepy et un ligand THF, présente une faible émission de couleur bleue ( $\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$ ,  $\phi = 0,02$ ), tandis que le complexe **P'**, qui possède trois ligands 4Mepy, présente une forte émission perçue comme étant bleu-vert ( $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ ,  $\phi = 0,63$ ) à température ambiante. Les mesures photophysiques détaillées et les calculs TD-DFT ont révélé que la luminescence des deux complexes est attribuable à la TADF à partir de l'état  $^1\text{MLCT}$  à la température ambiante. Une modulation supplémentaire (Figure I-21) des émissions a été obtenue en exposant **P'** à des vapeurs de pyrimidine ou de pyrazine, formant respectivement des complexes émissifs verts ( $\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$ ) ou orange ( $\lambda_{\text{em}} = 618 \text{ nm}$ ). Ces résultats suggèrent qu'un l'échange de ligands induit par la vapeur se produit fournissant une méthode prometteuse pour contrôler la couleur d'émission des complexes de Cu(I) luminescents.<sup>120</sup> Plus tard, ce même groupe, ont été synthétisés des polymères de coordination de l'ion Cu(I) luminescents avec des propriétés multifonctionnelles de mécano et vapochromisme.<sup>122,124</sup>

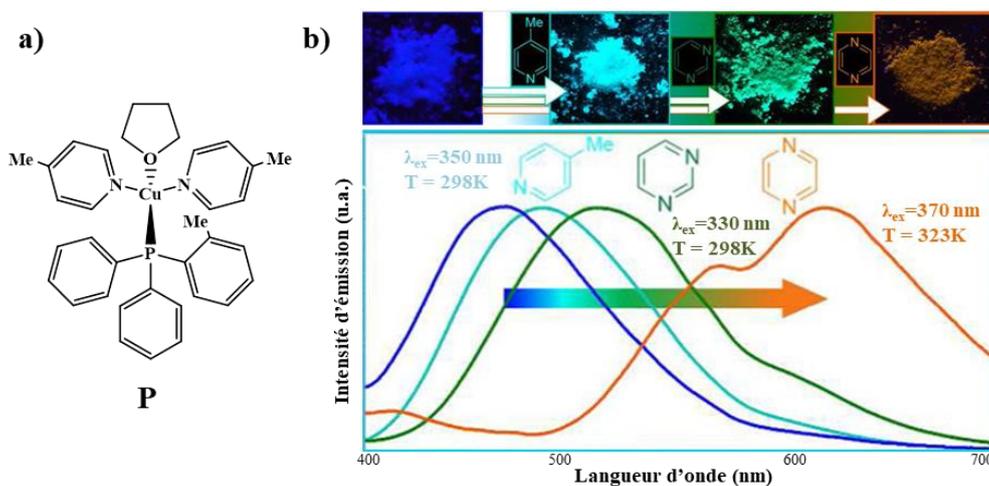
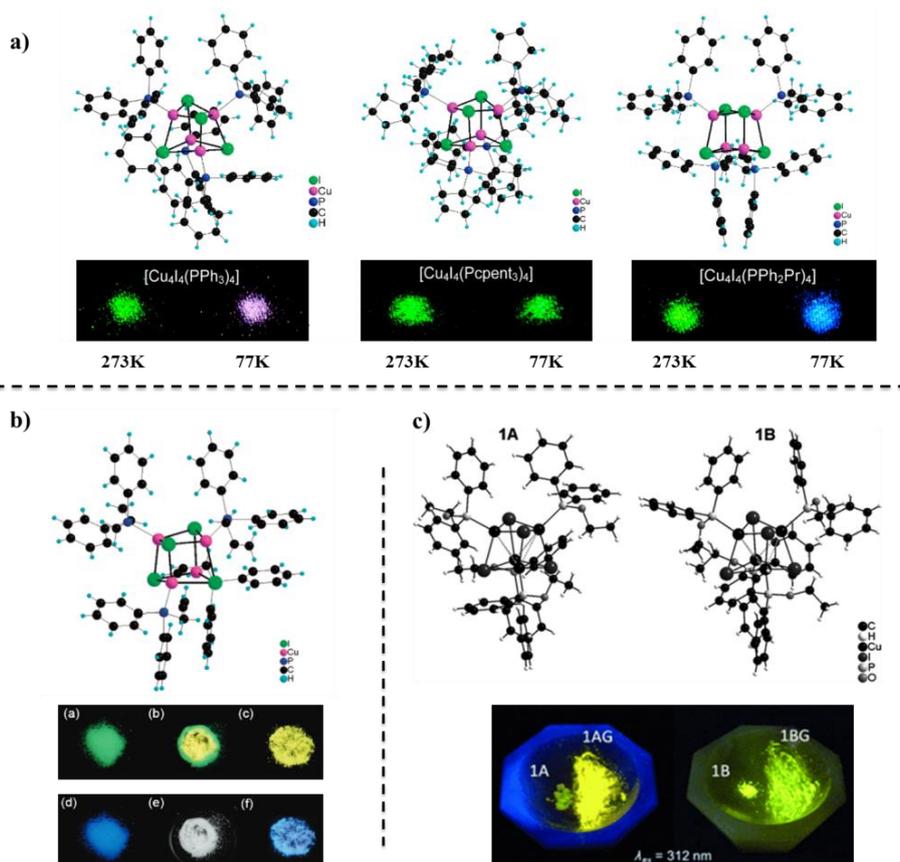


Figure I- 21. a) Représentation moléculaire du complexe **P**; b) Photographie illustrant le vapochromisme du complexe **P'** et les spectres d'émission à l'état solide de ce complexe en présence de vapeurs de solvants.

Egalement, dans ce cadre, des clusters cubanes de l'ion Cu(I) de type  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  ont été étudiés par S. Perruchas. Dans les travaux de Perruchas, des composés présentant des propriétés de luminescence exaltée ont été décrits, associant clusters et différents ligands phosphines. Ces travaux révèlent propriétés de multifonctionnalités en luminescence, notamment de mécano et vapochromisme (Figure I-22).<sup>125–131</sup>



**Figure I- 22. a)** Structure moléculaire des clusters déterminée par diffraction de rayon X sur monocristaux (DRX) avec une photographie illustrant le thermochromisme de ces dérivés ; **b)** Structure moléculaire du dérivé  $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_4]$  obtenue par DRX sur monocristaux avec une photographie illustrant ce cluster (a) avant broyage, (b-c) pendant le broyage sous irradiation UV à 298K. Cluster (d) avant et (f) après broyage sous UV à 77K. (e) correspond à (b) à la lumière ambiante à 298K ; **c)** Structure moléculaire des polymorphes **1A** et **1B**  $[\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\}_4]$  et leurs poudres cristallines broyées (**1AG** et **1BG**) ou non (**1A** et **1B**) sous irradiation UV à température ambiante et spectres.<sup>125,127,132</sup>

Par exemple, en 2018, Perruchas et al.<sup>130</sup> a rapporté une étude comparative d'une série de clusters cubane  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  coordonnés par différents ligands phosphines, dans le but d'analyser l'effet de la nature des ligands sur les propriétés de photoluminescence. Les ligands phosphine étudiés sont tous basés sur le squelette  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})_3$  avec une variation de la nature du groupe R en position para ( $\text{R} = \text{C-CF}_3$ ,  $\text{C-CH}_3$ , et  $\text{C-OCH}_3$ ). Les clusters sont des poudres cristallines blanches stables à la lumière ambiante à l'exception du composé ayant  $\text{R} = \text{C-CH}_3$  qui est jaunâtre. A la température ambiante, sous irradiation UV, les composés ayant  $\text{R} = \text{C-OCH}_3$  et  $\text{R} = \text{C-CH}_3$  émettent respectivement une lumière jaune et verte intense. En revanche, le composé avec  $\text{R} = \text{C-CF}_3$  présente une émission de lumière perçue comme de couleur bleu ciel (Figure I-23b). Le thermochromisme de luminescence est révélé en plongeant les échantillons dans de l'azote liquide. L'émission jaune du composé ayant  $\text{R} = \text{C-OCH}_3$  est remplacée par une émission violette alors que celle de  $\text{R} = \text{C-CF}_3$  tombe dans le bleu profond à basse température. Aucun changement significatif de couleur d'émission n'est observé pour le composé avec  $\text{R} = \text{C-CH}_3$  à cette température. Lorsque les poudres sont progressivement réchauffées à la température ambiante, les émissions initiales sont récupérées, ce qui indique un phénomène de thermochromisme en luminescence complètement réversible.

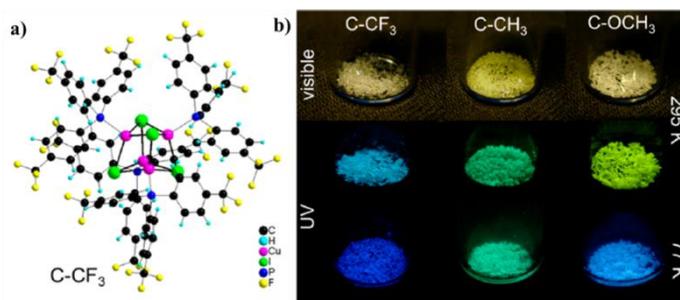


Figure I- 23. a) Structures moléculaires de cluster ; b) Photos de poudres cristallines de ces clusters sous irradiation UV à 365nm (lampe UV) à température ambiante (295K) et sous azote liquide (77K).

Egalement, parmi les autres personnes qui ont développés des composés analogues de l'ion Cu(I) luminescents, on peut notamment citer les travaux de I. Koshevoy,<sup>133-135</sup> L. De Cola,<sup>136,137</sup> J.F. Nierengarten.<sup>138-140</sup>

Ainsi, parmi ces travaux, I. Koshevoy et al. ont développé une série de complexes à base de cyanure et thiocyanure en utilisant des ligands bi- et triphosphine, présentant des propriétés en luminescence. Dans la figure I-24, nous résumons une sélection de ces complexes et les propriétés photophysiques (Tableau I-1). Les composés ont été étudiés sous forme de matériaux en poudre et en solution, à température ambiante et à basse température.<sup>133,134</sup>

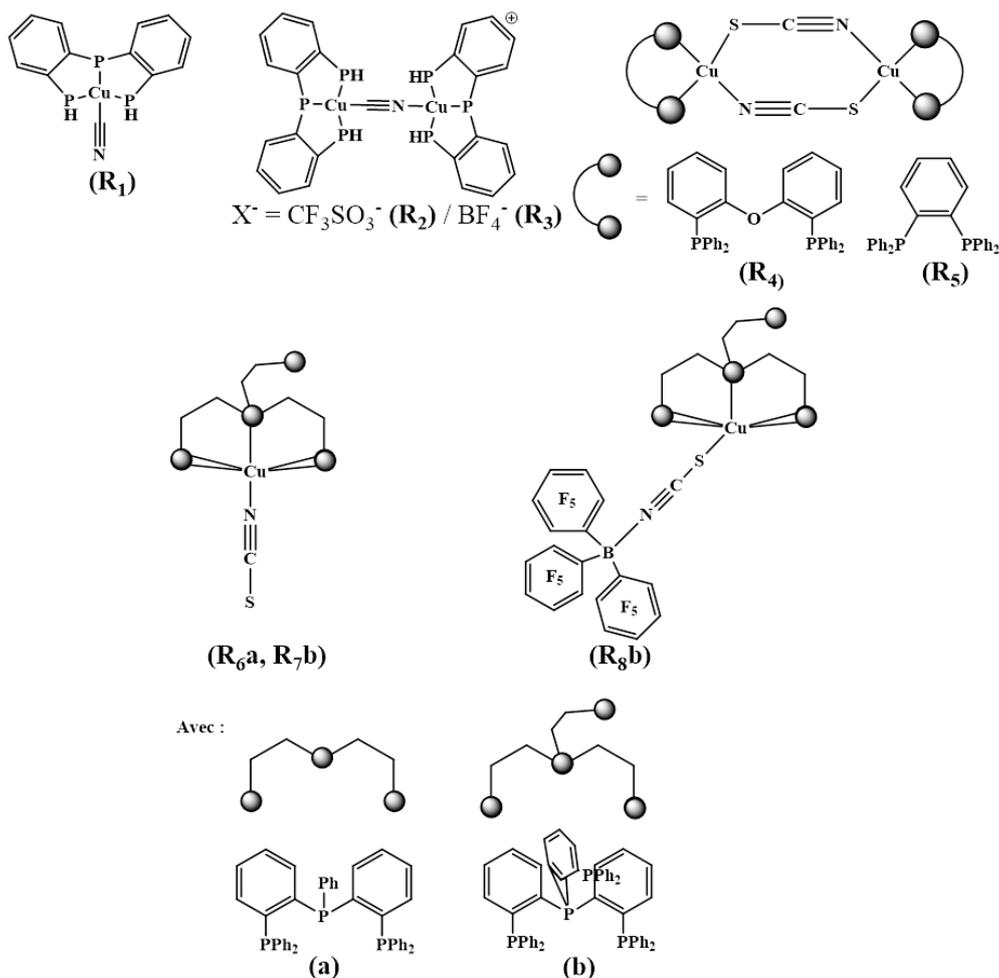


Figure I- 24. Exemples de complexes de Cu(I) présentant de propriétés en luminescence étudiés par Koshevoy et al.

Tableau I-1. Propriétés photophysiques des complexes  $R_n$  ( $n = 1, 2, 3..9$ ).

Complexe	Luminescence à 298K à l'état solide			Luminescence à 298K en solution <sup>a</sup>		
	$\lambda_{em}^b$ nm	$\tau_{obs}$ $\mu$ S	$\Phi$	$\lambda_{abs}$ , nm ( $\epsilon \times 10^4$ , $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{em}^c$ nm	$\Phi \times 10^3$
<b>R<sub>1</sub></b>	530	15.41	0.7	300 (2.5)	665	0.7
<b>R<sub>2</sub></b>	520	1.31 ns 44.84 ns	0	295 (3.7)	640	2.0
<b>R<sub>3</sub></b>	520	58.4 ns 2.44 ns	0	295 (3.8)	640	2.1

<sup>a</sup>en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> $\lambda_{exc}$  =406 nm ; <sup>c</sup> $\lambda_{exc}$  =406 nm.

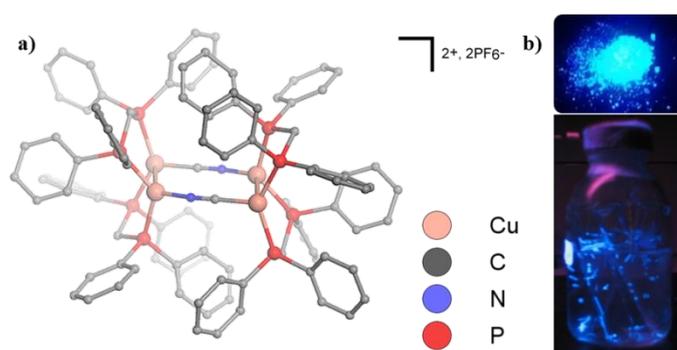
Complexe	Luminescence à 298K à l'état solide			Luminescence à 77K à l'état solide	
	$\lambda_{em}$ nm	$\tau_{av}$ $\mu$ S	$\Phi$ (%)	$\lambda_{em}$ nm	$\tau_{av}$ $\mu$ S
<b>R<sub>4</sub></b>	448 <sup>d</sup>	2.5	15	452 <sup>d</sup>	628.8
<b>R<sub>5</sub></b>	571 <sup>d</sup>	1.8	14	571 <sup>d</sup>	117.7
<b>R<sub>6a</sub></b>	520 <sup>e</sup>	4.8	57	520 <sup>e</sup>	694.3
<b>R<sub>7b</sub></b>	543 <sup>d</sup>	4.9	27	552 <sup>d</sup>	1386.8
<b>R<sub>8a</sub></b>	505 <sup>f</sup>	17.6	39	515 <sup>f</sup>	3067.2
<b>R<sub>9b</sub></b>	505 <sup>h</sup>	2.3	17	500 <sup>h</sup>	1983.9

<sup>d</sup> $\lambda_{exc}$  =406 nm ; <sup>e</sup> $\lambda_{exc}$  =406 nm ; <sup>f</sup> $\lambda_{exc}$  =406 nm ; <sup>h</sup> $\lambda_{exc}$  =406 nm

### I.3 Conclusions :

La chimie supramoléculaire est un domaine aux multiples facettes. La chimie supramoléculaire dirigée par la coordination s'affirme depuis deux décennies comme étant une des approches synthétiques contemporaines les plus puissantes. Une très forte attention est portée actuellement au développement de complexes de l'ion Cu(I) qui dans certains cas peuvent être très fortement luminescents à l'état solide. Un des challenges qui demeure actuellement à être relevé en consiste à mettre au point de voies de synthèses très générales et rapides de nouvelles familles de dérivés stables et fortement luminescents du Cu(I). Dans ce cadre, la chimie supramoléculaire guidée par la coordination offre des perspectives très intéressantes du fait la large variété structurale des édifices moléculaires obtenus.

Dans notre groupe, il a été démontré que cette approche innovante de chimie supramoléculaire guidée par la coordination peut être adaptée à l'utilisation de précurseurs de l'ion Cu(I) luminescents. Les premiers résultats ont été publiés avec un luminophore bleu tétramétallique du Cu(I) (**A<sub>1</sub>**) (Figure I-25).<sup>141</sup>



**Figure I- 25.** a) Structure moléculaire du métallacycle tétramétallique **A<sub>1</sub>** (obtenue par diffraction des rayons X sur monocristaux) ; b) photographie illustrant le poudre cristalline sous irradiation UV à l'état solide.

Dans ce contexte, nous allons nous intéresser à ce complexe tétramétallique de Cu(I) en tant que précurseur supramoléculaire notamment en le faisant réagir avec des connecteurs inorganiques basés sur le ligand cyano  $\text{CN}^-$ . Cette idée constitue la base du travail présenté dans le chapitre suivant, le but étant ici de développer de nouveaux assemblages supramoléculaires avec des structures originales et des propriétés potentielles de luminescence.

Le troisième chapitre montre l'utilisation d'un autre précurseur supramoléculaire issu de **A<sub>1</sub>** et qui a permis de mettre au point une nouvelle approche synthétique donnant accès à de nouveaux assemblages supramoléculaires polymétalliques associant de manière concertée ligands cyano et ligands azido.

Le quatrième chapitre décrit la synthèse de nouveaux polymères de coordination unidimensionnels (1D) obtenus par la réaction du métallacycle tétramétallique de Cu(I)<sup>141</sup> « **A<sub>1</sub>** » avec des ligands à terminaison 4-pyridyl jouant le rôle de connecteurs ditopiques.

**Référence:**

- (1) *Webster's New International Dictionary : Second Edition, Unabridged : With Reference History.*; [Springfield, Mass. : G. & C. Merriam Co.], 1937.
- (2) Lehn, J. M. Cryptates: Inclusion Complexes of Macropolycyclic Receptor Molecules. *Pure Appl. Chem., PAC* **1978**, *50* (9), 871–892. <https://doi.org/10.1351/pac197850090871>.
- (3) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27* (1), 89–112. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>.
- (4) Warnan, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F. Supramolecular Light Harvesting Antennas to Enhance Absorption Cross-Section in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2011**, *48* (5), 675–677. <https://doi.org/10.1039/C1CC16066D>.
- (5) Sauvage, J.-P. From Chemical Topology to Molecular Machines (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (37), 11080–11093. <https://doi.org/10.1002/anie.201702992>.
- (6) Palacios, M. A.; Nishiyabu, R.; Marquez, M.; Anzenbacher, P. Supramolecular Chemistry Approach to the Design of a High-Resolution Sensor Array for Multianion Detection in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (24), 7538–7544. <https://doi.org/10.1021/ja0704784>.
- (7) Resendiz, M. J. E.; Noveron, J. C.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Stang, P. J. A Self-Assembled Supramolecular Optical Sensor for NiII, CdII, and CrIII. *Org. Lett.* **2004**, *6* (5), 651–653. <https://doi.org/10.1021/ol035587b>.
- (8) Ermakova, E. V.; Bessmertnykh-Lemeune, A. G.; Meyer, M.; Ermakova, L. V.; Tsivadze, A. Yu.; Arslanov, V. V. Supramolecular Assembly of Planar Systems from Modular Molecules with a Given Hydrophilic–Lipophilic Balance: Film Sensors with an Anthraquinone Signal Group. *Prot Met Phys Chem Surf* **2018**, *54* (1), 6–18. <https://doi.org/10.1134/S2070205118010057>.
- (9) Zhang, P.; Gao, X.; Liu, M.; Liang, L.; Wang, J.; Cui, L.; Zhang, M.; Li, H.; Wang, Y. A New Cucurbit[6]Uril Based Supramolecular Assembly for Sensing Small Organic Solvents and Rapid Adsorption of Reactive Blue 19 Dye. *Inorganic Chemistry Communications* **2018**, *90*, 78–81. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.02.016>.
- (10) Rudkevich, D. M. Progress in Supramolecular Chemistry of Gases. *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007* (20), 3255–3270. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200700165>.
- (11) Cacciapaglia, R.; Di Stefano, S.; Mandolini, L. Effective Molarities in Supramolecular Catalysis of Two-Substrate Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (2), 113–122. <https://doi.org/10.1021/ar020076v>.
- (12) Hong, C. M.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. Self-Assembled Tetrahedral Hosts as Supramolecular Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (10), 2447–2455. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00328>.
- (13) Meeuwissen, J.; Reek, J. N. H. Supramolecular Catalysis beyond Enzyme Mimics. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (8), 615–621. <https://doi.org/10.1038/nchem.744>.

- (14) Raynal, M.; Ballester, P.; Vidal-Ferran, A.; Leeuwen, P. W. N. M. van. Supramolecular Catalysis. Part 1: Non-Covalent Interactions as a Tool for Building and Modifying Homogeneous Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (5), 1660–1733. <https://doi.org/10.1039/C3CS60027K>.
- (15) Brown, C. J.; Toste, F. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Supramolecular Catalysis in Metal-Ligand Cluster Hosts. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (9), 3012–3035. <https://doi.org/10.1021/cr4001226>.
- (16) Kaphan, D. M.; Levin, M. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. A Supramolecular Microenvironment Strategy for Transition Metal Catalysis. *Science* **2015**, *350* (6265), 1235–1238. <https://doi.org/10.1126/science.aad3087>.
- (17) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (11), 6810–6918. <https://doi.org/10.1021/cr200077m>.
- (18) Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials, 8 Volume Set <https://www.wiley.com/en-us/Supramolecular+Chemistry%3A+From+Molecules+to+Nanomaterials%2C+8+Volume+Set-p-9780470746400> (accessed Nov 6, 2018).
- (19) Scheer, M. The Coordination Chemistry of Group 15 Element Ligand Complexes--a Developing Area. *Dalton Trans* **2008**, No. 33, 4372–4386. <https://doi.org/10.1039/b718179p>.
- (20) Harris, K.; Fujita, D.; Fujita, M. Giant Hollow MnL<sub>2</sub>n Spherical Complexes: Structure, Functionalisation and Applications. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (60), 6703–6712. <https://doi.org/10.1039/C3CC43191F>.
- (21) Cook, T. R.; Stang, P. J. Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages via Coordination. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7001–7045. <https://doi.org/10.1021/cr5005666>.
- (22) Xu, L.; Wang, Y.-X.; Chen, L.-J.; Yang, H.-B. Construction of Multiferrocenyl Metallacycles and Metallacages via Coordination-Driven Self-Assembly: From Structure to Functions. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2148–2167. <https://doi.org/10.1039/C5CS00022J>.
- (23) Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on D8 and D10 Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7589–7728. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00074>.
- (24) Newkome, G. R.; Moorefield, C. N. From 1 → 3 Dendritic Designs to Fractal Supramacromolecular Constructs: Understanding the Pathway to the Sierpiński Gasket. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 3954–3967. <https://doi.org/10.1039/C4CS00234B>.
- (25) Lescop, C. Coordination-Driven Syntheses of Compact Supramolecular Metallacycles toward Extended Metallo-Organic Stacked Supramolecular Assemblies. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (4), 885–894. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00624>.
- (26) Ryu, J. Y.; Lee, J. M.; Van Nghia, N.; Lee, K. M.; Lee, S.; Lee, M. H.; Stang, P. J.; Lee, J. Supramolecular Pt(II) and Ru(II) Trigonal Prismatic Cages Constructed with a Tris(Pyridyl)Borane Donor. *Inorg Chem* **2018**, *57* (18), 11696–11703. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01830>.

- (27) Song, B.; Kandapal, S.; Gu, J.; Zhang, K.; Reese, A.; Ying, Y.; Wang, L.; Wang, H.; Li, Y.; Wang, M.; et al. Self-Assembly of Polycyclic Supramolecules Using Linear Metal-Organic Ligands. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 4575. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07045-9>.
- (28) Gellman, S. H. Introduction: Molecular Recognition. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (5), 1231–1232. <https://doi.org/10.1021/cr970328j>.
- (29) Saha, M. L.; Yan, X.; Stang, P. J. Photophysical Properties of Organoplatinum(II) Compounds and Derived Self-Assembled Metallacycles and Metallacages: Fluorescence and Its Applications. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (11), 2527–2539. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00416>.
- (30) Fujita, M. Metal-Directed Self-Assembly of Two- and Three-Dimensional Synthetic Receptors. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (6), 417–425. <https://doi.org/10.1039/A827417Z>.
- (31) Yoshizawa, M.; Ono, K.; Kumazawa, K.; Kato, T.; Fujita, M. Metal-Metal d-d Interaction through the Discrete Stacking of Mononuclear M(II) Complexes (M = Pt, Pd, and Cu) within an Organic-Pillared Coordination Cage. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (31), 10800–10801. <https://doi.org/10.1021/ja053009f>.
- (32) Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K.; Fujita, M. Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48* (19), 3418–3438. <https://doi.org/10.1002/anie.200805340>.
- (33) Ikemi, M.; Kikuchi, T.; Matsumura, S.; Shiba, K.; Sato, S.; Fujita, M. Peptide-Coated, Self-Assembled M12L24 Coordination Spheres and Their Immobilization onto an Inorganic Surface. *Chem. Sci.* **2010**, *1* (1), 68–71. <https://doi.org/10.1039/C0SC00198H>.
- (34) Yamauchi, Y.; Fujita, M. Self-Assembled Cage as an Endo-Template for Cyclophane Synthesis. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (32), 5897–5899. <https://doi.org/10.1039/C0CC00963F>.
- (35) Fleischmann, M.; Dütsch, L.; Moussa, M. E.; Schindler, A.; Balázs, G.; Lescop, C.; Scheer, M. Organometallic Polyphosphorus and -Arsenic Ligands as Linkers between Pre-Assembled Linear CuI Fragments. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (14), 2893–2895. <https://doi.org/10.1039/C4CC09845E>.
- (36) Attenberger, B.; El Sayed Moussa, M.; Brietzke, T.; Vreshch, V.; Holdt, H.-J.; Lescop, C.; Scheer, M. Discrete Polymetallic Arrangements of AgI and CuI Ions Based on Multiple Bridging Phosphane Ligands and  $\pi$ - $\pi$  Interactions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015* (18), 2934–2938. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500445>.
- (37) Fleischmann, M.; Dütsch, L.; Elsayed Moussa, M.; Balázs, G.; Kremer, W.; Lescop, C.; Scheer, M. Self-Assembly of Reactive Linear Cu<sub>3</sub> Building Blocks for Supramolecular Coordination Chemistry and Their Reactivity toward En Ligand Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (6), 2840–2854. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02641>.
- (38) Elsayed Moussa, M.; Evariste, S.; Krämer, B.; Réau, R.; Scheer, M.; Lescop, C. Can Coordination-Driven Supramolecular Self-Assembly Reactions Be Conducted from Fully Aliphatic Linkers? *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (3), 795–799. <https://doi.org/10.1002/anie.201709119>.

- (39) Nitschke, J. R. Construction, Substitution, and Sorting of Metallo-Organic Structures via Subcomponent Self-Assembly. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (2), 103–112. <https://doi.org/10.1021/ar068185n>.
- (40) Smulders, M. M. J.; Riddell, I. A.; Browne, C.; Nitschke, J. R. Building on Architectural Principles for Three-Dimensional Metallosupramolecular Construction. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1728–1754. <https://doi.org/10.1039/C2CS35254K>.
- (41) Ronson, T. K.; Pilgrim, B. S.; Nitschke, J. R. Pathway-Dependent Post-Assembly Modification of an Anthracene-Edged MII4L6 Tetrahedron. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33), 10417–10420. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06710>.
- (42) Rizzuto, F. J.; Ramsay, W. J.; Nitschke, J. R. Otherwise Unstable Structures Self-Assemble in the Cavities of Cuboctahedral Coordination Cages. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (36), 11502–11509. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07494>.
- (43) Greenfield, J. L.; Rizzuto, F. J.; Goldberga, I.; Nitschke, J. R. Self-Assembly of Conjugated Metallopolymers with Tunable Length and Controlled Regiochemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (26), 7541–7545. <https://doi.org/10.1002/anie.201702320>.
- (44) Greenfield, J. L.; Evans, E. W.; Di Nuzzo, D.; Di Antonio, M.; Friend, R. H.; Nitschke, J. R. Unraveling Mechanisms of Chiral Induction in Double-Helical Metallopolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (32), 10344–10353. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06195>.
- (45) Ruben, M.; Lehn, J.-M.; Müller, P. Addressing Metal Centres in Supramolecular Assemblies. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (11), 1056–1067. <https://doi.org/10.1039/b517267p>.
- (46) Jansze, S. M.; Wise, M. D.; Vologzhanina, A. V.; Scopelliti, R.; Severin, K. PdII2L4-Type Coordination Cages up to Three Nanometers in Size. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (3), 1901–1908. <https://doi.org/10.1039/C6SC04732G>.
- (47) Jansze, S. M.; Ortiz, D.; Tirani, F. F.; Scopelliti, R.; Menin, L.; Severin, K. Inflating Face-Capped Pd6L8 Coordination Cages. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (68), 9529–9532. <https://doi.org/10.1039/C8CC04870C>.
- (48) Ward, M. D.; McCleverty, J. A.; Jeffery, J. C. Coordination and Supramolecular Chemistry of Multinucleating Ligands Containing Two or More Pyrazolyl-Pyridine ‘Arms.’ *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *222* (1), 251–272. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00301-0).
- (49) Pluth, M. D.; Raymond, K. N. Reversible Guest Exchange Mechanisms in Supramolecular Host-Guest Assemblies. *Chem Soc Rev* **2007**, *36* (2), 161–171. <https://doi.org/10.1039/b603168b>.
- (50) Levin, M. D.; Kaphan, D. M.; Hong, C. M.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. Scope and Mechanism of Cooperativity at the Intersection of Organometallic and Supramolecular Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (30), 9682–9693. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05442>.
- (51) Clever, G. H.; Kawamura, W.; Tashiro, S.; Shiro, M.; Shionoya, M. Stacked Platinum Complexes of the Magnus’ Salt Type Inside a Coordination Cage. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (11), 2606–2609. <https://doi.org/10.1002/anie.201108197>.

- (52) Han, M.; Engelhard, D.; Clever, G. Self-Assembled Coordination Cages Based on Banana-Shaped Ligands. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (6), 1848–1860. <https://doi.org/10.1039/C3CS60473J>.
- (53) Käseborn, M.; Holstein, J. J.; Clever, G. H.; Lützen, A. A Rotaxane-like Cage-in-Ring Structural Motif for a Metallosupramolecular Pd<sub>6</sub>L<sub>12</sub> Aggregate. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (37), 12171–12175. <https://doi.org/10.1002/anie.201806814>.
- (54) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W. Luminescent Polynuclear d<sup>10</sup> Metal Complexes. *Chemical Society Reviews* **1999**, *28* (5), 323–334. <https://doi.org/10.1039/A804249G>.
- (55) Chen, X.; Gerger, T. M.; Räuber, C.; Raabe, G.; Göb, C.; Oppel, I. M.; Albrecht, M. A Helicate-Based Three-State Molecular Switch. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (36), 11817–11820. <https://doi.org/10.1002/anie.201806607>.
- (56) Kim, Y.; Koo, J.; Hwang, I.-C.; Mukhopadhyay, R. D.; Hong, S.; Yoo, J.; Dar, A. A.; Kim, I.; Moon, D.; Shin, T. J.; et al. Rational Design and Construction of Hierarchical Superstructures Using Shape-Persistent Organic Cages: Porphyrin Box-Based Metallosupramolecular Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (44), 14547–14551. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08030>.
- (57) Kuehl, C. J.; Huang, S. D.; Stang, P. J. Self-Assembly with Postmodification: Kinetically Stabilized Metalla-Supramolecular Rectangles. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (39), 9634–9641. <https://doi.org/10.1021/ja0114355>.
- (58) Mukherjee, P. S.; Das, N.; Kryschenko, Y. K.; Arif, A. M.; Stang, P. J. Design, Synthesis, and Crystallographic Studies of Neutral Platinum-Based Macrocycles Formed via Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (8), 2464–2473. <https://doi.org/10.1021/ja039235b>.
- (59) Ghosh, S.; Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S. Design, Synthesis, and Characterizations of a Series of Pt(4) Macrocycles and Fluorescent Sensing of Fe<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> through Metal Coordination. *Inorg Chem* **2009**, *48* (2), 549–556. <https://doi.org/10.1021/ic801381p>.
- (60) Zheng, Y.-R.; Northrop, B. H.; Yang, H.-B.; Zhao, L.; Stang, P. J. Geometry Directed Self-Selection in the Coordination-Driven Self-Assembly of Irregular Supramolecular Polygons. *J Org Chem* **2009**, *74* (9), 3554–3557. <https://doi.org/10.1021/jo9002932>.
- (61) Bar, A. K.; Gole, B.; Ghosh, S.; Mukherjee, P. S. Self-Assembly of a Pd(II) Neutral Molecular Rectangle via a New Organometallic Pd(II)(2) Molecular Clip and Oxygen Donor Linker. *Dalton Trans* **2009**, No. 34, 6701–6704. <https://doi.org/10.1039/b911622m>.
- (62) Yang, H.-B.; Das, N.; Huang, F.; Hawkrigde, A. M.; Díaz, D. D.; Arif, A. M.; Finn, M. G.; Muddiman, D. C.; Stang, P. J. Incorporation of 2,6-Di(4,4'-Dipyridyl)-9-Thiabicyclo[3.3.1]Nonane into Discrete 2D Supramolecules via Coordination-Driven Self-Assembly. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (17), 6644–6647. <https://doi.org/10.1021/jo0608117>.
- (63) Caskey, D. C.; Yamamoto, T.; Addicott, C.; Shoemaker, R. K.; Vacek, J.; Hawkrigde, A. M.; Muddiman, D. C.; Kottas, G. S.; Michl, J.; Stang, P. J. Coordination-Driven Face-Directed Self-Assembly of Trigonal Prisms. Face-Based Conformational Chirality. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (24), 7620–7628. <https://doi.org/10.1021/ja710715e>.

- (64) Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Goshe, A. J.; Bosnich, B. Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition and Self-Assembly Using Rigid Spacer-Chelators Bearing Cofacial Terpyridyl Palladium(II) Complexes Separated by 7 Å. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (17), 3940–3952. <https://doi.org/10.1021/ja004279v>.
- (65) Crowley, J. D.; Goshe, A. J.; Bosnich, B. Molecular Recognition. Self-Assembly of Molecular Trigonal Prisms and Their Host-Guest Adducts. *Chem. Commun. (Camb.)* **2003**, No. 22, 2824–2825.
- (66) Benkstein, K. D.; Hupp, J. T.; Stern, C. L. Luminescent Mesoporous Molecular Materials Based on Neutral Tetrametallic Rectangles. *Angewandte Chemie* **2000**, *112* (16), 3013–3015. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20000818\)112:16<3013::AID-ANGE3013>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20000818)112:16<3013::AID-ANGE3013>3.0.CO;2-T).
- (67) Benkstein, K. D.; Hupp, J. T. Synthesis and Characterization of Hexametallic Molecular Hosts Featuring Large Cavity Volumes and Constrained Cavity Port Sizes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *342* (1), 151–158. <https://doi.org/10.1080/10587250008038259>.
- (68) Dinolfo, P. H.; Williams, M. E.; Stern, C. L.; Hupp, J. T. Rhenium-Based Molecular Rectangles as Frameworks for Ligand-Centered Mixed Valency and Optical Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12989–13001. <https://doi.org/10.1021/ja0473182>.
- (69) Dinolfo, P. H.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Hupp, J. T. A New Class of Mixed-Valence Systems with Orbitally Degenerate Organic Redox Centers. Examples Based on Hexa-Rhenium Molecular Prisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12592–12593. <https://doi.org/10.1021/ja0623764>.
- (70) Rajendran, T.; Manimaran, Bala.; Liao, R.-T.; Lin, R.-J.; Thanasekaran, P.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, Y.-H.; Chang, I.-J.; Rajagopal, S.; et al. Synthesis and Photophysical Properties of Neutral Luminescent Rhenium-Based Molecular Rectangles. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (20), 6388–6394. <https://doi.org/10.1021/ic034099x>.
- (71) Rajendran, T.; Manimaran, B.; Lee, F.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Wang, C. M.; Lu, K.-L. First Light-Emitting Neutral Molecular Rectangles. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (10), 2016–2017. <https://doi.org/10.1021/ic9912474>.
- (72) Sun, S.-S.; Lees, A. J. Self-Assembly Triangular and Square Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes: A Comprehensive Study of Their Preparation, Electrochemistry, Photophysics, Photochemistry, and Host–Guest Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (37), 8956–8967. <https://doi.org/10.1021/ja001677p>.
- (73) Tang, H.-S.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. Tetranuclear Macrocyclic Gold(I) Alkynyl Phosphine Complex Containing Azobenzene Functionalities: A Dual-Input Molecular Logic with Photoswitching Behavior Controllable via Silver(I) Coordination/Decoordination. *Organometallics* **2007**, *26* (1), 22–25. <https://doi.org/10.1021/om0609719>.
- (74) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. Highlights on the Recent Advances in Gold Chemistry—a Photophysical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1806–1813. <https://doi.org/10.1039/B708615F>.

- (75) He, X.; Chung-Chin Cheng, E.; Zhu, N.; Wing-Wah Yam, V. Selective Ion Probe for Mg 2+ Based on Au(I)···Au(I) Interactions in a Tripodal Alkynylgold(I) Complex with Oligoether Pendants. *Chemical Communications* **2009**, (27), 4016–4018. <https://doi.org/10.1039/B902690H>.
- (76) Lee, T. K.-M.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. An Unprecedented Luminescent Polynuclear Gold(I) M<sub>3</sub>-Sulfido Cluster With a Thiocrown-like Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (50), 17646–17648. <https://doi.org/10.1021/ja1055017>.
- (77) Shakirova, J. R.; Grachova, E. V.; Gurzhiy, V. V.; Koshevoy, I. O.; Melnikov, A. S.; Sizova, O. V.; Tunik, S. P.; Laguna, A. Luminescent Heterometallic Gold–Copper Alkynyl Complexes Stabilized by Tridentate Phosphine. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (10), 2941–2949. <https://doi.org/10.1039/C2DT11710J>.
- (78) Yao, L.-Y.; Yam, V. W.-W. Photoinduced Isomerization-Driven Structural Transformation Between Decanuclear and Octadecanuclear Gold(I) Sulfido Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (10), 3506–3509. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01676>.
- (79) Ibáñez, S.; Peris, E. Chemically Tunable Formation of Different Discrete, Oligomeric, and Polymeric Self-Assembled Structures from Digold Metallotweezers. *Chemistry* **2018**, *24* (33), 8424–8431. <https://doi.org/10.1002/chem.201801134>.
- (80) Schafer, L. J.; Garcia, K. J.; Baggett, A. W.; Lord, T. M.; Findeis, P. M.; Pike, R. D.; Stockland, R. A. Synthesis of Spirocyclic Diphosphite-Supported Gold Metallomacrocycles via a Protodeauration/Cyclization Strategy: Mechanistic and Binding Studies. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (18), 11662–11672. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01805>.
- (81) Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F.; Czerwieńiec, R.; Yersin, H. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Ag(I) Complexes: A Route to 100% Quantum Yield at Unprecedentedly Short Decay Time. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (21), 13274–13285. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02002>.
- (82) Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F.; Czerwieńiec, R.; Yersin, H. Design Strategy for Ag(I)-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Reaching an Efficiency Breakthrough. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (4), 1708–1715. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05175>.
- (83) Moussa, M. E.; Welsch, S.; Gregoriades, L. J.; Balázs, G.; Seidl, M.; Scheer, M. The Diphosphorus Complex [Cp<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>)] as a Building Block in the Coordination Chemistry of Silver. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018* (15), 1683–1687. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800141>.
- (84) Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F.; Schinabeck, A.; Yersin, H. Dinuclear Ag(I) Complex Designed for Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (4), 702–709. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b03160>.
- (85) Wu, M.-M.; Zhang, L.-Y.; Qin, Y.-H.; Chen, Z.-N. Bis-[μ-Bis-(Di-phenyl-phosphino)-methane-K<sub>2</sub>P:P']-bis-[Diaceto-nitrile-copper(I)] Bis-(Hexa-fluoro-phosphate). *Acta Cryst E* **2003**, *59* (4), m195–m196. <https://doi.org/10.1107/S1600536803006330>.
- (86) Nohra, B.; Yao, Y.; Lescop, C.; Réau, R. Coordination Polymers with π-Stacked Metalloparacyclophane Motifs: F-Shaped Mixed-Coordination Dinuclear Connectors.

- Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (43), 8242–8245.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200702756>.
- (87) Rendell, D. *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*; Wiley: Chichester, 1997.
- (88) Luminescence, fluorescence et phosphorescence des minéraux: histoire  
<http://www.fluomin.org/histoire/XIX.php> (accessed Nov 15, 2018).
- (89) Brouwer, A. M. Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, 83 (12), 2213–2228. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>.
- (90) Jablonski, A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* **1933**, 131 (3319), 839–840. <https://doi.org/10.1038/131839b0>.
- (91) Gareth Williams, J. A.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. Optimising the Luminescence of Platinum(II) Complexes and Their Application in Organic Light Emitting Devices (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252 (23), 2596–2611. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.03.014>.
- (92) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*; CRC Press, 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420015195>.
- (93) Dias, F. B.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, 5 (1), 012001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>.
- (94) Delorme, R.; Perrin, F. Durées de fluorescence des sels d'uranyle solides et de leurs solutions. *J. Phys. Radium* **1929**, 10 (5), 177–186. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01929001005017700>.
- (95) Lewis, G. N.; Lipkin, D.; Magel, T. T. Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, 63 (11), 3005–3018. <https://doi.org/10.1021/ja01856a043>.
- (96) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. Triplet-Singlet Emission in Fluid Solutions. Phosphorescence of Eosin. *Transactions of the Faraday Society* **1961**, 57, 1894. <https://doi.org/10.1039/tf9615701894>.
- (97) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* **2012**, 492 (7428), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
- (98) Penfold, T. J.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. The Theory of Thermally Activated Delayed Fluorescence for Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (32), 3926–3935. <https://doi.org/10.1039/C7CC09612G>.
- (99) Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **2017**, 29 (22), 1605444. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
- (100) Czerwieńiec, R.; Leitl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Cu(I) Complexes – Thermally Activated Delayed Fluorescence. Photophysical Approach and Material Design. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 325, 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.016>.
- (101) Hamze, R.; Peltier, J. L.; Sylvinson, D.; Jung, M.; Cardenas, J.; Haiges, R.; Soleilhavoup, M.; Jazzar, R.; Djurovich, P. I.; Bertrand, G.; et al. Eliminating

- Nonradiative Decay in Cu(I) Emitters: >99% Quantum Efficiency and Microsecond Lifetime. *Science* **2019**, *363* (6427), 601–606. <https://doi.org/10.1126/science.aav2865>.
- (102) Li, X.; Zhang, J.; Zhao, Z.; Yu, X.; Li, P.; Yao, Y.; Liu, Z.; Jin, Q.; Bian, Z.; Lu, Z.; et al. Bluish-Green Cu(I) Dimers Chelated with Thiophene Ring-Introduced Diphosphine Ligands for Both Singlet and Triplet Harvesting in OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (3), 3262–3270. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15897>.
- (103) Blasse, G.; McMillin, D. R. On the Luminescence of Bis (Triphenylphosphine) Phenanthroline Copper (I). *Chemical Physics Letters* **1980**, *70* (1), 1–3. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80047-9).
- (104) Deaton, J. C.; Switalski, S. C.; Kondakov, D. Y.; Young, R. H.; Pawlik, T. D.; Giesen, D. J.; Harkins, S. B.; Miller, A. J. M.; Mickenberg, S. F.; Peters, J. C. E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu<sub>2</sub>(μ-NAr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (27), 9499–9508. <https://doi.org/10.1021/ja1004575>.
- (105) Bizzarri, C.; Strabler, C.; Prock, J.; Trettenbrein, B.; Ruggenthaler, M.; Yang, C.-H.; Polo, F.; Iordache, A.; Brüggeller, P.; Cola, L. D. Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes Containing Rigid Tetrakisphosphine Ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (20), 10944–10951. <https://doi.org/10.1021/ic5012204>.
- (106) Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Shafikov, M. Z.; Suleymanova, A. F. TADF Material Design: Photophysical Background and Case Studies Focusing on CuI and AgI Complexes. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (24), 3508–3535. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700872>.
- (107) Leitl, M. J.; Kühle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. Brightly Blue and Green Emitting Cu(I) Dimers for Singlet Harvesting in OLEDs. *J Phys Chem A* **2013**, *117* (46), 11823–11836. <https://doi.org/10.1021/jp402975d>.
- (108) Schinabeck, A.; Leitl, M. J.; Yersin, H. Dinuclear Cu(I) Complex with Combined Bright TADF and Phosphorescence. Zero-Field Splitting and Spin–Lattice Relaxation Effects of the Triplet State. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (11), 2848–2856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00957>.
- (109) Hardt, H. D.; Pierre, A. Fluorescence Thermochromism of Pyridine Copper Iodides and Copper Iodide. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1973**, *402* (1), 107–112. <https://doi.org/10.1002/zaac.19734020113>.
- (110) Luminescent Mechanochromic Dinuclear Cu(I) Complexes with Macrocyclic Diamine-Tetracarbene Ligands - Inorganic Chemistry (ACS Publications) <https://pubs-acs-org.inc.bib.cnrs.fr/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b02217> (accessed May 17, 2019).
- (111) Chen, K.; Nenzel, M. M.; Brown, T. M.; Catalano, V. J. Luminescent Mechanochromism in a Gold(I)–Copper(I) N-Heterocyclic Carbene Complex. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (14), 6900–6909. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00821>.
- (112) Liu, W.; Zhu, K.; Teat, S. J.; Deibert, B. J.; Yuan, W.; Li, J. A Mechanochemical Route toward the Rational, Systematic, and Cost-Effective Green Synthesis of Strongly Luminescent Copper Iodide Based Hybrid Phosphors. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (24), 5962–5969. <https://doi.org/10.1039/C7TC00889A>.
- (113) Lu, T.; Wang, J.-Y.; Tu, D.; Chen, Z.-N.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. Luminescent Mechanochromic Dinuclear Cu(I) Complexes with Macrocyclic Diamine-Tetracarbene

- Ligands. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (21), 13618–13630. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02217>.
- (114) Liske, A.; Wallbaum, L.; Hölzel, T.; Föllner, J.; Gernert, M.; Hupp, B.; Ganter, C.; Marian, C. M.; Steffen, A. Cu–F Interactions between Cationic Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes and Their Counterions Greatly Enhance Blue Luminescence Efficiency. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (9), 5433–5445. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00337>.
- (115) Hupp, B.; Schiller, C.; Lenczyk, C.; Stanoppi, M.; Edkins, K.; Lorbach, A.; Steffen, A. Synthesis, Structures, and Photophysical Properties of a Series of Rare Near-IR Emitting Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 8996–9008. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00958>.
- (116) Nitsch, J.; Lacemon, F.; Lorbach, A.; Eichhorn, A.; Cisnetti, F.; Steffen, A. Cuprophilic Interactions in Highly Luminescent Dicopper(I)–NHC–Picolyl Complexes – Fast Phosphorescence or TADF? *Chem. Commun.* **2016**, *52* (14), 2932–2935. <https://doi.org/10.1039/C5CC09659F>.
- (117) Nitsch, J.; Kleeberg, C.; Fröhlich, R.; Steffen, A. Luminescent Copper(I) Halide and Pseudohalide Phenanthroline Complexes Revisited: Simple Structures, Complicated Excited State Behavior. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (15), 6944–6960. <https://doi.org/10.1039/C4DT03706E>.
- (118) Hupp, B.; Nitsch, J.; Schmitt, T.; Bertermann, R.; Edkins, K.; Hirsch, F.; Fischer, I.; Auth, M.; Sperlich, A.; Steffen, A. Stimulus-Triggered Formation of an Anion-Cation Exciplex in Copper(I) Complexes as a Mechanism for Mechanochromic Phosphorescence. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57* (41), 13671–13675. <https://doi.org/10.1002/anie.201807768>.
- (119) Kobayashi, A.; Kato, M. Stimuli-Responsive Luminescent Copper(I) Complexes for Intelligent Emissive Devices. *Chem. Lett.* **2016**, *46* (2), 154–162. <https://doi.org/10.1246/cl.160794>.
- (120) Hasegawa, T.; Kobayashi, A.; Ohara, H.; Yoshida, M.; Kato, M. Emission Tuning of Luminescent Copper(I) Complexes by Vapor-Induced Ligand Exchange Reactions. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (9), 4928–4936. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03122>.
- (121) Liang, P.; Kobayashi, A.; Hasegawa, T.; Yoshida, M.; Kato, M. Thermal and Mechanochemical Syntheses of Luminescent Mononuclear Copper(I) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017* (44), 5134–5142. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700734>.
- (122) Kobayashi, A.; Yoshida, Y.; Yoshida, M.; Kato, M. Mechanochromic Switching between Delayed Fluorescence and Phosphorescence of Luminescent Coordination Polymers Composed of Dinuclear Copper(I) Iodide Rhombic Cores. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (55), 14750–14759. <https://doi.org/10.1002/chem.201802532>.
- (123) Kobayashi, A.; Arata, R.; Ogawa, T.; Yoshida, M.; Kato, M. Effect of Water Coordination on Luminescent Properties of Pyrazine-Bridged Dinuclear Cu(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (8), 4280–4288. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02578>.

- (124) Kobayashi, A.; Fujii, M.; Shigeta, Y.; Yoshida, M.; Kato, M. Quantitative Solvent-Free Thermal Synthesis of Luminescent Cu(I) Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (7), 4456–4464. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03641>.
- (125) Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Thermo-chromic Luminescence of Copper Iodide Clusters: The Case of Phosphine Ligands. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (21), 10682–10692. <https://doi.org/10.1021/ic201128a>.
- (126) Perruchas, S.; Desboeufs, N.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Siloxanol-Functionalized Copper Iodide Cluster as a Thermo-chromic Luminescent Building Block. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (2), 794–798. <https://doi.org/10.1021/ic200672r>.
- (127) Benito, Q.; Maurin, I.; Cheisson, T.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Martineau, C.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S. Mechano-chromic Luminescence of Copper Iodide Clusters. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (15), 5892–5897. <https://doi.org/10.1002/chem.201500251>.
- (128) Benito, Q.; Le Goff, X. F.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Berhault, A.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Martineau, C.; Trébosc, J.; et al. Geometry Flexibility of Copper Iodide Clusters: Variability in Luminescence Thermo-chromism. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (9), 4483–4494. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00321>.
- (129) Huitorel, B.; El Moll, H.; Cordier, M.; Fargues, A.; Garcia, A.; Massuyeau, F.; Martineau-Corcos, C.; Gacoin, T.; Perruchas, S. Luminescence Mechano-chromism Induced by Cluster Isomerization. *Inorg Chem* **2017**, *56* (20), 12379–12388. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01870>.
- (130) Huitorel, B.; El Moll, H.; Utrera-Melero, R.; Cordier, M.; Fargues, A.; Garcia, A.; Massuyeau, F.; Martineau-Corcos, C.; Fayon, F.; Rakhmatullin, A.; et al. Evaluation of Ligands Effect on the Photophysical Properties of Copper Iodide Clusters. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (8), 4328–4339. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03160>.
- (131) Huitorel, B.; Utrera-Melero, R.; Massuyeau, F.; Mevelec, J.-Y.; Baptiste, B.; Polian, A.; Gacoin, T.; Martineau-Corcos, C.; Perruchas, S. Luminescence Mechano-chromism of Copper Iodide Clusters: A Rational Investigation. *Dalton Transactions* **2019**. <https://doi.org/10.1039/C9DT01161G>.
- (132) Perruchas, S.; Le Goff, X. F.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Mechano-chromic and Thermo-chromic Luminescence of a Copper Iodide Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (32), 10967–10969. <https://doi.org/10.1021/ja103431d>.
- (133) Chakkaradhari, G.; Eskelinen, T.; Degbe, C.; Belyaev, A.; Melnikov, A. S.; Grachova, E. V.; Tunik, S. P.; Hirva, P.; Koshevoy, I. O. Oligophosphine-Thiocyanate Copper(I) and Silver(I) Complexes and Their Borane Derivatives Showing Delayed Fluorescence. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (6), 3646–3660. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03166>.
- (134) Belyaev, A.; Eskelinen, T.; Dau, T. M.; Ershova, Y. Y.; Tunik, S. P.; Melnikov, A. S.; Hirva, P.; Koshevoy, I. O. Cyanide-Assembled D10 Coordination Polymers and Cycles: Excited State Metallophilic Modulation of Solid-State Luminescence. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (6), 1404–1415. <https://doi.org/10.1002/chem.201704642>.

- (135) Chakkaradhari, G.; Chen, Y.-T.; Karttunen, A. J.; Dau, M. T.; Jänis, J.; Tunik, S. P.; Chou, P.-T.; Ho, M.-L.; Koshevoy, I. O. Luminescent Triphosphine Cyanide D10 Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (5), 2174–2184. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02581>.
- (136) Donato, L.; Atoini, Y.; Prasetyanto, E. A.; Chen, P.; Rosticher, C.; Bizzarri, C.; Rissanen, K.; Cola, L. D. Selective Encapsulation and Enhancement of the Emission Properties of a Luminescent Cu(I) Complex in Mesoporous Silica. *Helvetica Chimica Acta* **2018**, *101* (2), e1700273. <https://doi.org/10.1002/hlca.201700273>.
- (137) Bizzarri, C.; Fléchon, C.; Fenwick, O.; Cacialli, F.; Polo, F.; Gálvez-López, M. D.; Yang, C.-H.; Scintilla, S.; Sun, Y.; Fröhlich, R.; et al. Luminescent Neutral Cu(I) Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Solution-Processed OLED. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5* (6), R83–R90. <https://doi.org/10.1149/2.0021606jss>.
- (138) Leoni, E.; Mohanraj, J.; Holler, M.; Mohankumar, M.; Nierengarten, I.; Monti, F.; Sournia-Saquet, A.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F.; Armaroli, N. Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Phenanthroline and Bis-Phosphine Ligands: Rationalization of the Photophysical and Electrochemical Properties. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (24), 15537–15549. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02879>.
- (139) Holler, M.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. Topological and Steric Constraints to Stabilize Heteroleptic Copper(I) Complexes Combining Phenanthroline Ligands and Phosphines. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (18), 4543–4550. <https://doi.org/10.1002/chem.201805671>.
- (140) Mohankumar, M.; Holler, M.; Meichsner, E.; Nierengarten, J.-F.; Niess, F.; Sauvage, J.-P.; Delavaux-Nicot, B.; Leoni, E.; Monti, F.; Malicka, J. M.; et al. Heteroleptic Copper(I) Pseudorotaxanes Incorporating Macrocyclic Phenanthroline Ligands of Different Sizes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (6), 2336–2347. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12671>.
- (141) Moussa, M. E. S.; Evariste, S.; Wong, H.-L.; Bras, L. L.; Roiland, C.; Polles, L. L.; Guennic, B. L.; Costuas, K.; Yam, V. W.-W.; Lescop, C. A Solid State Highly Emissive Cu(I) Metallacycle: Promotion of Cuprophilic Interactions at the Excited States. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (76), 11370–11373. <https://doi.org/10.1039/C6CC06613E>.

# **CHAPITRE II**



## II.1 Introduction :

L'ion cyanure  $\text{CN}^-$  est certainement l'un des ligands les plus utilisés en chimie de coordination des métaux de transition. De nombreuses études ont montré l'intérêt des complexes pontant des ligands cyanures dans des domaines très variés allant de la biologie aux nanomatériaux.

Durant ces dernières années, nombreuses sont les études présentant les caractéristiques et les assemblages supramoléculaires des complexes cyanures des métaux d.<sup>1-4</sup> Une stratégie répandue pour contrôler la synthèse de tels systèmes est l'auto-assemblage entre, d'une part, des précurseurs supramoléculaires spécifiques (souvent des complexes cyanométallates ou des ligands cyanures)<sup>5,6</sup> qui agissent comme des ligands et d'autre part un complexe basé sur des métaux de transition possédant des sites de coordination disponibles pour les atomes d'azote des groupements cyanures. Le ligand cyanure, fortement  $\sigma$ -donneur par l'atome de carbone, forme généralement avec les ions métalliques des complexes cyanures terminaux. Cependant du fait de sa nucléophilie, l'atome d'azote peut également se coordiner à un autre centre métallique et établir ainsi des ponts intermétalliques. Théoriquement, comme résumé dans la Figure II-1, plusieurs modes de ligation du cyanure peuvent être considérés qui peuvent conduire à des complexes bi- ou tri-métalliques, et aussi, selon le nombre de lacunes disponibles sur le centre métallique, à des complexes polymériques.<sup>7</sup> Le mode de coordination polydente du cyanure, et notamment la formation aisée de ponts de type  $\text{M-CN-M}'$  dont les angles  $\text{M-C-N}$  et  $\text{M'-N-C}$  peuvent dévier significativement de la linéarité selon le degré de rétro-donation- $\pi$ , est à l'origine de la richesse synthétique et structurale des complexes cyanures et joue fortement sur les propriétés physiques (magnétisme et/ou de luminescence) des édifices obtenus.

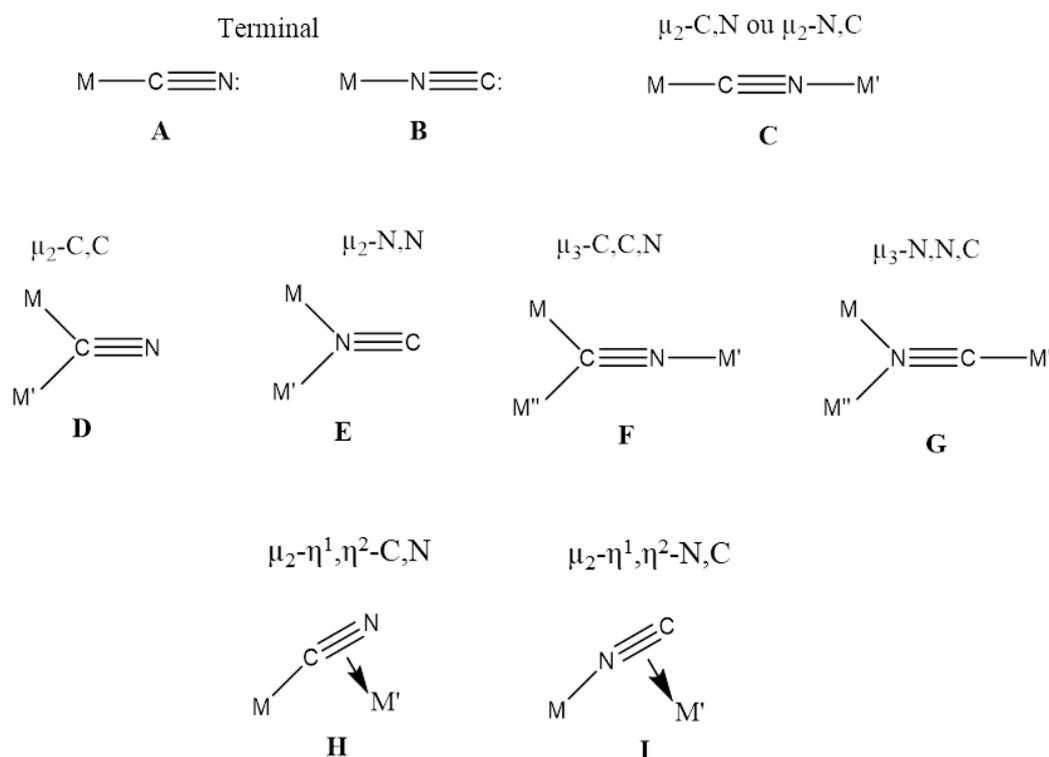


Figure II- 1. Modes de coordination de l'ion cyanure.

La force de la liaison métal–CN est directement corrélée à la nature de l'ion métallique, son degré d'oxydation, la richesse électronique du complexe (la charge et l'environnement de ligands, la capacité de rétro-donation électronique du complexe, etc...) et peut être mesurée par différentes techniques spectroscopiques. L'outil principalement utilisé pour la caractérisation des complexes cyanures est la spectroscopie infrarouge car l'ion cyanure présente une bande d'absorption  $\nu_{\text{abs}}(\text{C}\equiv\text{N})$  intense et fine dont la fréquence renseigne sur le mode de coordination (terminal ou pontant), sa richesse électronique et sa capacité de rétro-donation. La fréquence caractéristique de résonance du ligand cyanure se situe dans la région  $2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$  ( $2050\text{ cm}^{-1}$  pour l'ion cyanure libre dans  $\text{NEt}_4\text{CN}$ ) et est souvent distincte des fréquences de vibrations des autres ligands.

## II.2 Synthèse du précurseur de Cu(I) « A<sub>1</sub> » basée sur l'approche supramoléculaire en utilisant le clip bimétallique [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>].(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> et le cyanure de potassium KCN

En se basant sur une approche originale, très générale et efficace de synthèse d'assemblages supramoléculaires compacts dirigés par la chimie de coordination maîtrisée par notre groupe,<sup>8</sup> Mehdi El Sayed Moussa a ainsi démontré que la réaction du clip préassemblé [Cu<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> avec le cyanure de cuivre CuCN, permet d'obtenir un métallacycle tétramétallique A<sub>1</sub> du Cu(I) présentant des propriétés remarquables de luminescence à l'état solide.<sup>9</sup> La procédure a été améliorée durant ma thèse en remplaçant CuCN par KCN, qui permet d'avoir une synthèse beaucoup plus sélective et avec de meilleurs rendements (Figure II-2).

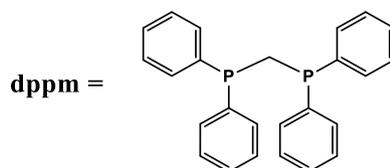
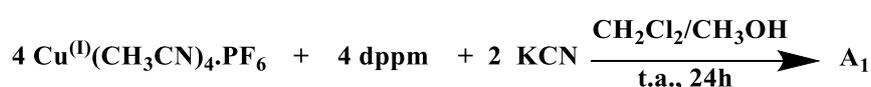
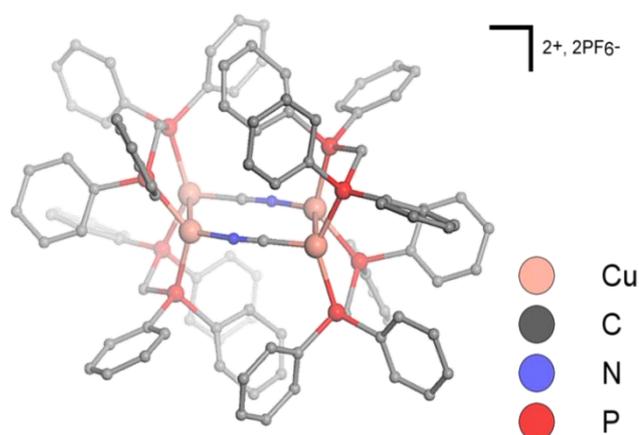


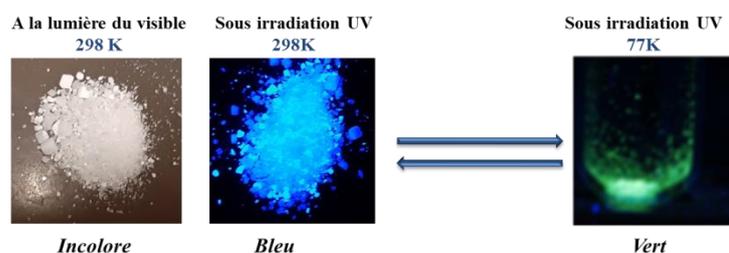
Figure II- 2. Assemblage supramoléculaire A<sub>1</sub> à partir de la réaction entre le clip Cu<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub> et le KCN.

Ce complexe A<sub>1</sub> est constitué de deux fragments [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>2</sub>], reliés par deux ligands connecteurs ditopiques cyano (Figure II-3). Chaque centre métallique Cu(I) est coordonné à deux atomes de phosphore et à un atome de carbone ou d'azote des ligands cyano. Ceci confère aux centres métalliques une géométrie trigonale plan distordue. De plus, par rapport à la distance intermétallique observée dans la structure cristallographique déterminée par diffraction de rayon X sur monocristaux du composé [Cu<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>].(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (d(Cu-Cu) = 3,75 Å) la distance entre les ions Cu(I) a diminué de manière significative après formation du métallacycle (A<sub>1</sub> : d(Cu-Cu) = 2,92 Å), soit à la limite des distances intermétalliques acceptées pour des interactions métalophiles (valeur proche de la somme des rayons de Van Der Waals du Cu(I)). Pour les atomes de carbone et d'azote des ligands CN, l'attribution indiquée est confortée par des calculs DFT.<sup>9</sup>



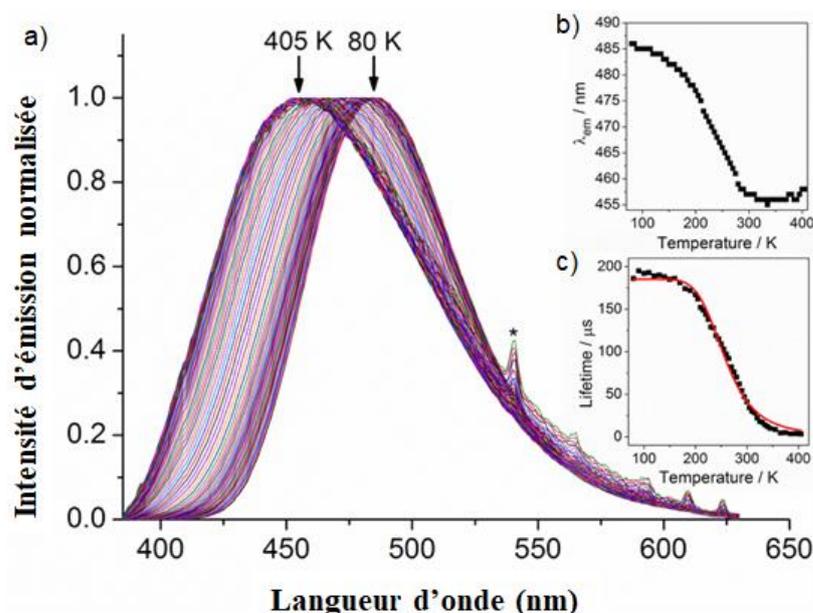
**Figure II- 3.** Structure moléculaire du métallacycle tétramétallique  $A_1$  (obtenue par diffraction des rayons X sur monocristaux).

Sous exposition d'une irradiation lumineuse ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) dans l'ultra-violet (UV), ce dérivé émet une lumière intense perçue comme étant bleue par les yeux humains et caractérisée dans son spectre d'émission par une bande large et non structurée, centrée à  $\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$ . Un rendement quantique d'émission de 72 % et un temps de vie bis-exponentiel  $\tau$  d'environ 10 et 40  $\mu\text{s}$  à 298 K est associé avec cette luminescence à l'état solide. Ce composé  $A_1$  présente de plus une propriété de thermochromisme en émission avec un décalage net vers le rouge de son spectre d'émission (Figure II-4), caractérisé par l'émission d'une lumière intense perçue comme étant verte ( $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$ ) par les yeux humains sous irradiation UV ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) à 80 K, tandis que, lorsqu'il est chauffé jusqu'à 405 K, ce maximum d'émission reste relativement stable, atteignant un plateau (Figure II-5, Ces études ont été réalisées par le Dr. Hok-Lai Wong au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong Kong).



**Figure II- 4.** Thermochromisme en luminescence réversible du complexe  $A_1$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

Lors du refroidissement du dérivé  $A_1$  de 405 K à 80 K, le temps de vie d'émission biexponentiel augmente d'un facteur supérieur à soixante (de  $\tau = 0,37$  et 3,1  $\mu\text{s}$  à 405 K jusqu'à 40 et 200  $\mu\text{s}$  à 80 K). Ce déplacement dépendant de la température du spectre d'émission à l'état solide est complètement réversible et la luminescence bleue intense observée à 298 K est retrouvée une fois que l'échantillon a été réchauffé.



**Figure II- 5.** a) Spectres d'émission à l'état solide du complexe  $A_1$  à différentes températures entre 405 K et 80 K ( $\lambda_{ex} = 320$  nm). b) la variation des maxima d'émission  $\lambda_{em}$  et c) celle des temps de vie  $\tau$  en fonction de la température. \*Artefacts liés à l'appareil de mesure.

Des déterminations structurales par diffraction des RX sur monocristaux en fonction de la température ont montré que l'origine de ce phénomène de thermochromisme en luminescence à l'état solide observé pour le dérivé  $A_1$  n'est pas corrélé à la modification de sa structure moléculaire à l'état fondamental en fonction de la température. Plus particulièrement, le déplacement bathochrome du spectre d'émission du dérivé  $A_1$  est très différent du profil observé pour les dérivés de type  $[Cu_4I_4]$ , mais semble plus proche du comportement décrit pour les dérivés de Cu(I) mono- et bimétalliques à l'état solide fortement émissifs présentant une fluorescence retardée activée thermiquement (TADF).

Des études détaillées de durée de vie des émissions en fonction de la température ont confirmé cette hypothèse (Figure II-5c). En ajustant le composant à longue durée de vie à l'équation (1) caractéristique de la TADF, on peut obtenir les valeurs de  $\Delta E(S_1-T_1) = 1560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 9,9 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 185 \text{ } \mu\text{s}$  :

$$\text{Equation (1):} \quad \tau(\text{obs}) = \frac{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)}{\frac{1}{\tau(T_1)} + \frac{1}{3\tau(S_1)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)}$$

Avec  $\tau(\text{obs})$ ,  $\tau(S_1)$ ,  $\tau(T_1)$ ,  $k_B$ ,  $T$  et  $\Delta E_{ST}$  représentant le temps de vie observé, le temps de vie associé à l'état singulet  $S_1$ , le temps de vie associé à l'état triplet  $T_1$ , la constante de Boltzmann, la température et la différence d'énergie entre les états excités  $S_1$  et  $T_1$ , respectivement.

Les études théoriques (TD-DFT) sur le complexe  $A_1$  révèlent que les propriétés de luminescence proviennent de la transition entre l'orbitale la plus haute occupée HO de nature métal-cyano antiliante et l'orbitale la plus basse vacante BV de caractère MLCT impliquant les quatre Cu(I) du métallacycle et les ligands dpmm. Les deux états excités  $S_1$  et  $T_1$  sont proches en énergie,  $S_1$  étant de  $4,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) moins stable que  $T_1$ , ce qui est en

accord avec la valeur expérimentale ( $1560 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce type de configuration énergétique des états fondamental et excité calculés pour **A<sub>1</sub>** est typiques d'un système moléculaire dans lequel le mécanisme TADF opère ( $\Delta E(S_1-T_1) < 3000 \text{ cm}^{-1}$ ). En effet, à basse température, seul l'état triplet  $T_1$  de la plus basse énergie est peuplé, provoquant une phosphorescence de basse énergie et associée au long temps de vie d'ordre de la microseconde. A température ambiante, une population thermique de l'état excité  $S_1$  est réalisée, ce qui crée l'équilibre observé entre la phosphorescence et le TADF.

Ce résultat met en évidence le potentiel de l'approche synthétique adoptée, utilisant un précurseur pré-assemblé de Cu(I) pour diriger des synthèses supramoléculaires sélectives vers de nouveaux dérivés polymétalliques émissifs à l'état solide.

Il est important de remarquer que dans la structure moléculaire du dérivé **A<sub>1</sub>**, déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux, les centres métalliques Cu(I) présentent une sphère de coordination trigonale plan distordue qui peut potentiellement accepter d'autres ligands. Nous nous sommes alors intéressés à étudier la réactivité du précurseur pré-organisé **A<sub>1</sub>**  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-dppm})_2(\text{CN})]_2 \cdot (\text{PF}_6)_2$  avec différents types de ligands afin de synthétiser de nouveaux assemblages polymétalliques luminescent.

### II.3 Assemblage supramoléculaire luminescent de type "Cu<sub>8</sub>M" A<sub>2-4</sub> utilisant le précurseur A<sub>1</sub> et des connecteurs inorganiques de type tétracyanométallates K<sub>2</sub>[M(CN)<sub>4</sub>] (M= Ni, Pd et Pt)

Nous avons ainsi pu obtenir en une étape de synthèse, à partir du précurseur A<sub>1</sub> et des connecteurs inorganiques de type tétracyanométallates K<sub>2</sub>M(CN)<sub>4</sub> (M= Ni, Pd et Pt), de nouveaux assemblages supramoléculaires A<sub>2-4</sub> de type "Cu<sub>8</sub>M" (M= Ni, Pd et Pt). Ces composés ont été caractérisés à l'état solide par spectroscopie IR et structure par diffraction des rayons X sur monocristaux. De plus, ces dérivés présentent des propriétés photophysiques différentes en fonction de la nature du centre métallique central M. Ces études sont réalisées conjointement à l'université de Rennes 1, à l'INSA de Rennes et l'université de Hong-Kong (col. Pr. Vivian W.-W. Yam).

#### II.3.1 Synthèse des dérivés supramoléculaires A<sub>2-4</sub>

Le complexe A<sub>1</sub> a été mis en réaction en utilisant les métallo-ligands tétracyanométallés K<sub>2</sub>[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni, Pd, Pt), jouant le rôle de lieurs inorganiques polytopiques plans carrés comme source de ligand connecteur cyano CN<sup>-</sup>. Pour se faire, un protocole similaire a été mis en place : deux équivalents du dérivé A<sub>1</sub> sont dissous dans du dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), pendant 20 minutes, à température ambiante. Ensuite on ajoute en suspension sur ce mélange d'un équivalent de tétracyanométallate de potassium K<sub>2</sub>[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni, Pd, Pt) dans du méthanol. Le mélange réactionnel est agité durant une nuit à température ambiante, induisant l'apparition d'une petite quantité de précipité incolore (présupposé être du KPF<sub>6</sub>). Le milieu réactionnel est incolore mais sous exposition d'une irradiation lumineuse (λ<sub>ex</sub> = 365 nm) dans l'ultra-violet (UV), on observe un changement instantané de la couleur de la lumière émise par la solution lorsque le mélange réactionnel est réalisé. Pour les réactions avec M = Ni et M = Pd, la couleur émise perçue par les yeux humains sous irradiation UV est passée du bleu (typique des solutions de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> du métallacycle A<sub>1</sub>) à l'orange, et au jaune pour la réaction conduite avec M = Pt. Ensuite ces solutions sont mises à cristalliser en présence de vapeur de pentane afin d'obtenir, après plusieurs jours, des nouveaux dérivés A<sub>2-4</sub> (A<sub>2</sub>, M = Ni; A<sub>3</sub>, M = Pd; A<sub>4</sub>, M = Pt) sous forme de cristaux incolores stables à l'air avec des rendements respectifs de 77 %, 69 % et 77 % (Figure II-6). Après séchage à température ambiante, les cristaux recueillis sont incolores à la lumière du visible, mais émettant une lumière perceptible par l'œil humain de couleur vert-turquoise sous UV pour A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub> à température ambiante (A<sub>2</sub> n'est pas émissif).

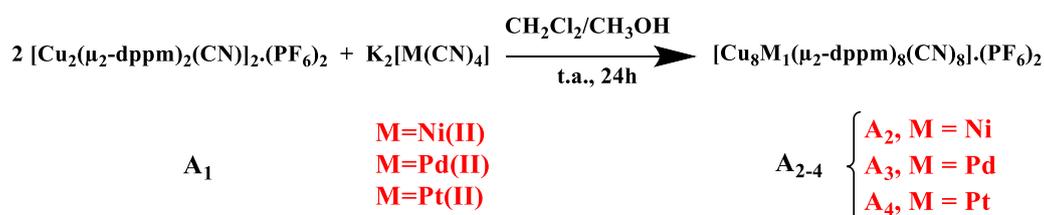


Figure II- 6. Réactions de synthèse des assemblages supramoléculaires A<sub>2-4</sub> à partir de la réaction entre le dérivé A<sub>1</sub> et le K<sub>2</sub>[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni ; A<sub>2</sub>, M = Pd ; A<sub>3</sub>, M = Pt ; A<sub>4</sub>)

Ces dérivés sont modérément solubles dans les solvants chlorés (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Leurs spectres RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} enregistrés dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> révèlent deux larges singulets pour les

complexes **A<sub>2-4</sub>** (**A<sub>2</sub>**,  $\delta = -17,0$  et  $-19,1$  ppm; **A<sub>3</sub>**,  $\delta = -16,3$  et  $-18,7$  ppm; **A<sub>4</sub>**,  $\delta = -16,3$  et  $-18,6$  ppm) qui sont décalés vers les basses fréquences par rapport aux deux singulets larges observés pour **A<sub>1</sub>** ( $\delta = -8,5$  et  $-10,5$  ppm). Leurs spectres de RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  présentent des profils similaires dans lesquels les résonances de RMN  $^1\text{H}$  des protons des fragments méthylène des ligands dppm sont divisées en deux groupes de signaux larges indiquant leur non-équivalence (Figures II-7 pour le dérivé **A<sub>4</sub>**).

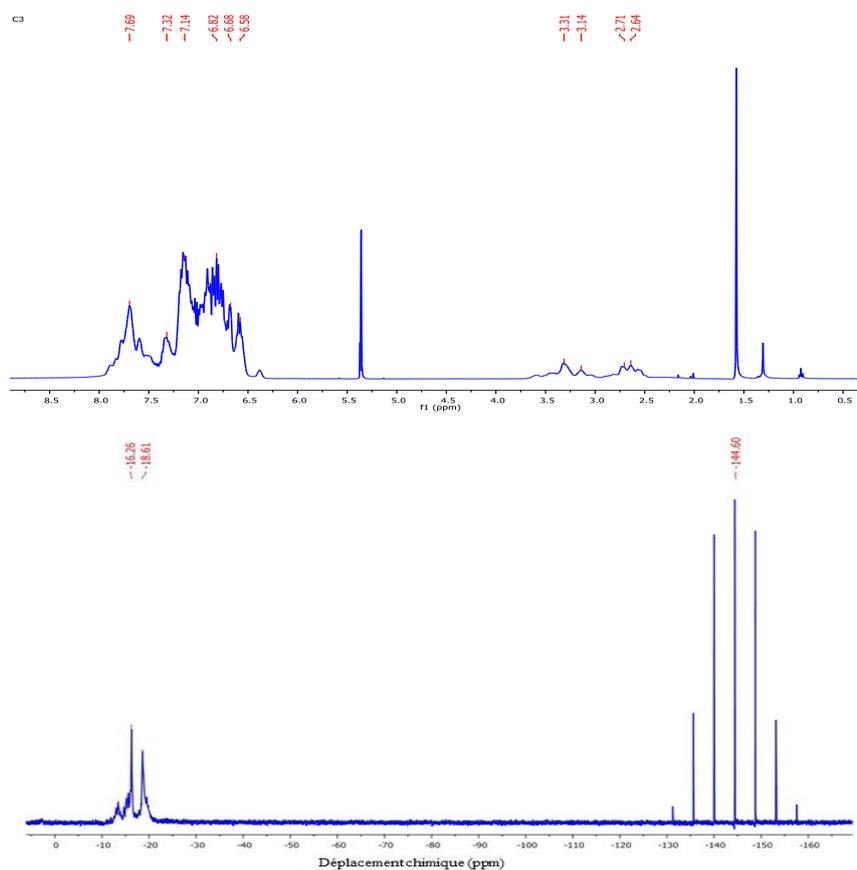


Figure II- 7. Spectres RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à 400 MHz et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à 162 MHz pour **A<sub>4</sub>**.

De plus, les spectres infrarouges à l'état solide montrent pour les ligands cyano deux bandes suggérant deux modes de coordination différents pour les ligands cyano pour les complexes **A<sub>2-4</sub>**. Il révèle ainsi des modes  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$  attribués à des fragments  $\text{Cu}-\text{CN}-\text{Cu}$  (**A<sub>2</sub>**,  $2124\text{ cm}^{-1}$ ; **A<sub>3</sub>**,  $2121\text{ cm}^{-1}$ ; **A<sub>4</sub>**,  $2121\text{ cm}^{-1}$ ) et des fragments  $\text{Cu}-\text{CN}-\text{M}$  (**A<sub>2</sub>**,  $2138\text{ cm}^{-1}$ ; **A<sub>3</sub>**,  $2141\text{ cm}^{-1}$ ; **A<sub>4</sub>**,  $2151\text{ cm}^{-1}$ ) ( $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})} = 2117\text{ cm}^{-1}$  pour **A<sub>1</sub>**) (Figures II-8).

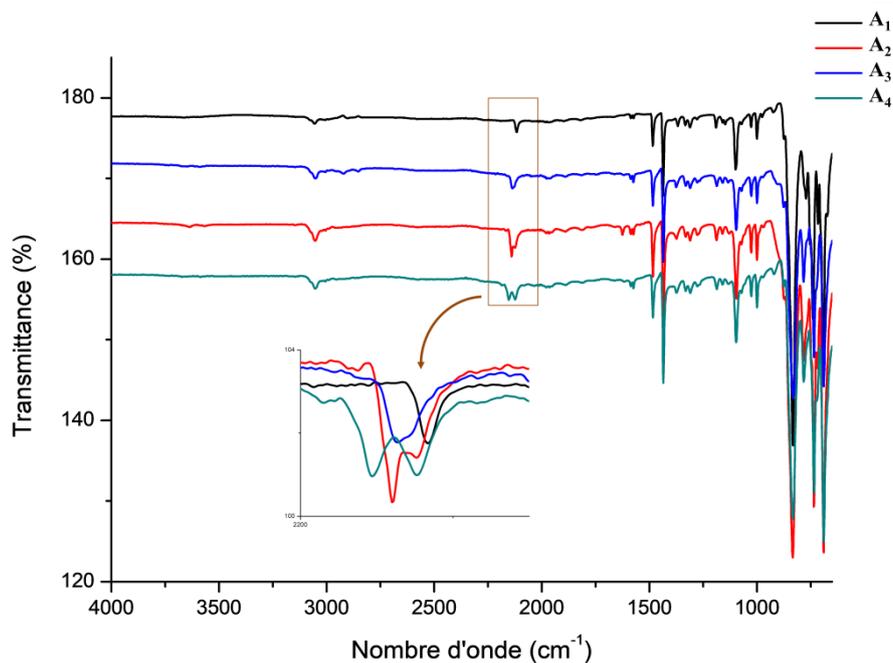


Figure II- 8. Spectres d'IR des dérivés  $A_{1-4}$  à l'état solide. L'encadré révèle les modes  $\nu_{(C\equiv N)}$ .

Des mesures ATG-DSC ont été réalisées pour les composés  $A_{2-4}$  sur la base de poudres polycristallines collectées et séchées afin de voir les stabilités de ces composés à des températures supérieures à celle de la température ambiante. Celles-ci révèlent que ces composés sont thermiquement stables jusqu'à 250°C ( $A_2$ ), 260°C ( $A_3$ ) et 270°C ( $A_4$ ) (Figure II-9 et II-10), puis se décomposent au-delà de ces températures.

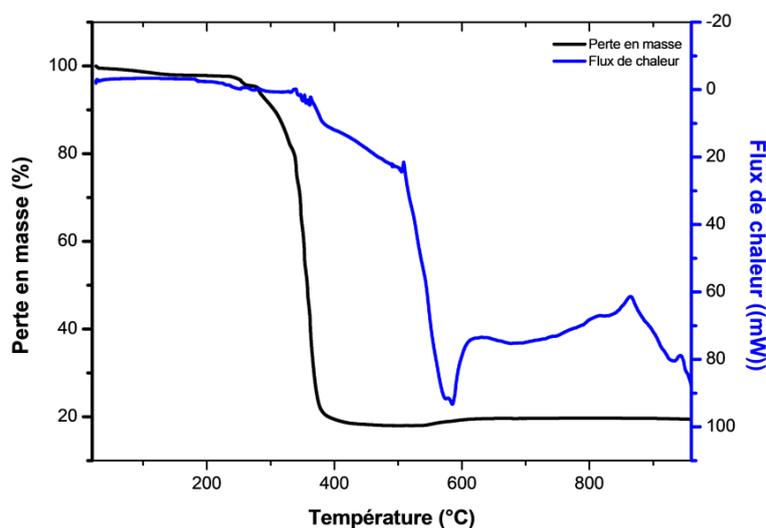


Figure II- 9. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles pour  $A_2$  effectuées sous  $N_2$ .

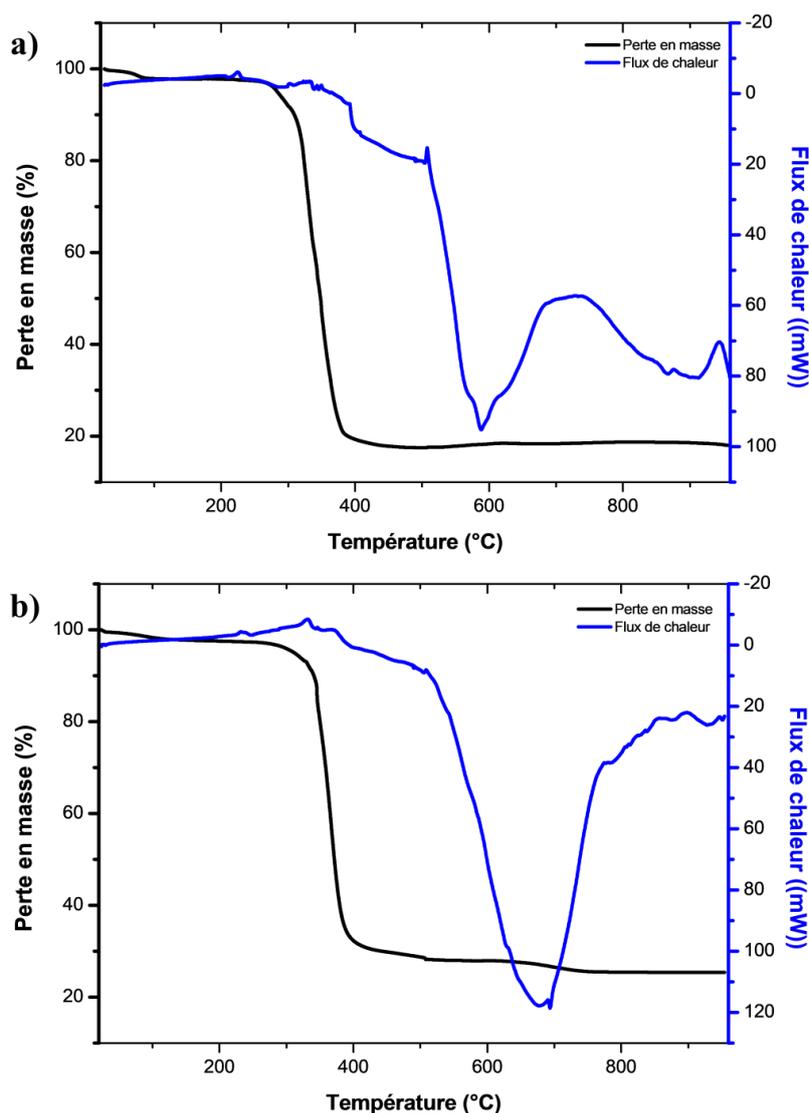


Figure II- 10. Analyses thermogravimétriques et thermogravimétriques effectuées sous  $N_2$  pour : a)  $A_3$  et b)  $A_4$ .

### II.3.2 Structure à l'état solide des assemblages supramoléculaires $A_{2-4}$

Les structures moléculaires des complexes  $A_{2-4}$  ont été établies par des études de diffraction des rayons X effectuées à basse température (150 K) sur des monocristaux obtenus à température ambiante à partir de la diffusion de pentane dans des solutions de  $CH_2Cl_2$  des complexes respectifs. Ces dérivés cristallisent dans le groupe d'espace  $P21/n$  du système monoclinique et sont isostructuraux.

Les dérivés isostructuraux  $A_{2-4}$  sont des assemblages polymétalliques discrets. Les unités asymétriques de ces dérivés contiennent une unité discrète di-cationique  $Cu_8M_1(CN)_8dppm_8$ , deux contre-ions hexafluorophosphate et dix molécules de solvant  $CH_2Cl_2$  désordonnées. Ces complexes " $Cu_8M_1(CN)_8dppm_8$ " (Figure II-11) résultent de l'association d'un centre  $M(CN)_4$  plan carré avec quatre unités " $Cu_2(\mu_2-dppm)_2(\mu_2-CN)$ " qui s'associent entre elles en formant un cycle autour du motif  $M(CN)_4$ . Dans chaque fragment  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2$ , un des deux ions  $Cu(I)$  présente une sphère de coordination trigonal plan distordue, étant coordonné par deux ligands  $dppm$  et des ligands cyano périphériques. Le

deuxième centre métallique Cu(I) présente une sphère de coordination tétraédrique distordue due à une liaison supplémentaire avec un ligand central  $\mu_2$ -CN, qui relie le métallacycle ainsi formé «Cu<sub>8</sub>(CN)<sub>4</sub>» au fragment central «M(CN)<sub>4</sub>». (La localisation des atomes de carbone et d'azote des fragments CN périphériques est arbitraire, pour la clarté de la figure).

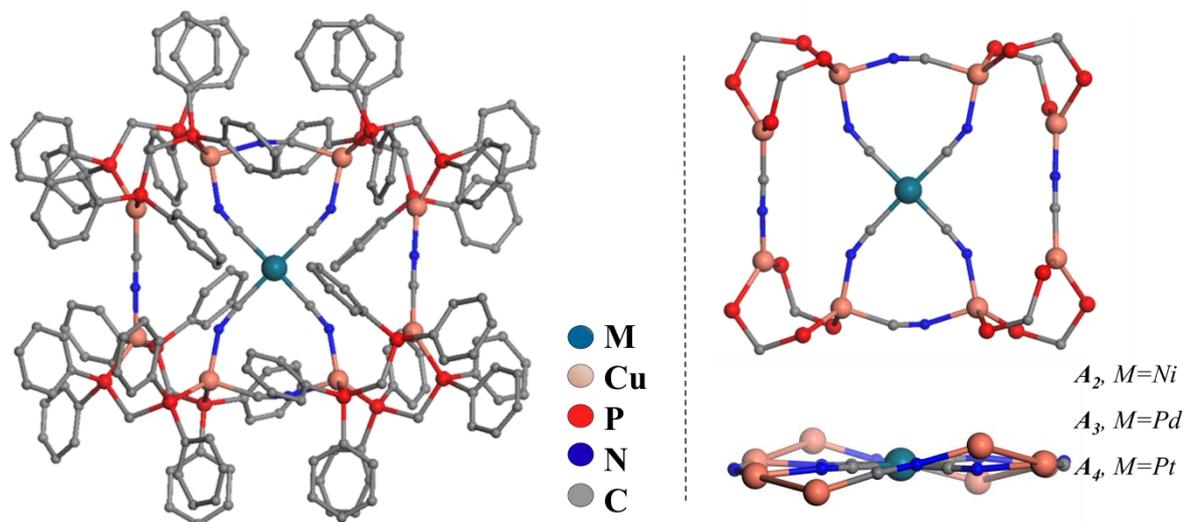


Figure II- 11. Différentes vues des structures déterminées par diffraction des rayons X des dérivés A<sub>2,4</sub>.

Ainsi que les noyaux inorganiques «Cu<sub>8</sub>M(CN)<sub>8</sub>» présentent des formes rectangulaires presque planaires de taille similaire en dépit des rayons atomiques différents des ions métalliques centraux (10,7×9,6 Å<sup>2</sup> (A<sub>2</sub>); 10,6×9,7 Å<sup>2</sup> (A<sub>3</sub>); 10,6×9,6 Å<sup>2</sup> (A<sub>4</sub>)) (Figure II-12) et avec un écart maximum par rapport au plan moyen défini par le fragment «Cu<sub>8</sub>M(CN)<sub>8</sub>» de 0,531 Å; 0,665 Å; 0,640 Å pour A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> respectivement.

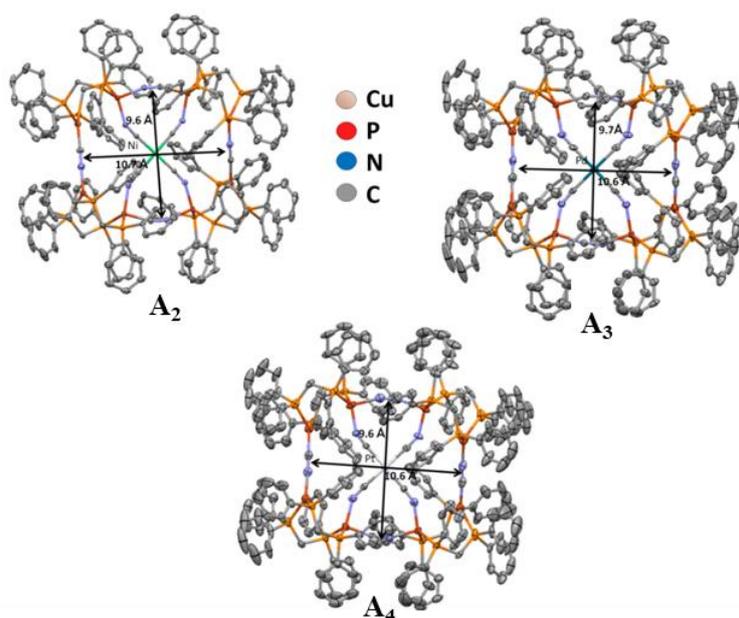
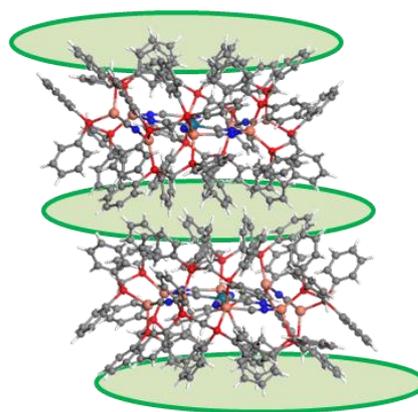


Figure II- 12. Dimensions des noyaux inorganiques «Cu<sub>8</sub>M(CN)<sub>8</sub>» dans les dérivés A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub>.

Les distances intermétalliques Cu(I)-Cu(I) dans les fragments  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-dppm})_2$  sont trop grandes pour les interactions cuprophiles ( $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 3,35\text{--}3,48 \text{ \AA}$  (**A<sub>2</sub>**);  $3,36\text{--}3,46 \text{ \AA}$  (**A<sub>3</sub>**);  $3,36\text{--}3,44 \text{ \AA}$  (**A<sub>4</sub>**)). Les ligands cyano périphériques présentent un angle de coordination légèrement incliné avec les centres métalliques ( $\text{Cu}-\text{C}-\text{N} = 158,3^\circ \text{--}175,9^\circ$ ). Par contre, les ligands cyano centraux sont presque linéaires vis-à-vis de leur coordination avec les ions métalliques centraux **M** ( $\text{M}-\text{C}-\text{N} = 175,2^\circ\text{--}177,8^\circ$ ), mais présentent des angles de coordination beaucoup plus incurvés sur les ions Cu(I) ( $\text{Cu}-\text{C}-\text{N} = 145,4^\circ \text{--}153,3^\circ$ ). De plus, les dérivés **A<sub>2-4</sub>** s'empilent les uns sur les autres à l'état solide cristallin du long de colonnes infinies (Figure II-13), résultant probablement de la maximisation des interactions cumulatives stabilisantes  $\pi$ -CH entre la plupart des cycles phényle des ligands dppm des assemblages voisins.



**Figure II- 13.** Empilement en colonne à l'état solide des dérivés **A<sub>2,4</sub>**, les ellipses vertes représentent les zones de contact intermoléculaires impliquant des interactions  $\pi$ -CH.

Des analyses de la structure cristalline aux rayons X dépendant de la température ont été effectuées sur des monocristaux **A<sub>3</sub>** et **A<sub>4</sub>** afin de mieux comprendre la rigidité structurale de ces dérivés lors du refroidissement entre 250 et 100 K. Outre un rétrécissement modéré et progressif du volume de la maille cristalline lors du refroidissement (environ 3,8% et 4,1% de contraction en volume respectivement pour les dérivés **A<sub>3</sub>** et **A<sub>4</sub>**), ces mesures révèlent que la géométrie moléculaire dans **A<sub>3</sub>** et **A<sub>4</sub>** reste essentiellement inchangée (Tableau II-10, page 118).

### II.3.3 Propriétés photophysiques des assemblages supramoléculaires **A<sub>2-4</sub>**

Les dérivés **A<sub>2-4</sub>** présentent des propriétés de luminescence à l'état solide très différentes de celles du précurseur **A<sub>1</sub>**.

#### II.3.3.a Propriétés optiques des assemblages supramoléculaires **A<sub>2-4</sub>**

Les propriétés optiques de ces composés ont été étudiées à l'état solide. Les spectres d'absorption UV-visible réalisés à température ambiante à l'état solide montrent des larges bandes dans l'UV présentant des seuils d'absorption  $\lambda_{\text{onset}}$  à 405 nm, 395 nm et 380 nm respectivement pour les dérivés **A<sub>2</sub>**, **A<sub>3</sub>** et **A<sub>4</sub>** (Figure II-14), correspondant aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  associées aux fragments phényles des ligands dppm. On remarque également qu'aucune bande d'absorption dans la zone du spectre visible n'est détectée.

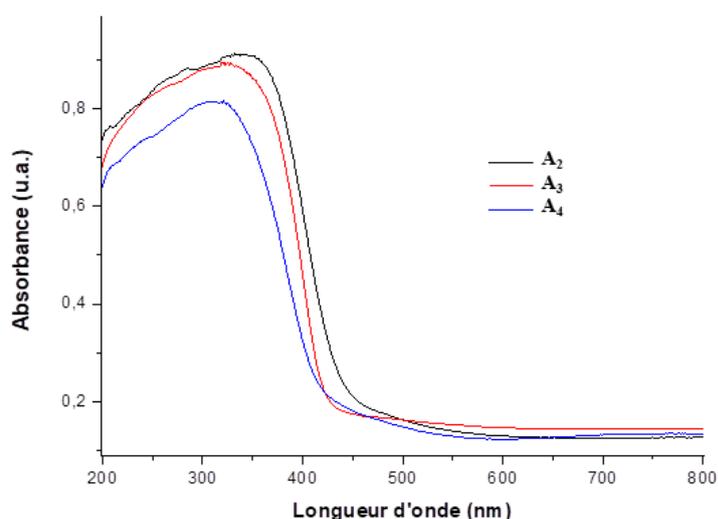


Figure II- 14. Spectres d'absorptions à l'état solide des dérivés  $A_{2,4}$  à température ambiante.

### II.3.3.b Propriétés d'émission des assemblages supramoléculaires $A_{2-4}$

A température ambiante, sous irradiation UV, la couleur émise perçue par les yeux humains par les solutions mères passe du bleu ( $A_1$ ) à l'orange ( $M = Ni$  et  $M = Pd$ ) et au jaune pour la réaction avec  $M = Pt$ . En conséquence, les spectres d'émissions à l'état liquide présentant des bandes très larges ayant des maxima d'intensité mesurés à 580 nm, 575 nm et 505 nm pour les composés  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  respectivement ( $\lambda_{ex} = 350$  nm, il est à noter que le choix des longueurs d'onde d'excitation appliquées est dû au fait que l'allure des spectres d'excitation mesurés) (Figure II-15a). Les spectres d'émission enregistrés pour ces solutions (Figure II-15b) révèlent donc un décalage vers le rouge de la large bande d'émission centrée à  $\lambda_{em} = 485$  nm pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 370$  nm observée pour  $A_1$ , confirmant qu'une réaction se produit immédiatement en solution entre  $A_1$  et  $M(CN)_4$  pour donner de nouveaux dérivés dont les structures électroniques sont différentes de celles de  $A_1$ .

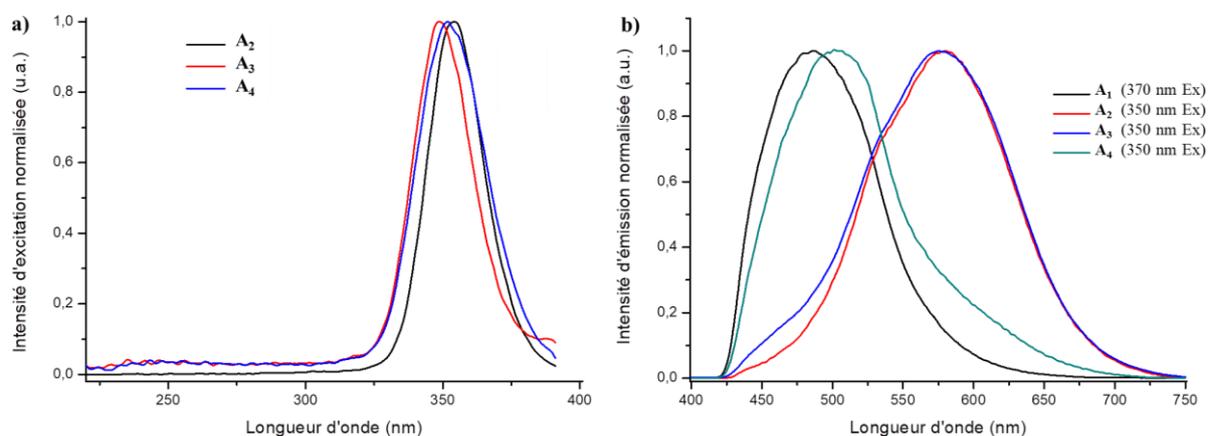


Figure II- 15. a) Spectres d'excitation en solution des dérivés  $A_{2,4}$  à température ambiante dans le  $CH_2Cl_2$ . b) Spectres d'émission en solution des dérivés  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  à température ambiante dans le  $CH_2Cl_2$ .

D'une manière générale, à température ambiante, les composés  $A_3$  et  $A_4$  à l'état solide sous irradiation UV émettent une lumière perçue comme étant vert-turquoise. Des mesures colorimétriques ont été faites de ces composés afin de confirmer la couleur observée à partir des poudres sous rayonnement UV. Elle est notoirement différente de la lumière bleue issue du précurseur  $A_1$  (Figure II-16). (Ces calculs colorimétriques ont été effectués dans le système de référence CIE 1931 X, Y, Z à l'aide d'un spectromètre développé par la société MAJANTYS®).

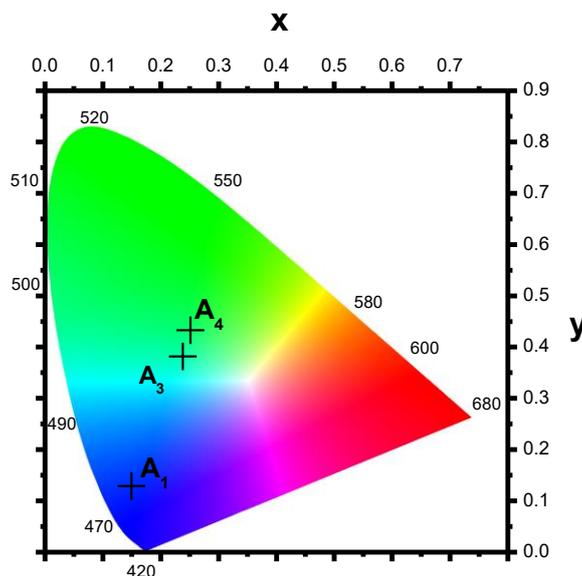


Figure II- 16. Mesures colorimétriques des dérivés  $A_1$ ,  $A_3$  et  $A_4$  à l'état solide et à température ambiante.

Parallèlement à cela, des études du comportement thermochrome en émission à l'état solide de ces dérivés ont été réalisées afin de mettre en évidence l'évolution de leurs spectres d'émission en fonction de l'abaissement de la température. En effet, quand ils sont refroidis dans de l'azote liquide, ces composés sont émissifs dans le vert très intense sous la même longueur d'onde d'excitation. Lorsque les échantillons reviennent à température ambiante, ils retrouvent progressivement leur émission initiale ce qui indique que les dérivés  $A_{2-4}$  possèdent des propriétés de thermochromisme en luminescence. Ce changement de couleur d'émission est quasi-immédiat et est totalement réversible (Figure II-17).

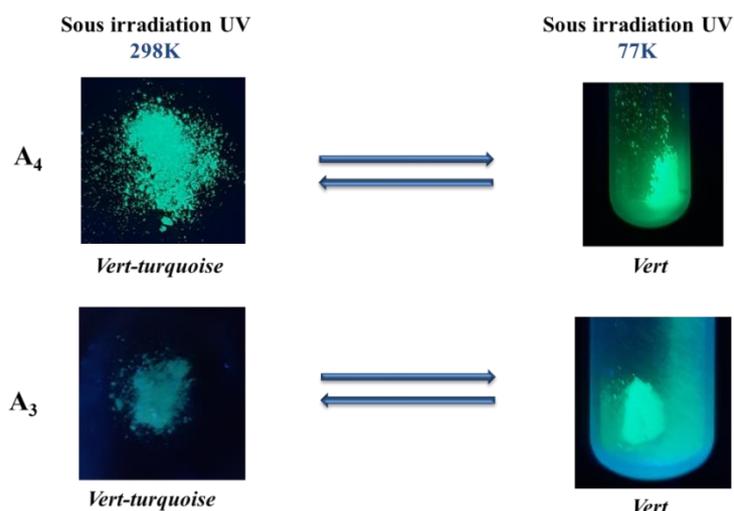


Figure II- 17. Thermochromisme en luminescence réversible des complexes  $A_3$  et  $A_4$  ( $\lambda_{ex} = 365$  nm).

Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu dans ce phénomène de thermochromisme en luminescence, des mesures des spectres d'émission en fonction de la température ont été réalisées au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong-Kong. Ces spectres d'émission ont été enregistrés en diminuant la température tous les 10 K entre 430 K et 77 K. En considérant le dérivé  $A_2$ , on n'observe que des bandes d'émission à l'état solide très faibles, quand il est refroidi à 77 K, toujours sous une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, avec un décalage vers le rouge progressif quand la température est diminuée (Figure II-18). Cette luminescence très faible et l'incertitude associée sur les mesures de durée de vie des états excités ont empêché l'attribution de l'origine de ses émissions et la mesure du rendement quantique d'émission (qui est estimé comme étant très faible).

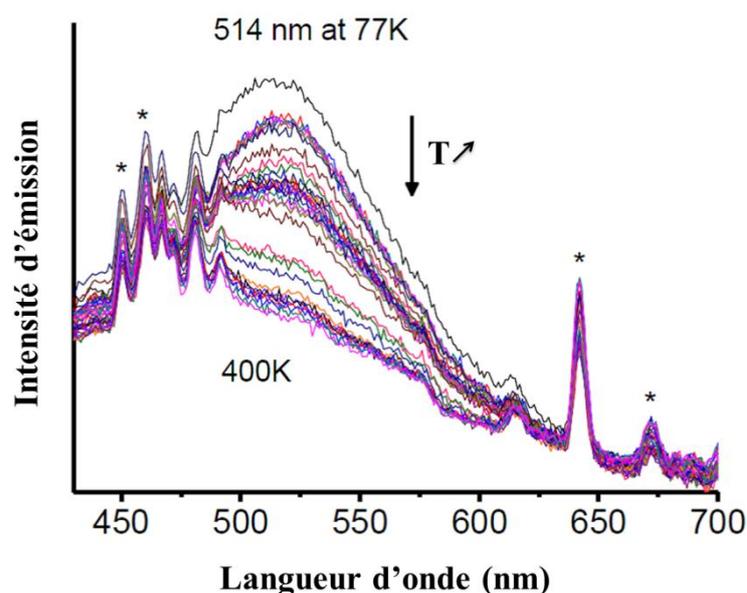
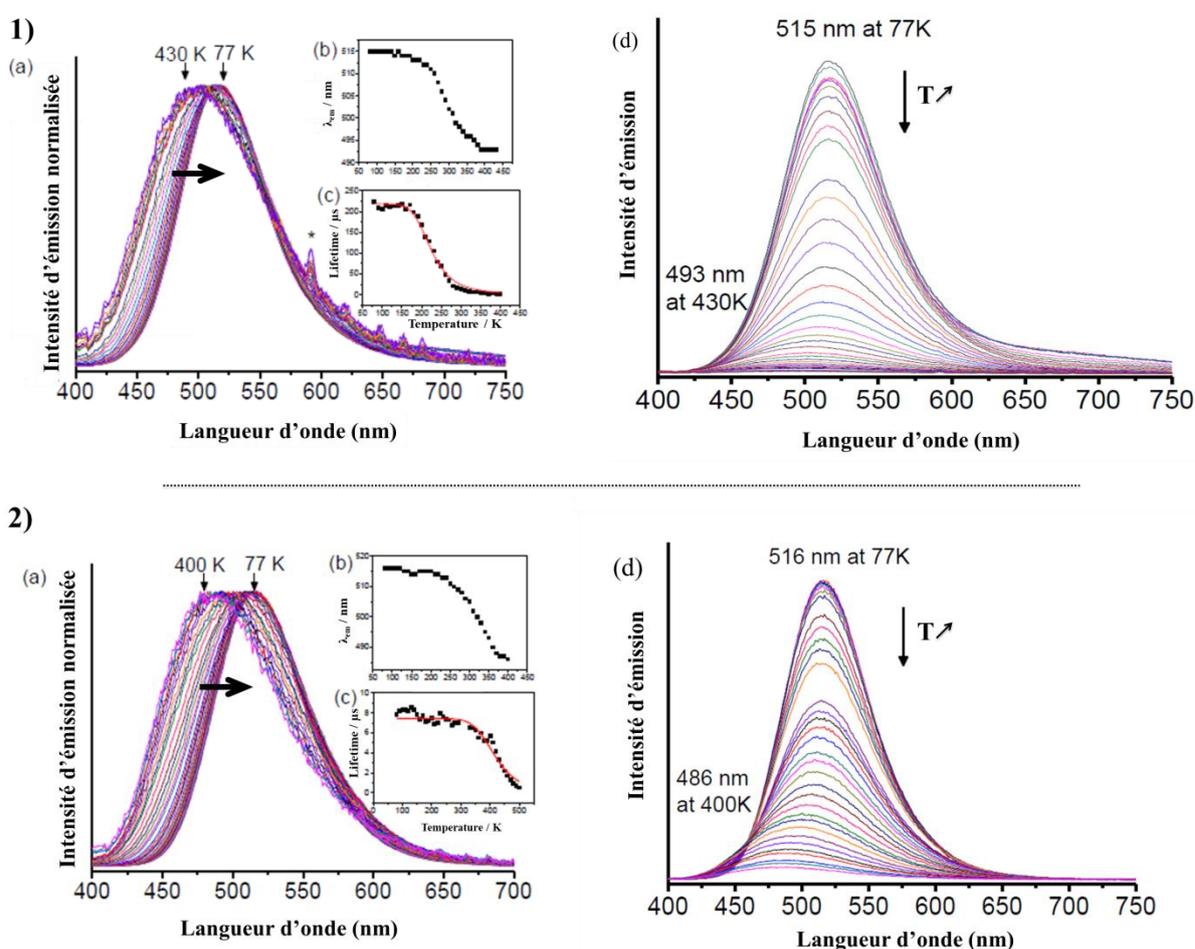


Figure II- 18. Spectres d'émission à l'état solide du complexe  $A_2$  à différentes températures entre 400 K et 77 K. \* Artefacts liés à l'appareil de mesure.

Par contre, le spectre d'émission à l'état solide à 298 K du dérivé **A<sub>3</sub>** présente une large bande d'intensité modérée centrée à  $\lambda_{em} = 500$  nm pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 350$  nm (Figure II-19.1a). Son rendement quantique d'émission à température ambiante est de l'ordre de 2 % avec un temps de vie de l'état excité  $\tau$  d'environ 12  $\mu$ s. De plus, à 298 K, le dérivé **A<sub>4</sub>** présente aussi une large bande intense centrée à  $\lambda_{em} = 510$  nm pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 350$  nm, associée à un rendement quantique de 18 % et à un temps de vie  $\tau$  de 8  $\mu$ s (Figure II-19.2a). Quand ils sont refroidis à l'état solide, toujours sous une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, un déplacement bathochrome progressif de ses spectres d'émission est observé : la couleur d'émission passe au vert intense avec un maximum d'intensité  $\lambda_{em}$  du spectre du dérivé **A<sub>3</sub>** = 493 nm à 430 K à  $\lambda_{em} = 515$  nm à 77 K ( $\Delta\lambda_{em} = 0,108$  eV / 870  $cm^{-1}$ ) et pour **A<sub>4</sub>** de  $\lambda_{em} = 486$  nm à 400 K à  $\lambda_{em} = 510$  nm à 77 K ( $\Delta\lambda_{em} = 0,120$  eV / 968  $cm^{-1}$ ) (Figure II-19).

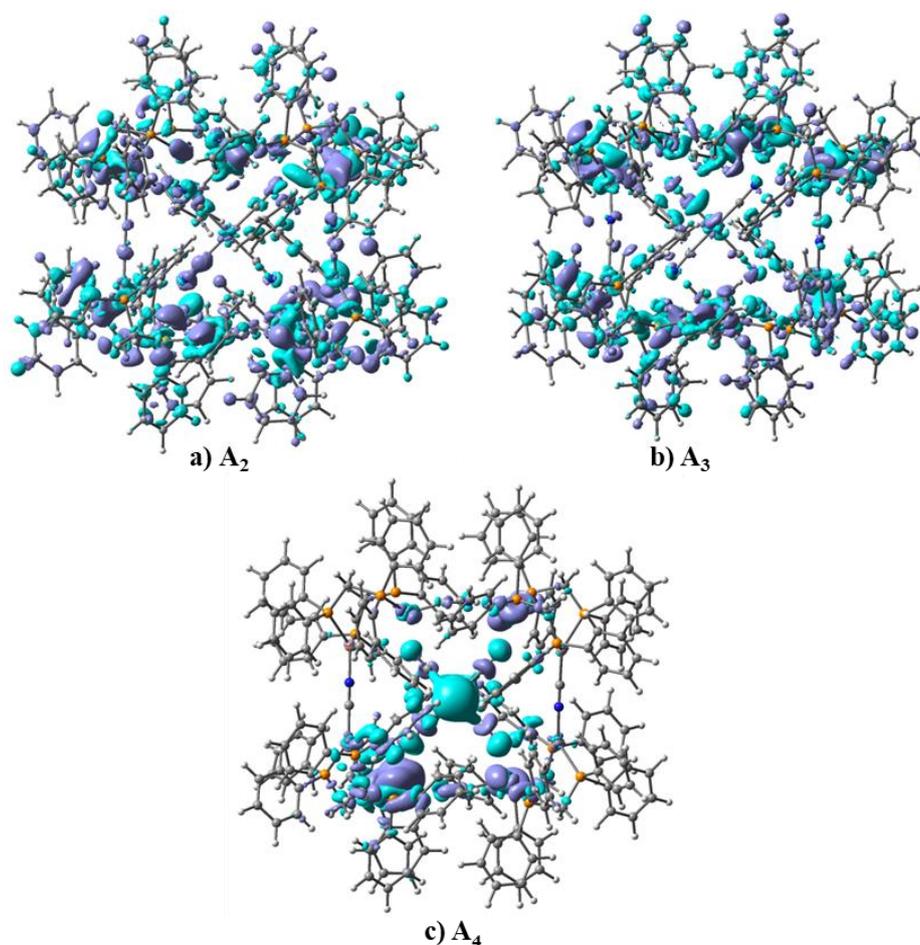


**Figure II- 19.** Pour (1) : **a**) spectres d'émission normalisés à l'état solide du dérivé **A<sub>3</sub>** à différentes températures entre 430 K et 77 K ( $\lambda_{ex} = 350$  nm); \* artefact lié à l'appareil de mesure. Les encadrés représentent respectivement ; **b**) la variation des maxima d'émission  $\lambda_{em}$  et **c**) celle des temps de vie  $\tau$  en fonction de la température; **d**) spectres d'émission non normalisés à l'état solide à différentes températures. Pour (2) : **a**) spectres d'émission normalisés à l'état solide du dérivé **A<sub>4</sub>** à différentes températures entre 400 K et 77 K ( $\lambda_{ex} = 350$  nm). Les encadrés représentent respectivement ; **b**) la variation des maxima d'émission  $\lambda_{em}$  et **c**) celle des temps de vie  $\tau$  en fonction de la température; **d**) spectres d'émission non normalisés à l'état solide à différentes températures.

Il convient de noter que le décalage énergétique entre les valeurs observées des  $\lambda_{max}$  aux températures extrêmes dans le dérivé **A<sub>3</sub>** est relativement faible par rapport à celui observé

pour le dérivé **A<sub>4</sub>**. Cependant, lors du refroidissement on observe des changements significatifs dans leur durée de vie d'émission  $\tau$ .

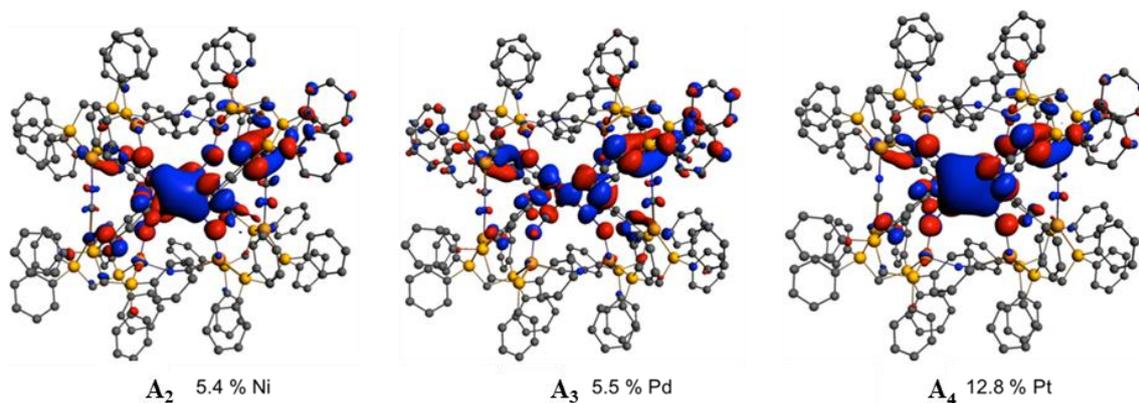
En effet, il varie de 2,7  $\mu\text{s}$  à 400 K à 222  $\mu\text{s}$  à 80 K pour le dérivé **A<sub>3</sub>**, et d'environ 0,5  $\mu\text{s}$  à 500 K à environ 7,9  $\mu\text{s}$  à 80 K pour **A<sub>4</sub>** (Figure II-19). Le comportement d'émission **A<sub>3</sub>** ressemble à celui généralement décrit pour les dérivés de Cu(I) présentant un mécanisme de TADF.<sup>10</sup> La durée de vie mesurée pour **A<sub>3</sub>** a donc été modélisée en corrélant les données expérimentales avec l'équation (1) dérivée du modèle TADF. Les valeurs de  $\Delta E(S_1-T_1) = 1290 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 18,6 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 218 \mu\text{s}$  ont été extraites. Ces valeurs sont comparables à ceux obtenus pour le précurseur **A<sub>1</sub>** ( $\Delta E(S_1-T_1) = 1560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 9,9 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 185 \mu\text{s}$ )<sup>9</sup> et supportent a priori un mécanisme TADF. D'autre part, pour le dérivé **A<sub>4</sub>**, une estimation approximative d'un  $\Delta E(S_1-T_1)$  de  $2980 \text{ cm}^{-1}$  et d'un  $\tau(T_1)$  de 7,4  $\mu\text{s}$  est obtenue en ajustant les données à l'équation (1) de la TADF. La valeur  $\Delta E(S_1-T_1)$  pour **A<sub>4</sub>** est relativement grande mais se situe toujours dans la barrière d'énergie thermique (0,4 eV ou  $3230 \text{ cm}^{-1}$ ) possible pour le croisement intersystème inverse (RISC) opère à température ambiante. Le temps de vie associé à l'état triplet  $T_1$  « $\tau(T_1)$ » est très court parmi ceux observés dans les systèmes TADF du Cu(I) mais il n'est pas déraisonnable étant donné la plus grande constante de couplage spin-orbite associée à l'atome de platine présent dans ce composé et qui pourrait intervenir pour faciliter les transitions.<sup>11</sup> Néanmoins, il est difficile d'avancer un processus de TADF classique pour expliquer les propriétés photophysiques de **A<sub>4</sub>**.<sup>12</sup> Considérant que les dérivés de **A<sub>2-4</sub>** sont isostructuraux, ces dérivés ont des propriétés photophysiques différentes en fonction de la nature du centre métallique central **M**. A cause de la grande taille des molécules et de l'influence de l'empilement de ces composés en colonnes à l'état solide sur leur géométrie, il n'a été pas possible d'optimiser complètement la géométrie DFT des états excités pour obtenir des informations approfondies sur les causes électroniques de ces différentes propriétés photophysiques (calculs réalisés par Karine Costuas, CTI, ISCR, UMR 6226). Néanmoins, l'étude des orbitales moléculaires de l'état fondamental et dans les premiers états singulet et de triplet excités **A<sub>2-4</sub>** est très instructive. Il révèle que dans tous les cas, l'excitation vers  $S_1$  est décrite par une combinaison de transitions électroniques des orbitales les plus occupées aux orbitales inférieures inoccupées. Ils incluent la LUMO à différentes échelles en fonction de l'atome de métal central (7,5 % des transitions pour **A<sub>2</sub>**; 43,7 % pour **A<sub>3</sub>**; 59,9 % pour **A<sub>4</sub>**).



**Figure II- 20.** Représentations isosurface de la différence de densité de charge électronique entre le premier état excité singulet et l'état fondamental (violet = diminution de la densité, bleu = augmentation de la densité) de a)  $A_2$ , b)  $A_3$  ( $\pm 4.10^{-6} e.borh^{-3}$ ) et c) de  $A_4$  ( $\pm 1,10^{-4} e.borh^{-3}$ ).

Le Figure II-20 montre les représentations iso-surface de la différence de densité de charge électronique entre le premier état excité singulet et l'état fondamental des composés  $A_{2-4}$ . Ceci indique que le transfert de charge est négligeable dans  $A_2$  et  $A_3$  où les changements de densité sur la molécule entière sont dilués, alors que le transfert de charge entre les dimères de Cu et l'ion central de platine est beaucoup plus important pour  $A_4$ .

En outre, ces LUMO sont partiellement localisées sur l'atome de métal central à des degrés différents en ce qui concerne la nature de **M**: moins de 6 % du caractère atomique de **M** pour  $A_2$  et  $A_3$ , alors qu'il atteint jusqu'à 12,8 % pour  $A_4$  (Figure II-21).



**Figure II- 2I.** Tracés isocontouraux ( $\pm 0.02 (e \cdot \text{bohr}^{-3})^{1/2}$ ) des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (LUMO) des  $A_{2-4}$  avec le caractère atomique de Mulliken associé pour  $M$ .

Par conséquent, l'implication de la densité électronique de l'atome de métal central dans la transition électronique globale lors du processus d'excitation est inférieure à 1 % pour  $A_2$ , à 2 % pour  $A_3$  mais peut atteindre 8 % pour  $A_4$ . C'est suffisant pour impliquer une amélioration des composantes de couplage spin-orbite dans les processus non radiatifs et radiatifs impliquant  $S_1$ , avec un ordre de grandeur de  $\text{Ni} < \text{Pd} \ll \text{Pt}$ . Cela peut entraîner dans le cas de  $A_4$  une compétition forte entre un ISC efficace ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) et un RISC efficace ( $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ ), en accord avec les propriétés photophysiques mesurées. Par conséquent, ces observations démontrent l'impact crucial et en quelque sorte imprévu de la nature de l'atome de métal central (et plus précisément de sa valeur de couplage spin-orbite intrinsèque) sur les propriétés de luminescence de l'ensemble des assemblages  $A_{2-4}$ , propriétés centrées au demeurant sur les atomes de Cu(I).

## II.4 Le mécanisme de synthèse adaptative CDS

Des recherches intensives sont actuellement basées sur la synthèse et l'étude d'architectures supramoléculaires avancées, présentant une complexité structurelle accrue et de nouvelles fonctionnalités. Pour cela, la chimie supramoléculaire guidée par la chimie de coordination (CDS) offre un outil synthétique attrayant pour la construction de tels assemblages. Cette mécanisme est une méthode de synthèse utilisant des interactions métal-ligand pour construire des structures supramoléculaires plus complexes allant de simples triangles et rectangles jusqu'aux polygones, polyèdres, prismes, tétraèdres, cubes, octaèdres, cuboctaèdres, dodécaèdres, et autres assemblages hautement symétriques. Une approche importante dans ce domaine de cette chimie se base sur le développement de complexes polymétalliques précurseurs qui permettent l'accès à des architectures métallo-supramoléculaires.

Sur la base de ce qui précède, on peut de considérer  $A_1$  comme un précurseur directionnel préassemblé organisé pour les réactions de CDS, ayant de courtes distances intermétalliques. Les mécanismes synthétiques responsables de l'obtention des composés  $A_{2-4}$  peuvent être rationalisés en considérant que le dérivé  $A_1$  est le résultat de la dimérisation de fragments réactifs et adaptables «  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2CN$  »  $A_1'$  portant des centres métalliques de Cu(I) hautement insaturés (Figure II-22).

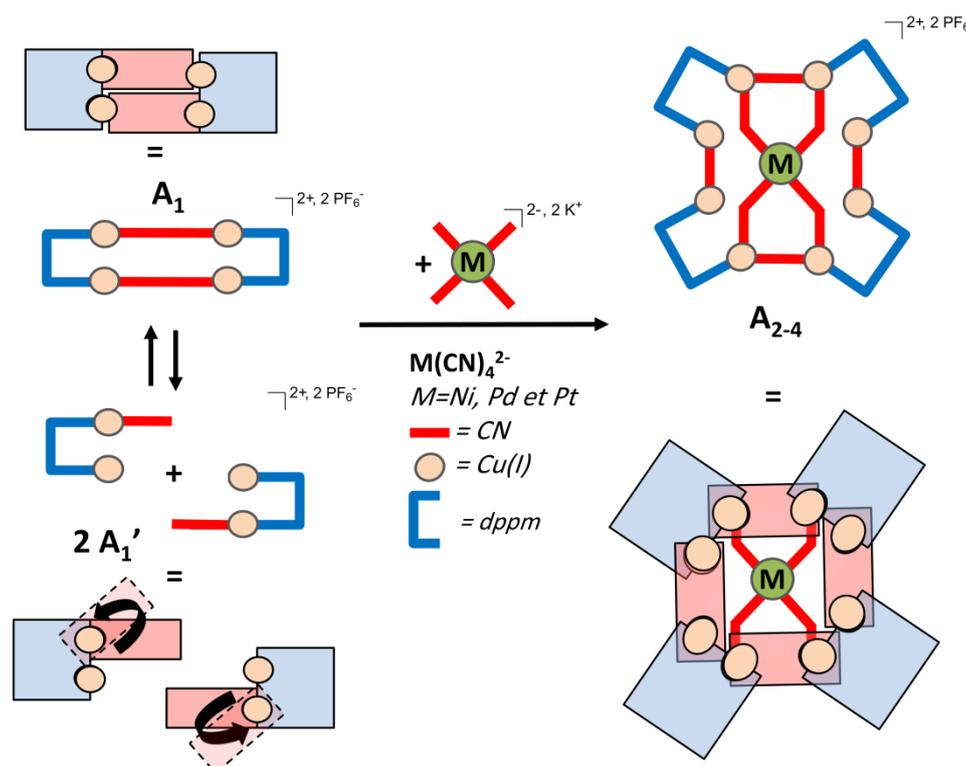


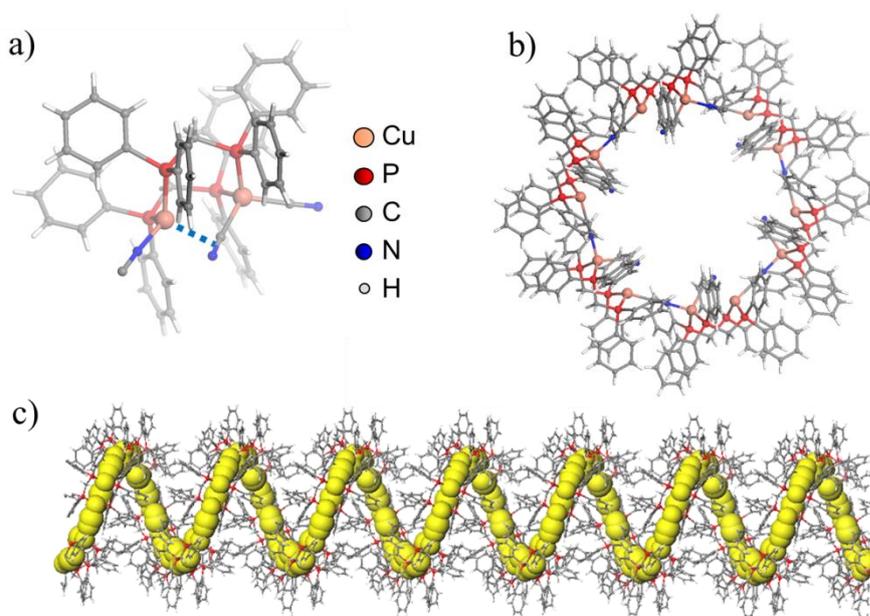
Figure II- 22. La dimérisation du dérivé  $A_1$  en deux fragments de  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2CN$  en solution et la formation des composés  $A_{2-4}$ .

Dans une telle hypothèse, un équilibre réversible est susceptible de se produire en solution entre  $A_1$  et  $A_1'$  permettant la réaction de ce dernier avec des fragments  $M(CN)_4^{2-}$  supplémentaires. Afin d'expliquer la formation des dérivés de type "Cu<sub>8</sub>M", la Figure II-22, montre le dérivé  $A_1$  dissocié en deux fragments de  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2CN$  ayant une faible

coordination au niveau des centres métalliques (portant des centres métalliques Cu(I) hautement insaturés). Celle-ci peut être étendue à une sphère de coordination tétragonale, qui est fréquemment rencontrée dans les complexes de coordination des ions Cu(I), via la coordination d'un ligand donneur supplémentaire.

Il est important de noter que de tels processus d'auto-assemblage ne suivent pas strictement les règles de base de la chimie du CDS, puisque les blocs de construction bimétalliques préorganisés ne présentent pas de contraintes géométriques rigides qui imposeraient la géométrie des assemblages supramoléculaires obtenus. Cependant, la labilité des ligands cyano et la flexibilité conformationnelle du bloc de construction «Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>2</sub>CN» ont permis la conception sélective et rationnelle de nouveaux assemblages supramoléculaires basés sur un clip moléculaire stable préorganisé mais donc adaptable. Ces études montrent que le potentiel de l'approche synthétique adoptée, utilisant un précurseur de Cu(I) pré-assemblé pour diriger de manière sélective le développement de nouveaux dérivés polymétalliques émissifs à l'état solide permet d'accéder à des structures moléculaires très originales et variées. On peut aussi souligner le rôle des ligands connecteurs cyano labiles qui peuvent de plus être associés à des réarrangements moléculaires ayant potentiellement lieu à l'état excité (modifications des interactions Cu(I)-Cu(I) comme observée dans **A**<sub>1</sub>), et ainsi avoir un impact important sur les propriétés photophysiques.

Cette hypothèse de mécanisme permet également d'expliquer l'obtention d'une hélice supramoléculaire infinie (**B**) décrite précédemment dans notre groupe par Sloane Evariste durant sa thèse. Dans ce cas l'insertion d'un équivalent supplémentaire de ligand cyano sur **A**<sub>1</sub> conduit à une réorganisation de l'unité [Cu<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et l'association des fragments résultants en un polymère de coordination unidimensionnel hélicoïdal qui présente également des propriétés de luminescence originales à l'état solide.<sup>13</sup>



*Figure II-23. Structure déterminée par diffraction des rayons X du polymère de coordination en hélice **B** : a) l'unité de répétition ; b) vue selon l'axe c ; c) vue globale selon l'axe b.*

Sur la base de ce résultat, nous sommes intéressés de voir dans quelle mesure il est possible d'étendre cette approche synthétique à l'utilisation d'autre précurseur présentant des fragments cyano, tels que les fragments  $K_3M(CN)_6$  et  $K_4M(CN)_8$  (voir les composés **A<sub>8</sub>** et **A<sub>9</sub>** respectivement) et également des précurseurs inorganiques anioniques qui ne présentent pas de centre métallique, tels que le  $NaN(CN)_2$  le  $KC(CN)_3$ , et le  $NaN_3$  (voir les composés **A<sub>6</sub>**, **A<sub>7</sub>** et **A<sub>10-13</sub>** respectivement).

## II.5 Assemblage supramoléculaire luminescent de type "Cu<sub>8</sub>Pd" « A<sub>5</sub> » utilisant le précurseur A<sub>1</sub> et la connecteur inorganique de type tétracyanométallates K<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>]

### II.5.1 Synthèse du dérivé supramoléculaire A<sub>5</sub>

Lorsque la synthèse précédente menant au dérivé A<sub>3</sub> est réalisée, un autre composé A<sub>5</sub> a pu être également isolé par cristallisation dans un nombre limité d'expériences. Selon les conditions de cristallisation, une quantité limitée de monocristaux du dérivé A<sub>5</sub> a été obtenue dans quelques cas concomitamment à celle du dérivé A<sub>3</sub>, en appliquant le processus de synthèse décrit pour la préparation de A<sub>3</sub>. Le rendement lié à l'obtention de ce dérivé A<sub>5</sub> n'a pas été estimé mais était très faible (< 5%). L'obtention de ce nouveau composé est en accord avec l'hypothèse laquelle plusieurs espèces seraient en équilibre dans les processus d'auto-association se réalisent en solution. Les cristaux A<sub>5</sub> (en forme de prismes incolores) peuvent être séparés manuellement de ceux du composé A<sub>3</sub> (en forme des aiguilles incolores) en raison de leur différence morphologique et de propriété d'émission à l'état solide, à l'aide d'un microscope et sous irradiation UV. A température ambiante, les cristaux du complexe A<sub>5</sub> sont en effet incolores à la lumière du visible et émettant une lumière jaune intense sous irradiation UV. Le dérivé A<sub>5</sub> à l'état solide est lui aussi stable à l'air.

Le spectre infrarouge de ce composé A<sub>5</sub> révèle la présence de groupements cyano ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ) avec deux bandes de vibration proches à 2126 et 2137  $\text{cm}^{-1}$  (très similaires à celles observées dans le spectre infrarouge du complexe A<sub>3</sub>), suggérant deux types de coordination distincts vis à vis de ces ligands connecteurs (Figure II-24).

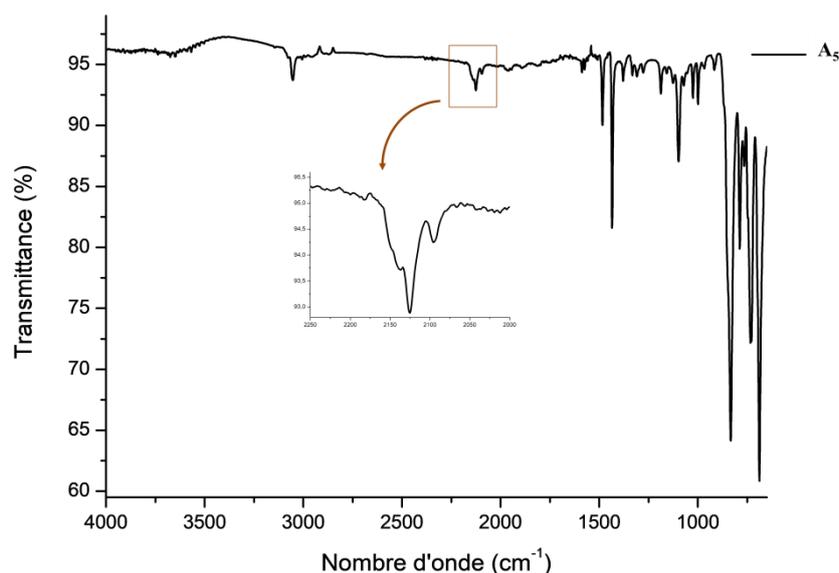


Figure II- 24. Spectre d'IR pour le dérivé A<sub>5</sub> à l'état solide.

## II.5.2 Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire $A_5$

Des études de diffraction par rayons X à 150K ont alors été réalisées sur des monocristaux du complexe  $A_5$ . Il cristallise dans un système tétragonal avec le groupe d'espace  $I 4 2 2$ .

Les études de diffraction des rayons X ont permis de déterminer la structure moléculaire de cet isomère du composé  $A_3$  :  $A_5$  est un complexe discret dicationique " $Cu_8M_1(CN)_8dppm_8$ " ayant une structure globale similaire à celles déterminées pour  $A_{2-4}$  (Figure II-25), dans lequel un fragment  $Pd(CN)_4$  est situé dans un métallacycle ' $Cu_8(CN)_4$ '. La principale différence structurale réside dans le mode de coordination  $\mu_3$ -CN des ligands cyano centraux du fragment  $Pd(CN)_4$  dans lequel les atomes d'azote pontent symétriquement les ions Cu(I). En conséquence, tous les centres métalliques Cu(I) dans  $A_5$  ont une sphère de coordination tétraédrique déformée. Les distances intermétalliques des fragments  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2$  (3,04 Å) sont nettement plus courtes que celles observées dans  $A_{2-4}$ . Par conséquent, le dérivé  $A_5$  présente une structure moléculaire remarquablement plus symétrique que celles  $A_{2-4}$ , avec un noyau inorganique « $Cu_8M(CN)_8$ » ayant une forme brute «circulaire» strictement plane (dimensions du noyau inorganique « $Cu_8Pd(CN)_8$ » = 9,7 \* 9,7 Å<sup>2</sup>).

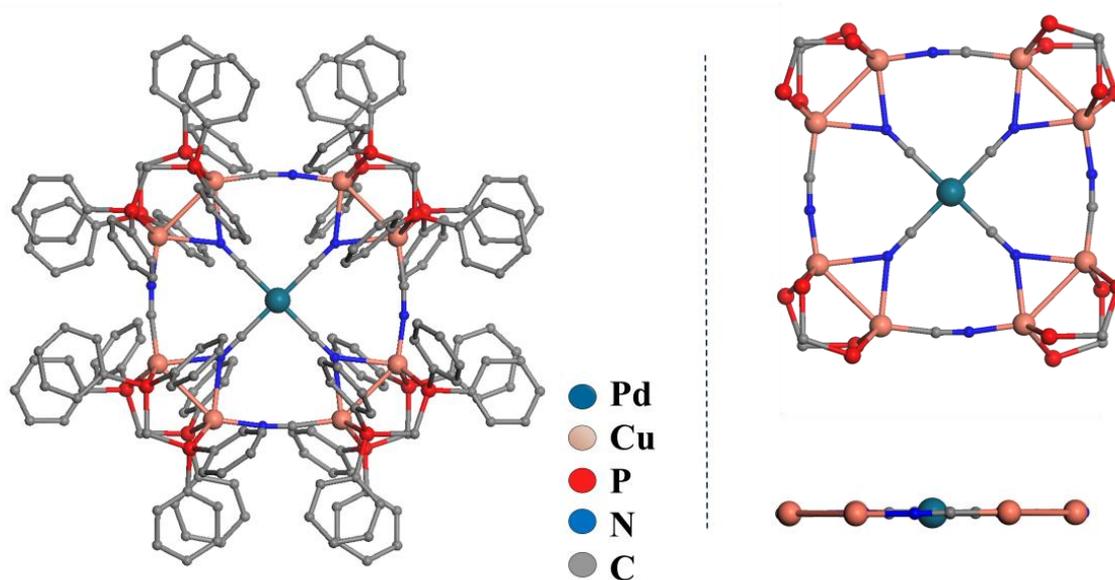
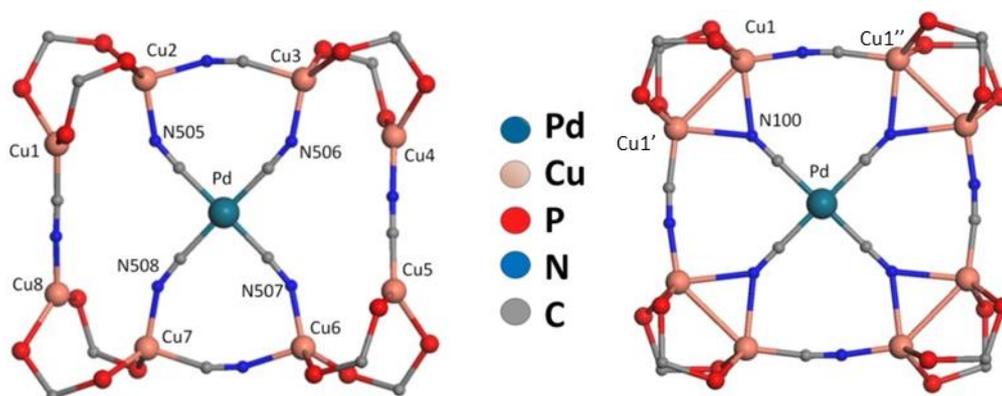


Figure II- 25. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé  $A_5$ .

En comparant les dérivées  $A_3$  et  $A_5$ , on peut comprendre que leurs structures sont étroitement liées par le passage d'une coordination  $\mu_2$  à une coordination  $\mu_3$  des ligands cyano centraux sur les fragments  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2$ , ce qui induit une diminution des distances intermoléculaires Cu(I)-Cu(I) et une symétrisation de la structure globale. Une analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristaux dépendant de la température a été effectuée sur le monocristal  $A_5$  afin de mieux comprendre la rigidité structurale de ce dérivé lors du refroidissement entre 250 K et 100 K. La Figure II-26 montre la comparaison entre les dérivés  $A_3$  et  $A_5$  au niveau de longueurs des liaisons intermétalliques.

Distances intermétalliques dans  $A_3$  en fonction de la température

	Cu(1)– Cu(2)	Cu(2)– Cu(3)	Cu(3)– Cu(4)	Cu(4)– Cu(5)	Cu(5)– Cu(6)	Cu(6)– Cu(7)	Cu(7)– Cu(8)	Cu(8)– Cu(1)
<b>100 K</b>	3.352	4.966	3.448	5.008	3.401	4.998	3.453	4.995
<b>150 K</b>	3.362	4.965	3.453	5.007	3.408	4.996	3.459	4.995
<b>200 K</b>	3.388	4.964	3.461	5.002	3.423	4.997	3.470	4.990
<b>250 K</b>	3.421	4.984	3.473	4.988	3.443	5.013	3.483	4.983
	Pd(1)– Cu(1)	Pd(1)– Cu(2)	Pd(1)– Cu(3)	Pd(1)– Cu(4)	Pd(1)– Cu(5)	Pd(1)– Cu(6)	Pd(1)– Cu(7)	Pd(1)– Cu(8)
<b>100 K</b>	5.946	4.940	4.950	5.978	5.893	4.924	4.907	5.670
<b>150 K</b>	5.952	4.941	4.948	5.978	5.877	4.926	4.910	5.703
<b>200 K</b>	5.961	4.941	4.946	5.974	5.880	4.927	4.913	5.751
<b>250 K</b>	5.978	4.932	4.945	5.981	5.902	4.921	4.918	5.828

Distances intermétalliques dans  $A_5$  en fonction de la température

	Cu(1)– Cu(1')	Cu(1)– Cu(1'')
<b>100 K</b>	3.031	4.945
<b>150 K</b>	3.037	4.940
<b>200 K</b>	3.022	4.934
<b>250 K</b>	3.027	4.926
	Pd(1)– Cu(1)	
<b>100 K</b>	5.236	
<b>150 K</b>	5.237	
<b>200 K</b>	5.223	
<b>250 K</b>	5.221	

Figure II- 26. Longueur de liaison intermétallique comparative dans les dérivés  $A_3$  et  $A_5$  à 100 K, 150 K, 200 K et 250 K.

Des calculs DFT (réalisés par Karine Costuas, CTI, ISCR) ont révélé que la différence d'énergie, dans le vide, entre ces deux isomères est faible ( $\Delta E = 14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_5$  étant le plus stable). Ceci permet de conclure que les deux isomères sont présents en solution, une isomérisation presque sans barrière reliant les arrangements  $A_3$  et  $A_5$  (principalement translation/rotation des groupes CN). On peut donc en déduire que c'est la croissance cristalline qui induit la prédominance de l'isomère  $A_3$  à l'état solide. On peut remarquer que à l'état solide cristallin, les assemblages  $A_5$  sont presque isolés (Figure II-27) et ne portent que très peu et de faibles interactions intermoléculaires  $\pi$ -CH et  $\pi$ - $\pi$ . Cela est en opposition avec ce qui est constaté avec les dérivés  $A_{2-4}$  qui s'empilent en colonne infinies où de nombreuses interactions intermoléculaire  $\pi$ - $\pi$  et  $\pi$ -CH sont constatées. Ainsi, il paraît manifeste que le

contrôle de la configuration de ces édifices «  $\text{Cu}_8\text{M}$  » à l'état solide est lié avec les interactions intermoléculaires. Elles se révèlent avoir un gros impact sur les propriétés photophysiques des solides résultants.

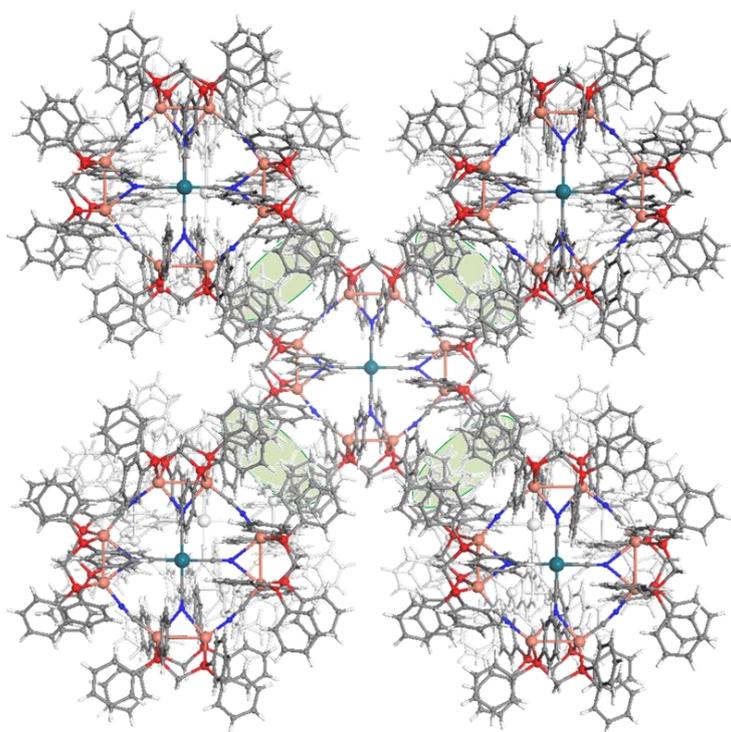


Figure II- 27. Empilement à l'état solide du dérivé  $\text{A}_5$ , les ellipses vertes représentent les zones de contact intermoléculaires impliquant des interactions  $\pi\text{-CH}$ .

### II.5.3 Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire $\text{A}_5$

En effet, à température ambiante, sous irradiation UV, le dérivé supramoléculaire  $\text{A}_5$  à l'état solide est fortement émissif dans le jaune ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ). Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, il est désormais émissif dans l'orange sous la même longueur d'onde d'excitation (Figure II-28). Lorsque l'échantillon revient à température ambiante, il retrouve progressivement son émission dans le jaune ; ceci indique que le complexe  $\text{A}_5$  possède des propriétés de thermochromisme en luminescence. Ce changement de couleur d'émission est quasi-immédiat et totalement réversible.

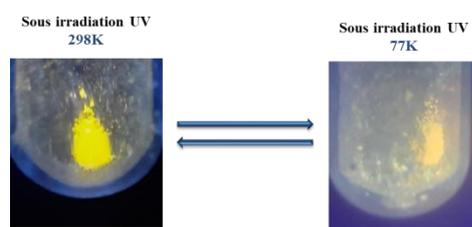
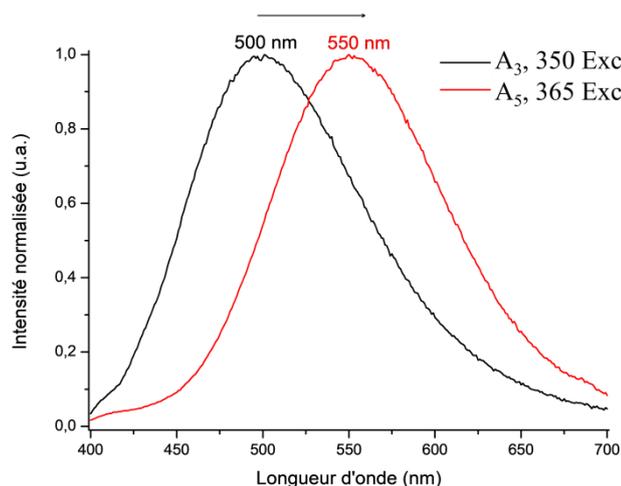


Figure II- 28. Thermochromisme en luminescence réversible du complexe  $\text{A}_5$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

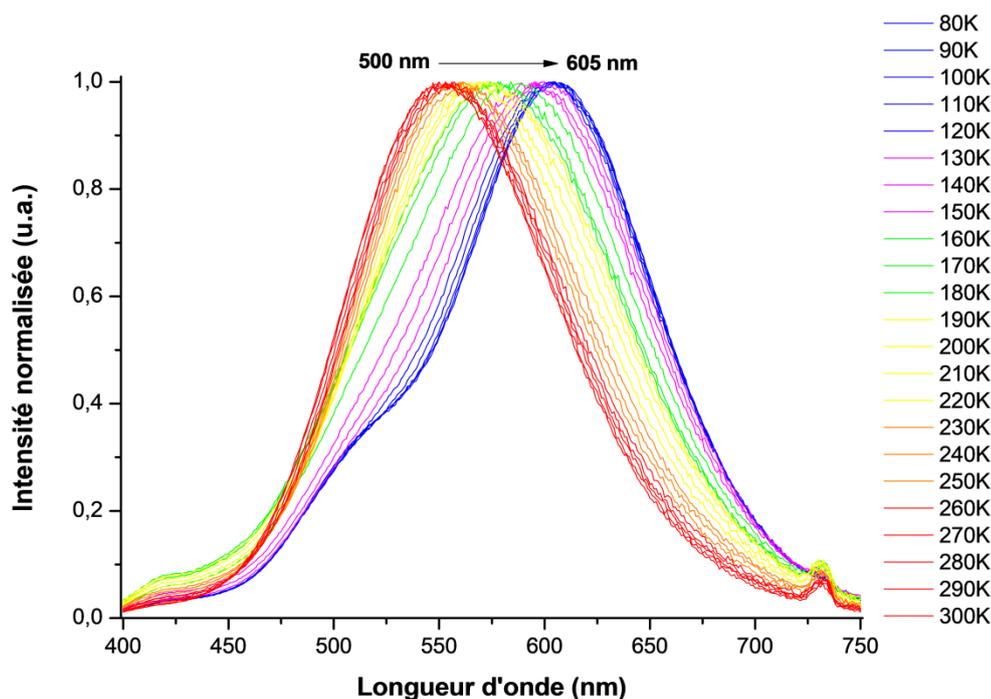
De manière très intéressante, le dérivé  $\text{A}_5$  présente ainsi à température ambiante un spectre d'émission remarquablement décalé vers le rouge par rapport au spectre d'émission de son isomère  $\text{A}_3$ , avec un maximum d'émission à  $550 \text{ nm}$  pour  $\text{A}_5$  (Figure II-29).



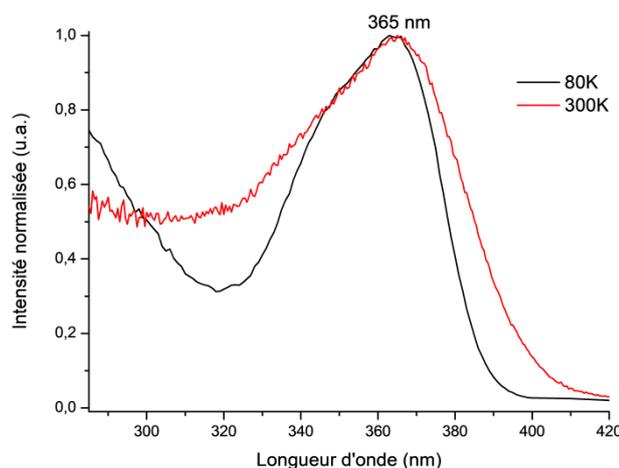
**Figure II-29.** Spectres d'émission à l'état solide des dérivés  $A_3$  (en noir) et  $A_5$  (en rouge) à température ambiante pour des longueurs d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 350$  et  $365$  nm, respectivement.

Le spectre d'émission à l'état solide à 300 K de l'assemblage supramoléculaire  $A_5$  (Figure II-30) présente ainsi une large bande intense centrée à  $\lambda_{em} = 550$  nm pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 365$  nm (Figure II-32). Son rendement quantique d'émission à température ambiante mesuré à une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 376$  nm est de l'ordre de 42% (à titre de comparaison, pour  $A_3$ ,  $\phi$  est de l'ordre 2%) et a un temps de vie  $\tau$  de 14.6  $\mu$ s. A 80 K, son spectre d'émission à l'état solide présente quant à lui une bande beaucoup plus intense (intensité multipliée par 22) centrée à  $\lambda_{em} = 605$  nm pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 365$  nm (Figure II-30), caractérisant l'émission perçue de couleur orange lorsque le composé  $A_5$  est plongé dans de l'azote liquide, sous irradiation UV. Le temps de vie associé à son état excité à basse température est de 189  $\mu$ s (Figure II-32). Ce déplacement bathochrome des propriétés d'émission observé à l'état solide entre 300 K et 80 K représente le phénomène de thermochromisme en luminescence, lorsque le complexe  $A_5$  était refroidi dans de l'azote liquide.

Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu dans ce phénomène de thermochromisme en luminescence, des études de la variation du spectre d'émission en fonction de la température ont été réalisées. Ces spectres d'émission ont été enregistrés en augmentant la température tous les 10 K entre 80 K et 300 K (Figure II-30). Le déplacement bathochrome du maximum d'émission  $\lambda_{em}$  est observé avec la diminution de la température.



**Figure II- 30.** Spectres d'émission à l'état solide du complexe  $A_5$  à différentes températures entre 300 K et 80 K ( $\lambda_{ex} = 365$  nm). Le choix des longueurs d'onde d'excitation appliquées est dû au fait que l'allure des spectres d'excitation mesurés en fonction de la température (Figure II-31).

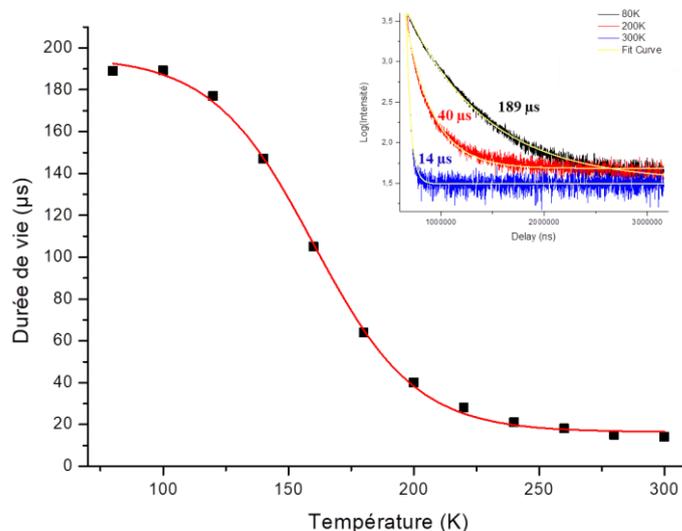


**Figure II- 31.** Spectres d'excitation à l'état solide du dérivé  $A_5$  à 300 K ( $\lambda_{em} = 550$  nm ; en rouge) et 80 K ( $\lambda_{em} = 550$  nm ; en noir).

La variation thermique des temps de vie des états excités ( $\tau$ ) pour le dérivé  $A_5$  a été mesurée tous les 10 K entre 80 K et 300 K, conduisant donc à la courbe qui est présentée à la Figure II-32. Cette courbe présente une variation qui est typique d'un mécanisme de TADF et la modélisation de cette courbe par l'équation (1) du TADF, permet d'obtenir les valeurs  $\Delta E(S_1-T_1) = 767 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 76 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 191 \text{ }\mu\text{s}$ . La comparaison de ces valeurs expérimentales de propriétés photophysiques de ce composé  $A_5$  par rapport au composé  $A_3$  ( $\Delta E(S_1-T_1) = 1290 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 18,6 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 218 \text{ }\mu\text{s}$ ), révèle ainsi que la différence structurale observée entre les conformères  $A_3$  et  $A_5$  influence essentiellement, au niveau des propriétés photophysiques observées :

- Le domaine énergétique où les spectres d'émission sont caractérisés (ceux de  $A_5$  étant systématiquement déplacés vers le rouge par rapport à ceux de  $A_3$ )
- Le rendement quantique d'émission ( $A_3$  : 2 % ;  $A_5$  : 42 %)
- L'écart énergétique  $\Delta E_{(S_1-T_1)}$  ( $A_3$  :  $1290 \text{ cm}^{-1}$  ;  $A_5$  :  $767 \text{ cm}^{-1}$ )

Ces différences structurales étant liée à l'empilement cristallin observé à l'état solide, celui à s'avère avoir un impact énorme dans les propriétés photophysiques des édifices supramoléculaires " $C_8M$ "  $A_3$  et  $A_5$ .  $A_5$  présente des propriétés d'émission exhaltées par rapport à celle de  $A_3$  ce qui peut être associé, en première approximation, à la diminution de la distance intermétallique Cu-Cu dans les fragments  $Cu_2dppm_2$ . Néanmoins, l'origine électronique de ces propriétés d'émission est certainement très complexe et ne doit pas certainement être associée uniquement à ce seul facteur de distance intermétallique.



**Figure II- 32.** La variation des temps de vie des états excités ( $\tau$ ) en fonction de la température pour le dérivé  $A_5$  et la modélisation de la composante lente de  $\tau$  par l'équation caractéristique (1) de mécanisme TADF. Profil de décroissance (en encart) à 80K, 200K et 300K.

## II.6 Des nouveaux assemblages supramoléculaires luminescents $A_{6-7}$ utilisant le précurseur $A_1$ et les $NaN(CN)_2$ ou $KC(CN)_3$

Afin d'appliquer le principe de synthèse utilisant  $A_1$  à d'autres précurseurs à terminaison cyano, il est notamment possible de faire réagir le dérivé  $A_1$  avec des ligands anioniques non métalliques mais portant des groupements coordinants de type cyano. Des nouveaux assemblages supramoléculaires  $A_{6-7}$  ont été mis ainsi en évidence par les réactions entre le précurseur  $A_1$  et le dicyanamide de sodium  $[NaN(CN)_2]$  ou le tricyanométhanide de potassium  $[KC(CN)_3]$  respectivement (Figure II-33). Cette étude révèle que la réactivité du précurseur  $A_1$  avec des sources de ligands cyano  $CN^-$  est très riche et complexe. En effet, elle donne accès à des dérivés polymétalliques présentant des architectures variées. Ces dérivés présentent systématiquement des propriétés d'émission à l'état solide très variées à température ambiante et à basse température.

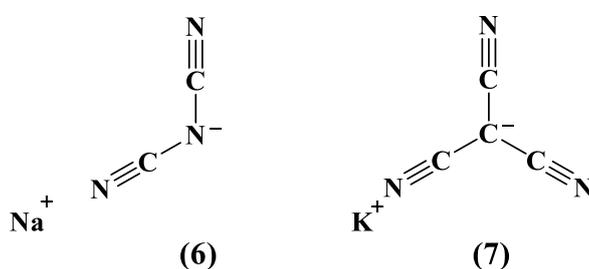


Figure II- 33. Structures moléculaires utilisées dans cette étude: (6) dicyanamide de sodium  $NaN(CN)_2$  et (7) tricyanométhanide de potassium  $KC(CN)_3$ .

### II.6.1 Synthèse du dérivé supramoléculaire $A_{6-7}$

A partir de l'approche supramoléculaire précédemment décrite utilisant le précurseur moléculaire  $A_1$ , de nouveaux ligands connecteurs à fonctions cyano terminales peuvent être utilisés pour le développement de nouveaux assemblages. Pour ce faire, les dicyanamide de sodium  $NaN(CN)_2$  (6) et tricyanométhanide de potassium  $KC(CN)_3$  (7) ont été choisis. Le complexe  $A_1$  est tout d'abord dissous dans du dichlorométhane sous air, à température ambiante. Un équivalent de (6) et (7) sont ensuite ajoutés à la solution contenant le précurseur  $A_1$ . Le mélange réactionnel est vigoureusement agité durant une nuit à température ambiante. Cette solution est ensuite mise à cristalliser en présence de vapeurs de pentane afin d'obtenir, après plusieurs jours, des cristaux correspondant à l'assemblage supramoléculaire  $A_6$  avec un rendement de 68 % et  $A_7$  avec un rendement 66 % (Figure II-34). Après séchage à température ambiante, ces cristaux sont incolores à la lumière visible mais deviennent émissifs dans le jaune sous irradiation UV.

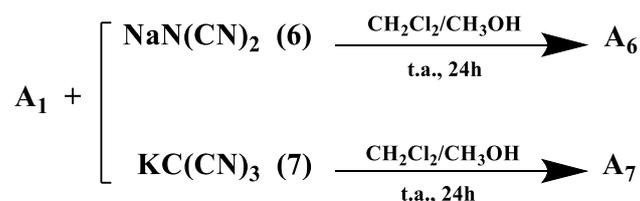


Figure II- 34. Assemblage supramoléculaire de dérivés  $A_{6,7}$  à partir de la réaction entre le dérivé  $A_1$  et le dicyanamide de sodium  $NaN(CN)_2$  (6) et tricyanométhanide de potassium  $KC(CN)_3$  (7).

Les dérivés **A**<sub>6-7</sub> sont solubles dans les solvants polaires conventionnels (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) et stables à l'air à l'état solide. Leurs spectres RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} enregistrés dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> révèlent deux singulets très larges pour les complexes de **A**<sub>6-7</sub> (**A**<sub>6</sub>, δ = -16,0 et -18,9 ppm; **A**<sub>7</sub>, δ = -15,3 et -18,6 ppm) qui sont décalés vers les basses fréquences par rapport aux deux singulets larges observés pour **A**<sub>1</sub> (δ = -8,5 et -10,5 ppm). Leurs spectres de RMN <sup>1</sup>H dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> présentent des profils similaires à ceux enregistrés pour les composés **A**<sub>2-4</sub> dans lesquels les résonances de RMN <sup>1</sup>H des protons des groupements des fragments méthylène de la dppm sont divisées en deux groupes de signaux larges indiquant leur non-équivalence. Ainsi les spectres RMN <sup>1</sup>H des cristaux **A**<sub>6-7</sub> dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> présentent ainsi deux signaux à 2,72 et 3,54 ppm pour **A**<sub>6</sub>, 2.52 - 2.57 et 2.98 - 3.23 ppm pour **A**<sub>7</sub>, représentant les protons des fragments méthylènes des ligands dppm et, dans la partie aromatique se trouvent plusieurs larges signaux entre 6,58 et 7,68 ppm pour **A**<sub>6</sub>, entre 6.47 et 7.55 ppm pour **A**<sub>7</sub>, qui correspondent aux protons des groupements phényles des ligands dppm.

De plus, les spectres infrarouges à l'état solide montrent deux bandes suggérant deux modes de coordination différents pour les ligands cyano pour les complexes **A**<sub>6-7</sub>. Ils révèlent des modes ν(C≡N) correspondant à des fragments Cu–CN–Cu (**A**<sub>6</sub>, 2145 cm<sup>-1</sup>; **A**<sub>7</sub>, 2150 cm<sup>-1</sup>) et des fragments correspondant aux ligands (6) et (7) (**A**<sub>6</sub>, 2282 cm<sup>-1</sup>; **A**<sub>7</sub>, 2172 cm<sup>-1</sup>) (cf. ν(C≡N) = 2117 cm<sup>-1</sup> pour **A**<sub>1</sub> et pour ligands libres à 2285 cm<sup>-1</sup> et 2170 cm<sup>-1</sup> pour (6) et (7) respectivement) (Figure II-35).

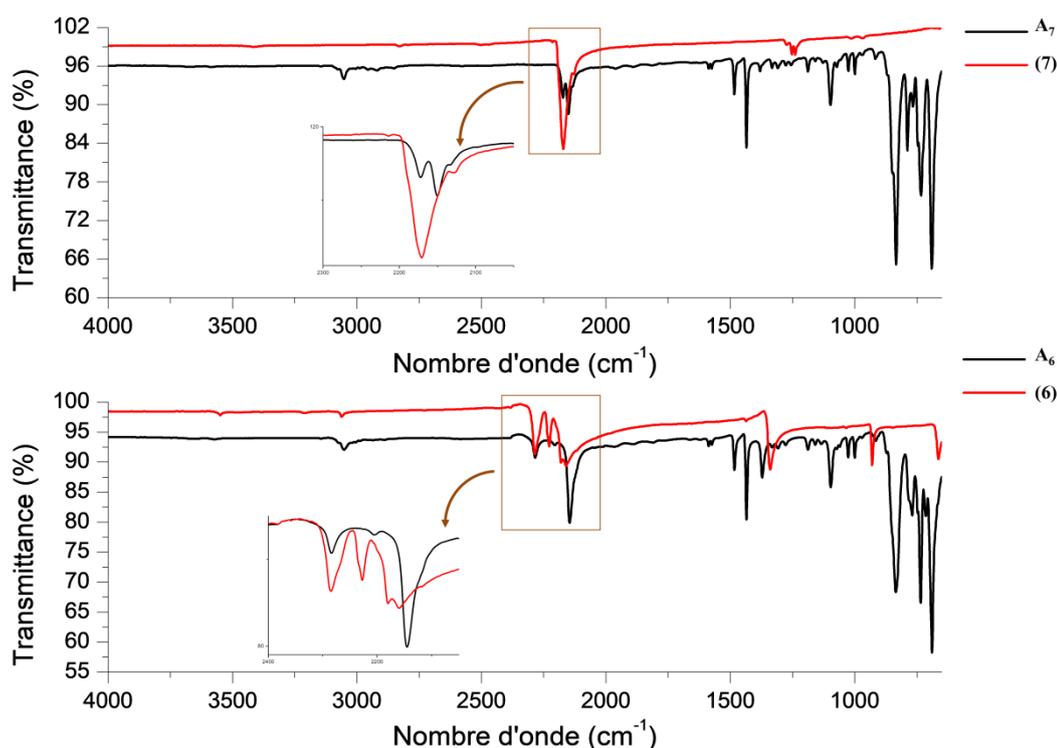


Figure II- 35. Spectres d'IR des dérivés **A**<sub>6</sub>, **A**<sub>7</sub> et les ligands (6) et (7) à l'état solide. L'encadré révèle les vibrations ν(C≡N).

Des mesures ATG-DSC ont été réalisées pour les composés **A**<sub>6-7</sub> sur la base des poudres polycristallines recueillies après collecte et séchage des cristaux obtenus en solution afin d'étudier les stabilités de ces composés à des températures supérieures à celle de la

température ambiante. Celles-ci révèlent (Figure II-36) que ces composés sont thermiquement stables jusqu'à 250°C ( $A_6$ ) et 270°C ( $A_7$ ), puis se décomposent au-delà de ces températures.

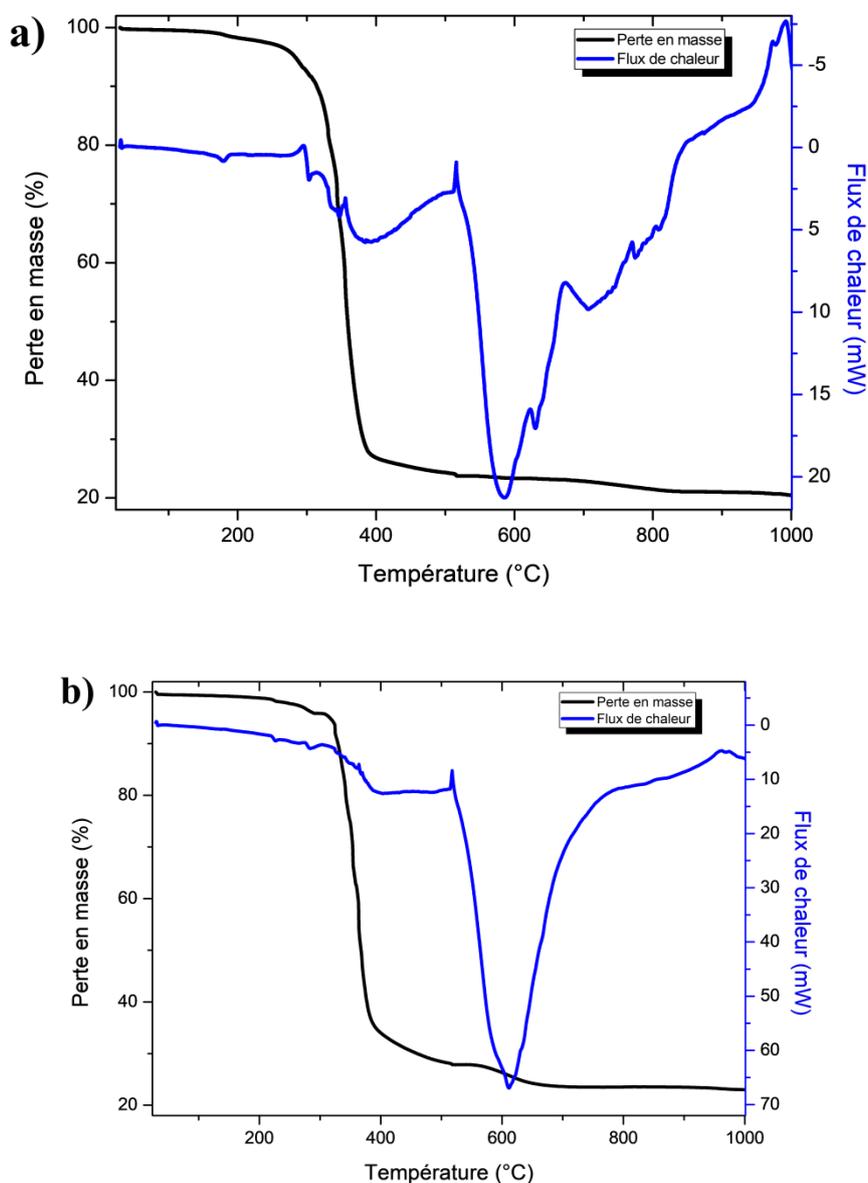


Figure II- 36. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles effectuées sous  $N_2$  pour a)  $A_6$  et b)  $A_7$ .

## II.6.2 Structure à l'état solide des assemblages supramoléculaires $A_{6-7}$

### II.6.2.a Caractérisation structurale des composés $A_{6-7}$

#### Pour le composé $A_6$ :

Des études de diffraction par rayons X ont été réalisées sur des monocristaux du complexe  $A_6$  à 150 K. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique.

Ce dérivé est un assemblage polymétallique  $Cu_8$  ayant une architecture supramoléculaire rectangulaire globalement, très similaire à celles observées dans les dérivés  $A_{2-4}$ . Les unités asymétriques de ces dérivés contiennent une unité discrète

"Cu<sub>8</sub>(N(CN)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>dppm<sub>8</sub>", deux contre-ions hexafluorophosphate et quatre molécules de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> désordonnées. Ces complexes "Cu<sub>8</sub>(N(CN)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>dppm<sub>8</sub>" (Figure II-37) résultent de l'association de deux ligand N(CN)<sub>2</sub> avec quatre unités "Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CN)" qui s'associent entre elles en formant un rectangle autour deux motif N(CN)<sub>2</sub>. Dans chaque fragment Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>2</sub>, un des deux ions Cu(I) présente une sphère de coordination trigonal plan distordue, étant coordiné par deux ligands dppm et des ligands cyano périphériques. Le deuxième centre métallique Cu(I) présente une sphère de coordination tétraédrique distordue due à une liaison supplémentaire avec un ligand μ<sub>2</sub>-CN, qui relie le métallacycle «Cu<sub>8</sub>(CN)<sub>4</sub>» au deux fragments «N(CN)<sub>2</sub>». Les paramètres métriques de ce métallacycle tétracationique A<sub>6</sub>, incluant les longueurs de liaisons Cu-P (2.25 Å) ainsi que les angles Cu-N≡C (144.5°) sont dans des ordres de grandeurs connus dans la littérature pour ce type d'assemblage supramoléculaire. Les distances intermétalliques Cu-Cu observées sont de l'ordre de 3.41 Å (plus grandes que celle observée dans A<sub>1</sub>, 2.92 Å).

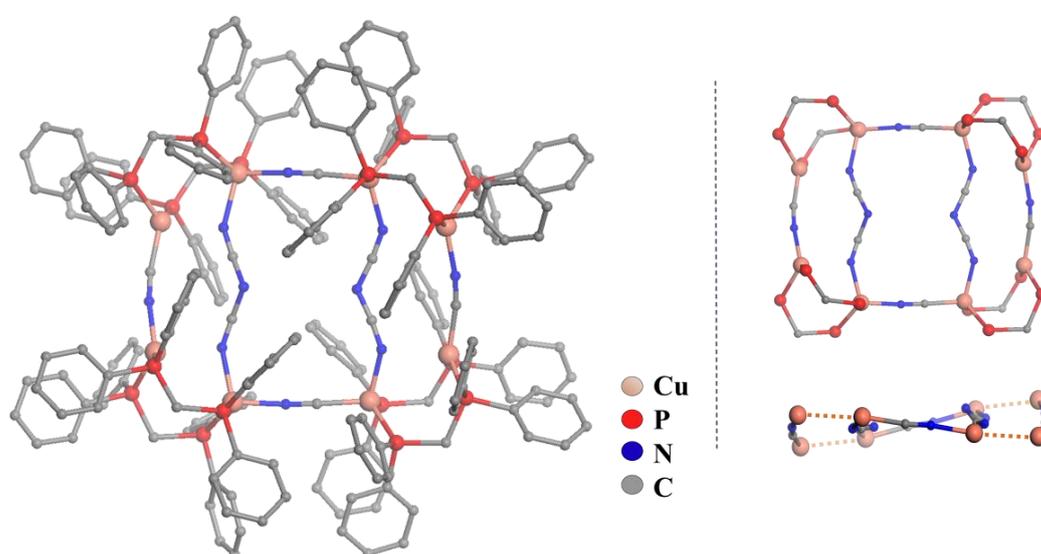


Figure II- 37. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé A<sub>6</sub>.

### Pour le composé A<sub>7</sub>:

Ce dérivé est un assemblage polymétallique Cu<sub>8</sub> ayant également une architecture globalement en rectangle (Figure II-38). Il cristallise dans le groupe d'espace C2 du système monoclinique.

La structure du composé A<sub>7</sub> est globalement très similaire à celle du composé A<sub>6</sub> où on a la formation d'un métallacycle associant quatre fragments Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-CN) dans une couronne de huit ions Cu(I) (Cu<sub>8</sub>). De manière analogue à ce qui est observé dans A<sub>6</sub>, des fragments C(CN)<sub>3</sub> sont introduits entre deux dimères de Cu(I) présentant des distance intermétalliques Cu-Cu = 3.22 Å. On peut aussi constater qu'il y a un encombrement stérique et une répulsion électrostatique certainement forte qui existe entre les fragments cyano du C(CN)<sub>3</sub> qui ne sont pas coordonnées. Le ligand (7) joue en effet le rôle d'un ligand ditopique et on se retrouve avec des fragments CN non coordonnées qui pointent dans des directions opposées dans l'espace par rapport au centre du métallacycle.

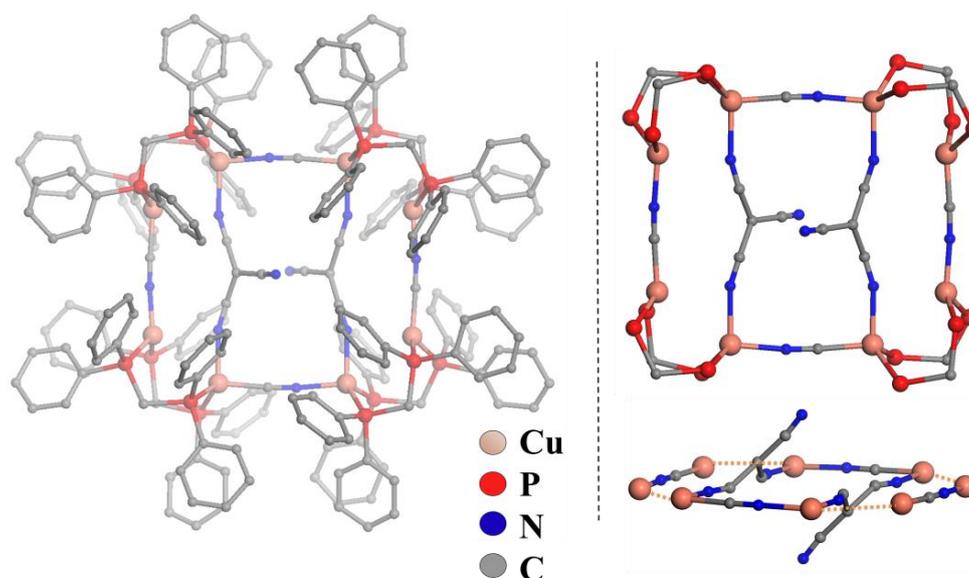


Figure II- 38. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé  $A_7$ .

La formation sélective de ces assemblages supramoléculaires peut être interprétée comme le résultat d'un réarrangement concerté des blocs de construction guidé par des processus de CDS adaptatifs. Ces résultats suggèrent que ces synthèses sont en accord aussi avec l'idée de mécanisme de CDS adaptatif proposée pour expliquer les synthèses de l'hélice (**B**) et des assemblages discrets  $A_{2-4}$ . Ces synthèses de CDS adaptatives peuvent donc diriger des synthèses en une étape sans précédent vers des espèces polymétalliques possédant des propriétés structurales uniques.

### II.6.3 Propriétés photophysiques à l'état solide des assemblages supramoléculaires $A_{6-7}$

#### II.6.3.a Propriétés optiques des assemblages supramoléculaires $A_{6-7}$

Le spectre d'absorption UV-visible des complexes  $A_{6-7}$  à l'état solide à 290 K présentent une large bande ayant un maximum à  $\lambda_{\text{onset}} = 355$  nm pour  $A_6$  et à 370 nm pour  $A_7$  (Figure II-39). Ces bandes correspondent à une transition centrée sur les fragments aromatiques des ligands dppm. On remarque qu'aucune bande d'absorption dans la zone du spectre visible n'est détectée ce qui est en accord avec la coloration blanche à l'état solide des poudres polycristallines obtenues.

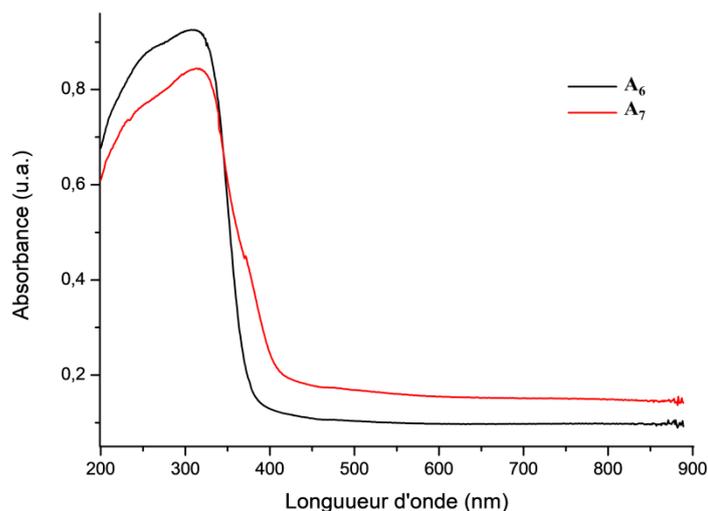


Figure II- 39. Spectres d'absorptions à l'état solide des dérivés  $A_{6,7}$  à température ambiante.

### II.6.3.b Propriétés d'émission des assemblages supramoléculaires $A_{6-7}$

En solution, à température ambiante et sous irradiation UV, la couleur émise par  $A_6$  et  $A_7$  à l'état solide est perçue par les yeux humains comme étant orange ( $A_6$  et  $A_7$ ) en contraste avec la lumière de couleur bleu perçue pour le précurseur  $A_1$ . En conséquence, les spectres d'émissions à l'état liquide présentant des bandes très larges ayant des maxima d'intensité mesurés à 575 nm pour les deux composés  $A_6$  et  $A_7$  pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 350$  nm (il est à noter que le choix des longueurs d'onde d'excitation appliquées est dû au fait que l'allure des spectres d'excitation mesurés) (Figure II-40) révélant un décalage vers le rouge de la large bande d'émission centrée à  $\lambda_{em} = 485$  nm pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 370$  nm observée pour le précurseur  $A_1$ . Cela suggère que dans ces cas, une réaction se produit immédiatement entre  $A_1$  et **6-7** pour donner de nouveaux dérivés dont les structures électroniques sont modifiées par rapport à celle de  $A_1$ .

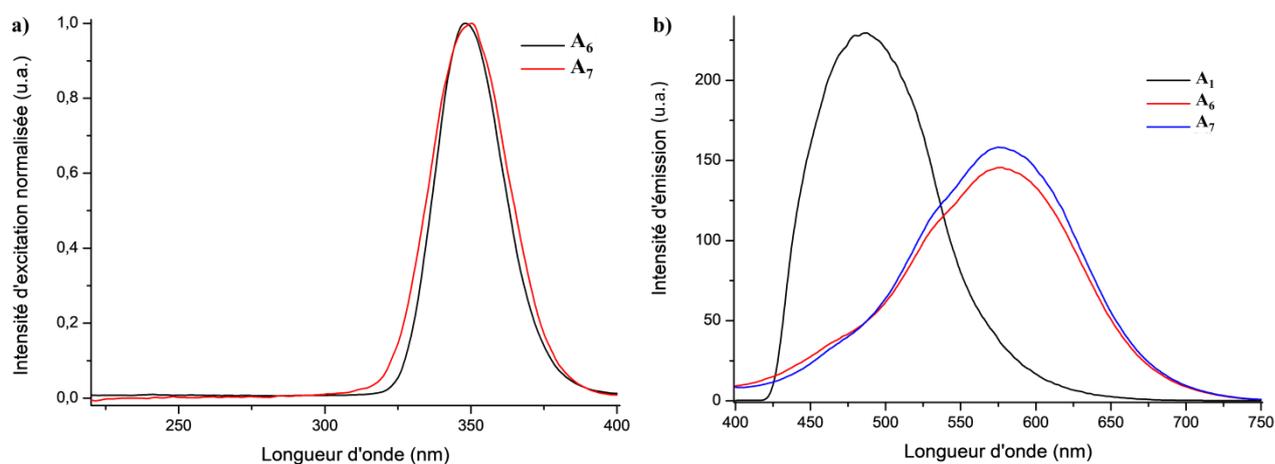


Figure II- 40. a) Spectres d'excitation en solution des dérivés  $A_{6,7}$  à température ambiante dans le  $CH_2Cl_2$ . b) Spectres d'émission en solution des dérivés  $A_1, A_6$  et  $A_7$  à température ambiante dans  $CH_2Cl_2$ .

A l'état solide, le dérivé supramoléculaire  $A_6$  est un émetteur jaune-vert sous irradiation UV (365 nm), à température ambiante. Quand il est refroidi dans de l'azote liquide, son émission semble se déplacer vers le vert à la même longueur d'onde d'excitation. Ce phénomène est tout à fait réversible car le complexe  $A_6$  retrouve sa couleur d'émission d'origine à température ambiante (Figure II-41).

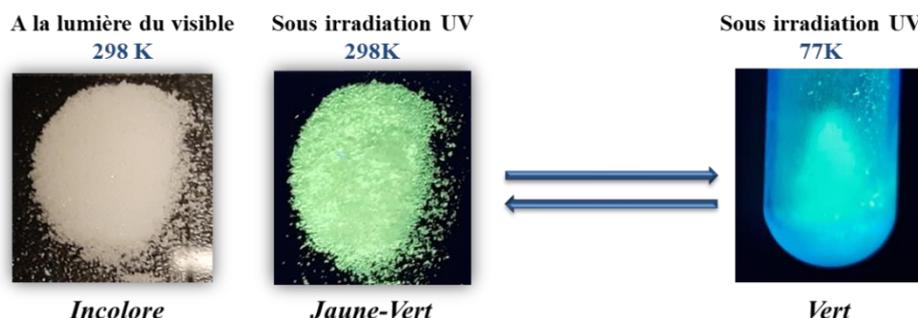


Figure II- 41. Thermochromisme en luminescence réversible du complexe  $A_6$  ( $\lambda_{ex} = 365$  nm).

Le spectre d'émission à l'état solide à 300 K du dérivé  $A_6$  présente une large bande intense centrée à  $\lambda_{em} = 500$  nm pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 330$  nm. Son rendement quantique d'émission à température ambiante mesuré avec une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 370$  nm (déterminée par rapport au spectre d'excitation de  $A_6$  à l'état solide à température ambiante) est de l'ordre de 13 %. Son spectre d'émission à l'état solide à 80 K présente quant à lui une bande beaucoup plus intense (intensité multipliée par 10 par rapport au spectre à 300 K) à  $\lambda_{em} = 500$  nm pour une longueur d'onde d'excitation à  $\lambda_{ex} = 330$  nm (Figure II-42).

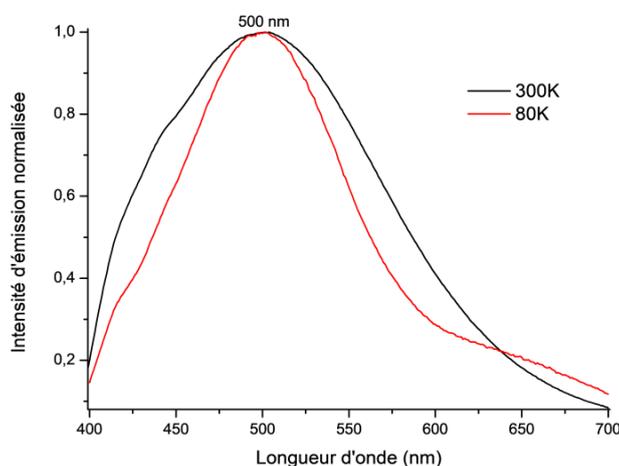
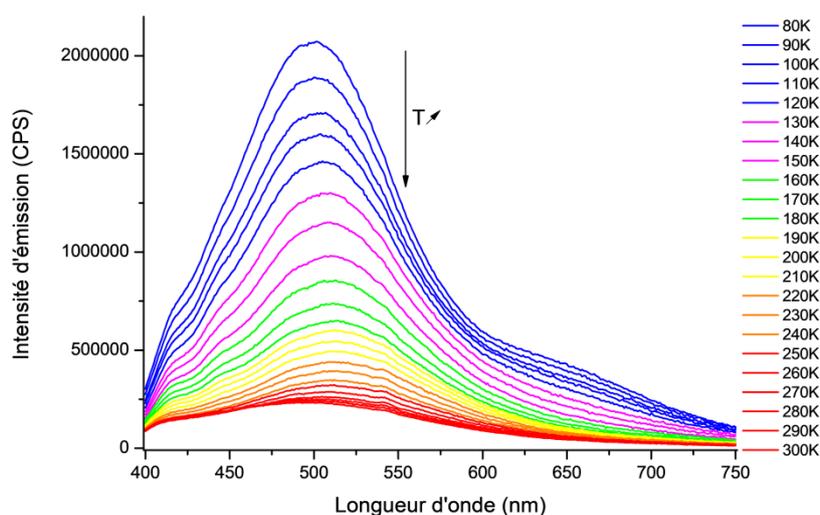


Figure II- 42. Spectres d'émission à l'état solide du dérivé  $A_6$  à 300 K (en noire) et à 80 K (en rouge) pour de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 330$  nm.

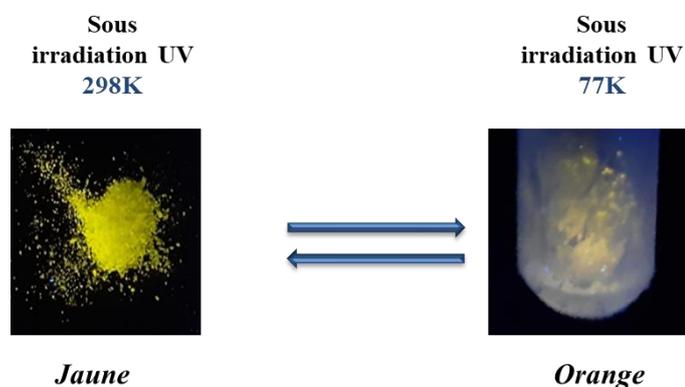
Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu responsable de cette luminescence, des études d'émission en fonction de la température ont été réalisées. Ces spectres d'émission ont été enregistrés en augmentant la température tous les 10 K entre 80 K et 300 K (Figure II-43). En effet, la large bande d'émission observée à 300 K pour le complexe  $A_6$  centrée à 500 nm, traduit bien une émission dans la zone jaune-vert du spectre visible ; cette émission est associée à un temps de vie biexponentiel, le traitement de la

décroissance temporelle de l'émission conduisant à deux valeurs du temps de vie de l'état excité de  $\tau_1 = 52 \mu\text{s}$  et  $\tau_2 = 18 \mu\text{s}$ . A 80 K, la large bande observée à température ambiante ne se déplace quasiment pas ( $\Delta\lambda_{\text{em}} = \pm 12 \text{ nm}$ ; Figure II-43), à même longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ . Malgré le changement de couleur d'émission observé sous irradiation UV lorsque le complexe **A<sub>6</sub>** est plongé dans de l'azote liquide, sa bande d'émission ne se déplace quasiment pas à basse température et la variation de couleur de lumière émise observée est associée dans ce cas à une variation de l'enveloppe de la bande d'émission très large observée. De nouveau, deux temps de vie sont déterminés à basse température avec  $\tau_1 = 238 \mu\text{s}$  et  $\tau_2 = 56 \mu\text{s}$ .



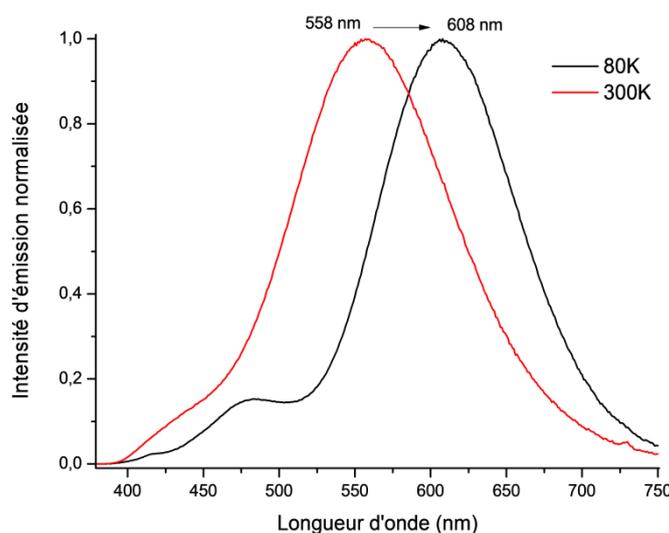
**Figure II- 43.** Spectres d'émission à l'état solide du complexe **A<sub>6</sub>** à différentes températures entre 300 K et 80 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ).

Le complexe **A<sub>7</sub>**, à température ambiante et sous irradiation UV, à l'état solide est émissif dans le jaune. Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, à la même longueur d'onde d'excitation, il devient émissif dans l'orange plus intense (Figure II-44). Lorsque l'échantillon revient à température ambiante, il retrouve son émission dans le jaune, ce qui indique que le complexe **A<sub>6</sub>** semble posséder des propriétés réversibles de thermochromisme en luminescence.



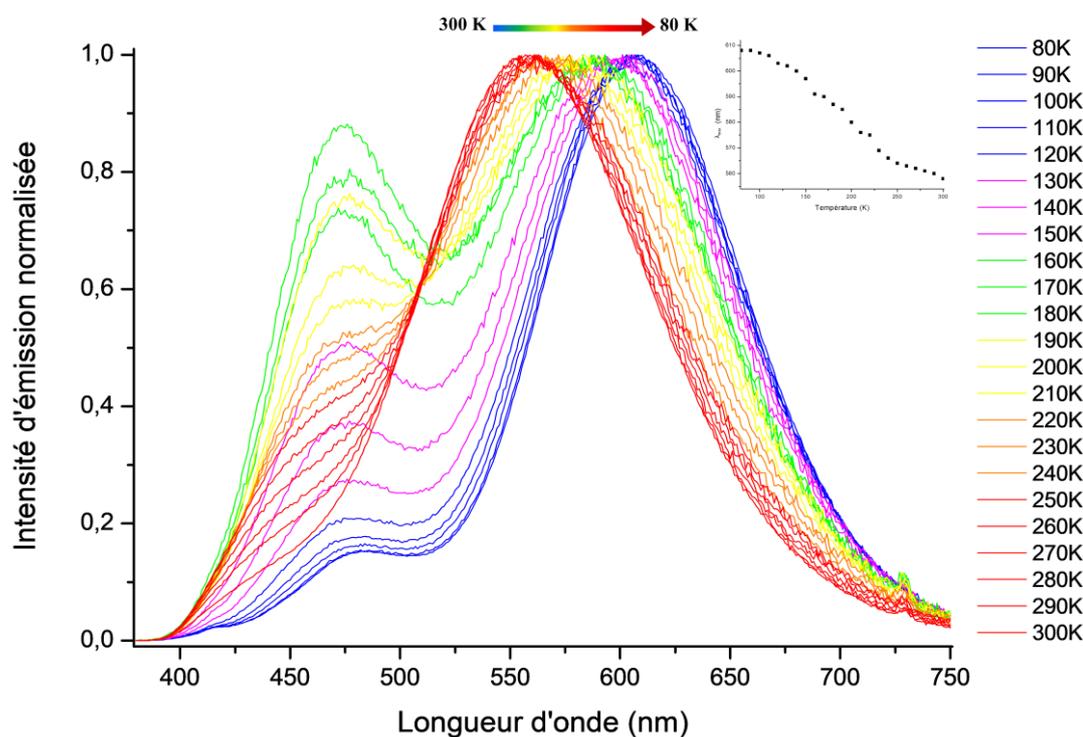
**Figure II- 44.** Thermochromisme en luminescence réversible du complexe **A<sub>7</sub>** ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

Des études de luminescence du complexe **A<sub>7</sub>** à 300 K et 80 K ont été réalisées (Figure II-45). Tout d'abord, le spectre d'émission à l'état solide à 300 K de l'assemblage supramoléculaire **A<sub>7</sub>** présente une bande intense centrée à 558 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm), correspondant à une émission dans le jaune et associée à un rendement quantique  $\phi$  de 33 %. De plus, le temps de vie  $\tau$  associé à l'état excité du dérivé **A<sub>7</sub>** à température ambiante est de 65  $\mu\text{s}$ . Le spectre d'émission du composé **A<sub>7</sub>** enregistré à 77 K est composé d'une bande large intense à 608 nm, pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm et un épaulement est observé vers 484 nm. De plus, le temps de vie de l'état excité mesuré à basse température pour l'état excité du complexe **A<sub>7</sub>** est de 378  $\mu\text{s}$ .



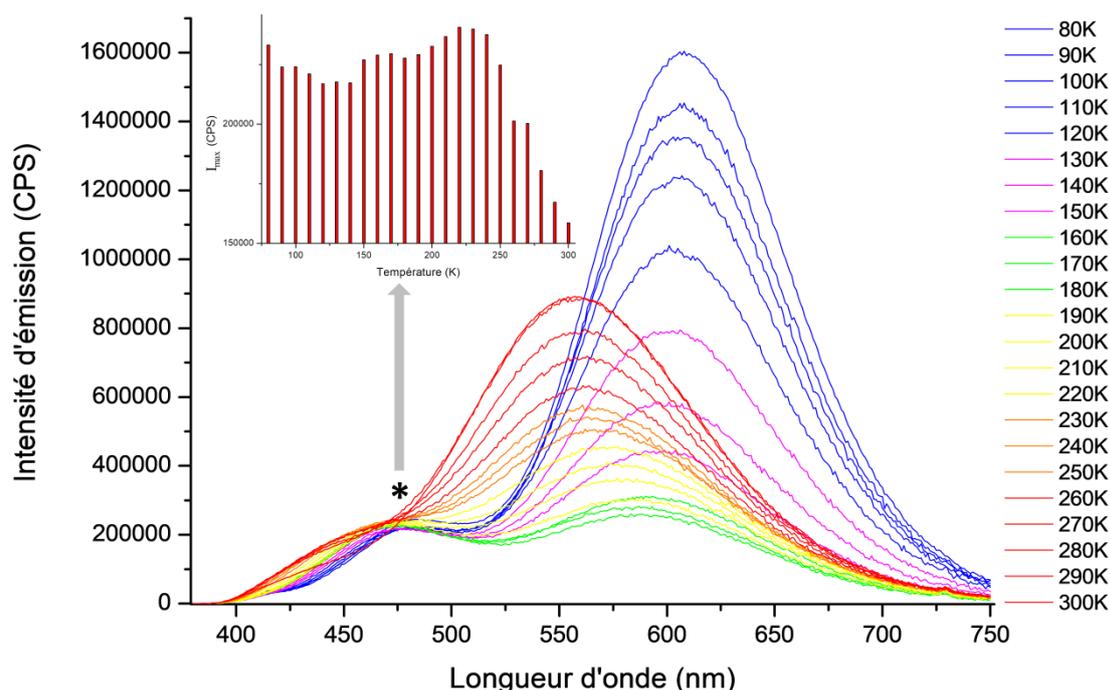
**Figure II- 45.** Spectres d'émission à l'état solide du dérivé **A<sub>7</sub>** à 300 K (en rouge) et à 80 K (en noir) pour de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm.

Des mesures des spectres d'émission en fonction de la température ont été enregistrés en augmentant la température tous les 10 K entre 80 K et 300 K (Figure II-46). Un déplacement bathochrome ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 50$  nm) du maximum d'émission  $\lambda_{\text{em}}$  est observé avec la diminution de la température pour la bande mesurée à  $\lambda_{\text{max}} = 558$  nm à 300K.



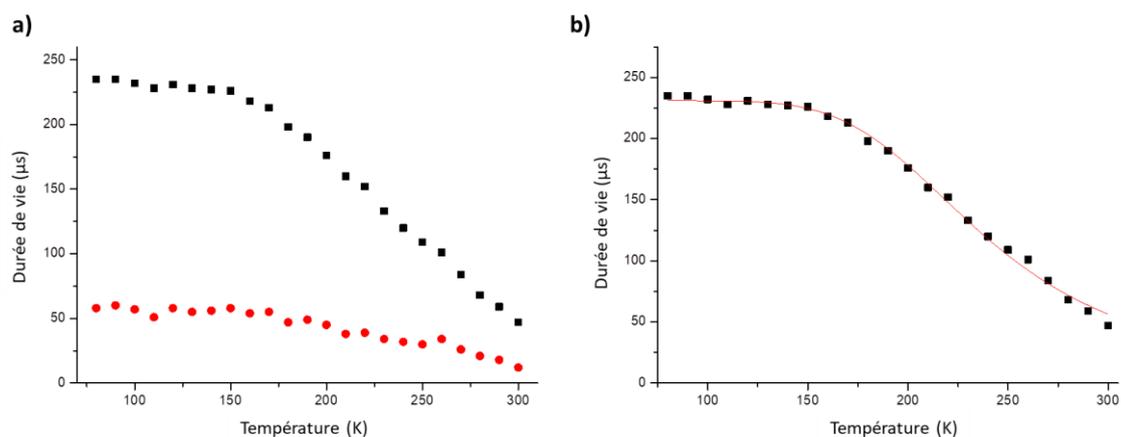
**Figure II- 46.** Spectres d'émission normalisée à l'état solide du complexe  $A_7$  à différentes températures entre 300 K et 80 K ( $\lambda_{ex} = 330$  nm). L'encadré représente la variation des maxima d'émission  $\lambda_{em}$  en fonction de la température.

Des changements d'intensités des bandes présentes dans le spectre d'émission ont été observés : les bandes deviennent de plus en plus intenses à basse température (Figure II-46). De plus, une bande secondaire apparaît entre 80 K et 250 K, centrée à 484 nm (notée \* sur la Figure II-47). L'intensité de cette bande ne varie pas beaucoup entre 80 K et 250 K (encadré de la Figure II-47) et elle présente un maximum d'intensité relativement à la bande principale à 180 K. A 300 K, l'intensité de cette bande est beaucoup atténuée et il n'est presque plus observable.



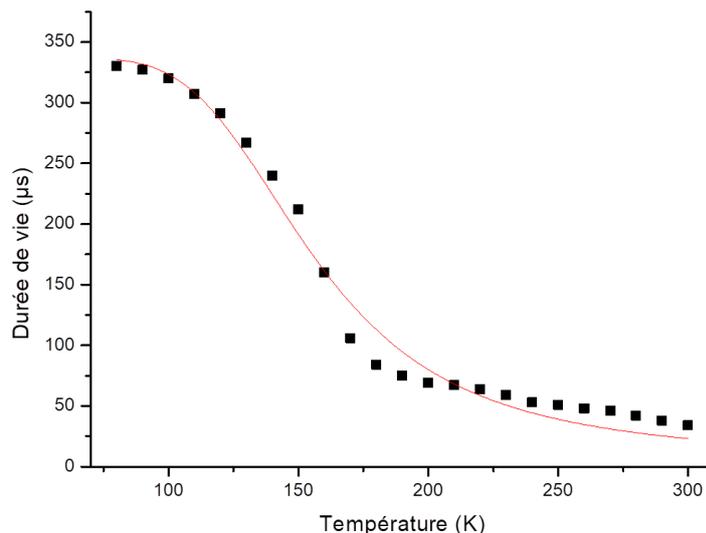
**Figure II- 47.** Spectres d'émission à l'état solide du complexe  $A_7$  à différentes températures entre 300 K et 80 K ( $\lambda_{ex} = 330$  nm). L'encadré représente la variation relative des maxima d'intensité des deux observées en fonction de la température (\*).

La variation thermique du temps de vie de l'état excité pour  $A_6$  a été mesurée en faisant des pas de 10 K, permettant un traitement biexponentiel du signal des courbes figurant dans la Figure II-48. Une des deux composantes déterminées est quasiment linéaire (en rouge), par contre l'autre composante plus importante présentent un profil de la variation thermique qui correspondent a priori à un phénomène de TADF. Le traitement donc de cette mesure thermique du temps de vie par l'équation (1) typique du TADF, permet d'obtenir les valeurs suivantes :  $\Delta E(S_1-T_1) = 978 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 229 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 231 \text{ } \mu\text{s}$ . On peut constater que ces valeurs par rapport au précurseurs  $A_1$  sont différents ( $\Delta E(S_1-T_1) = 1560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 9,9 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 185 \text{ } \mu\text{s}$ ).



**Figure II- 48.** a) La variation des temps de vie des états excités ( $\tau$ ) en fonction de la température pour le dérivé  $A_6$ ; b) modélisation de la composante lente de  $\tau$  par l'équation (1) caractéristique de mécanisme TADF.

La variation thermique du temps de vie de l'état excité pour  $A_7$  a été mesurée pour la bande d'émission principale qui présente le déplacement bathochrome en abaissement la température, évoquant un phénomène de TADF. Dans ce cas un traitement monoexponentiel du signal peut être réalisé conduisant à l'établissement de la courbe indiquée dans la Figure II-49. La modélisation de cette variation thermique de l'état excité pour la courbe typique du TADF à partir de l'équation (1), permet de déterminer les valeurs suivantes :  $\Delta E(S_1-T_1) = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau(S_1) = 468 \text{ ns}$  et  $\tau(T_1) = 337 \text{ }\mu\text{s}$ .



**Figure II- 49.** La variation des temps de vie des états excités ( $\tau$ ) en fonction de la température pour le dérivé  $A_7$  et la modélisation de la composante lente de  $\tau$  par l'équation caractéristique (1) de mécanisme TADF.

Ainsi, on peut constater que  $A_6$  et  $A_7$  présentent des propriétés photophysiques qui peuvent être attribués à un phénomène de TADF. Néanmoins, ces propriétés présentent également des différences vis-à-vis d'un compartement TADF "pure" ce que suggère des phénomènes plus complexes mettant en jeu des processus de relaxation multiples et dépendants de la température. Au regard de la complexité des structures, cela n'est pas surprenant et nécessite des études expérimentales et théoriques plus approfondies.

## II.7 Extension des réaction de CDS adaptives aux précurseurs

### $K_3M(CN)_6$ et $K_4M(CN)_8$

Sur la base de ces résultats, nous sommes également intéressés de voir si s'était possible d'étendre cette approche synthétique à l'utilisation de précurseur  $K_3M(CN)_6$  et  $K_4M(CN)_8$ . Des synthèses analogues ont été réalisées consistant à mélanger deux équivalent du précurseur  $A_1$ , un équivalent de  $K_3M(CN)_6$  ( $M = Pt, Co, Cr$  et  $Fe$ ) et de  $K_4M(CN)_8$  ( $M = Mo$  et  $W$ , fourni par le Dr. Valérie Marvaud, IPCM, Sorbonne Université). Les synthèses ont été réalisées de manière similaires à celles décrites pour les synthèses des composés  $A_{2-4}$  à base de  $K_2M(CN)_4$ .

Néanmoins, dans le cas de ces synthèses, lorsque nous avons voulu cristalliser à partir de solution mère pour les produits obtenus, nous avons pu constater une grosse non reproductibilité des synthèses conduites avec en particulier une cristallisation importante de précurseur  $A_1$  que l'on peut facilement identifier par sa luminescence bleu lorsque la préparation de cristallisation sont émise sous l'irradiation UV. Cependant, dans un nombre de ces synthèses, nous avons pu aussi caractériser l'obtention de nouveaux composés non émissif ou émettant de lumière perçue par l'œil comme étant jaune. Nous n'avons pas pu à ce jour optimiser et contrôler les synthèses réalisées, ni obtenir d'échantillons des nouveaux dérivés élaborés qui soient suffisamment purs pour permettre de conduire des études photophysiques détaillées.

#### II.7.1 Synthèse réalisée à partir du $K_2Pt(CN)_6$ ( $A_8$ )

Dans ce cas, les synthèses ont été conduites et les cristallisations réalisées ont menée à l'obtention de mélange des cristaux associant le précurseur  $A_1$  et le composé  $A_4$  basé sur l'ion  $Pt(II)$ , alors que le précurseur  $Pt(CN)_6^{2-}$  est basé sur l'ion  $Pt(IV)$ . Une réduction spontané du  $Pt(IV)$  dans le milieu réactionnel a lieu donc. Néanmoins nous avons pu caractériser aussi la production d'autres cristaux présentant de forme prismatique et émettant une lumière jaune sous irradiation UV.

Des études de diffraction par rayons X à 150K ont alors été réalisées sur des monocristaux du complexe  $A_8$ . Il cristallise dans un système tétragonal du groupe d'espace  $I 4 2 2$ .

La structure cristallographique de ce composé a pu être déterminée (Figure II-50).  $A_8$  est un composé qui s'avère être isostructural au composé  $A_5$ . On retrouve dans ce composé de manière très analogue à celle observée pour le composé  $A_5$ , une couronne de huit ions  $Cu(I)$  basée sur quatre unités de " $Cu_2dppm_2CN$ " qui se connectent donc en faisant un métallacycle. Au centre de ce métallacycle se retrouve un fragment de  $Pt(CN)_6^{2-}$  avec les quatre CN équatoriaux qui sont pontent en  $\mu_3$  sur le fragment  $Cu_2dppm_2$  périphérique et les deux ligands cyano axiaux qui sont au centre de la molécule et pointent vers l'extérieure du métallacycle  $Cu_8Pt_1$  avec l'atome terminal d'azote non coordonnés. Les distances intermétalliques des fragments  $Cu_2dppm_2$  (3.01 Å) sont plus courtes que celles observées dans  $A_5$  (3.04 Å). De manière similaire à ce qu'est observée pour le composé  $A_4$ , ces édifices supramoléculaires s'organisent à l'état cristallin avec de faible interaction intermoléculaire  $\pi$  et  $\pi-CH$  et donc il n'y a pas de formation de colonnes infinies du système  $\pi$ -conjuguée à interaction tels qui a été

observé pour les composés **A**<sub>2-4</sub>. L'ion Pt(IV) peut donc être stabilisé au sein de ce type d'édifice "Cu<sub>8</sub>M".

De manière intéressante on a pu observer que l'on peut obtenir des composés analogues en utilisant des fragments Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, Co(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> et Cr(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>.

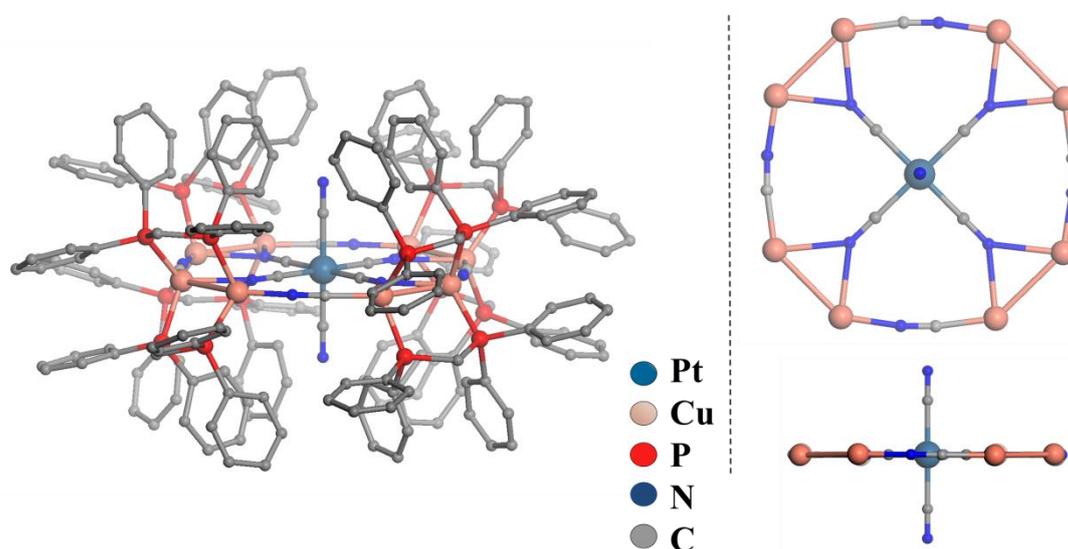
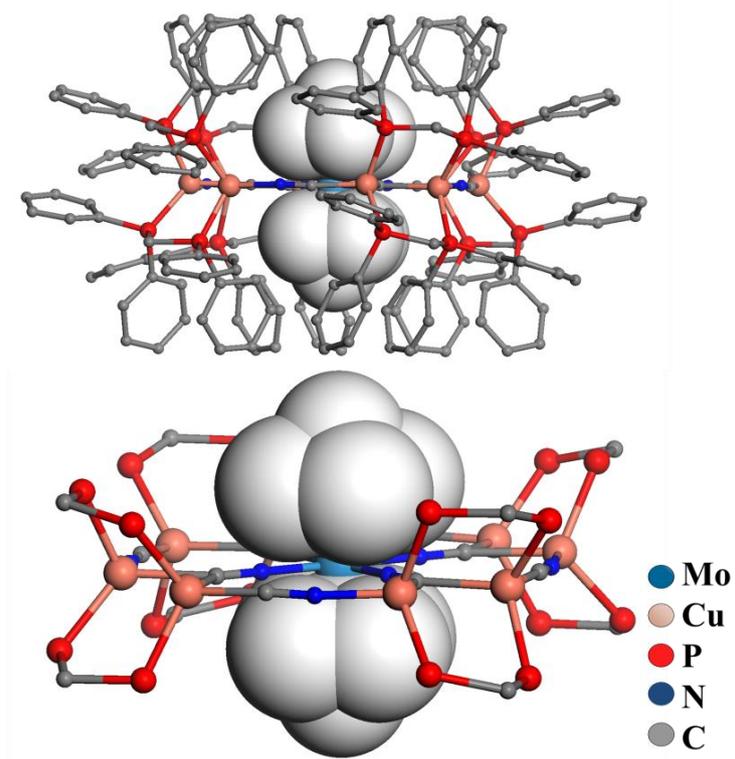


Figure II- 50. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé **A**<sub>8</sub>.

### II.7.2 Synthèses réalisées à partir du K<sub>4</sub>M(CN)<sub>8</sub> [M = Mo (**A**<sub>9</sub>) et W]

Les réactions analogues ont été testées avec les fragments W(CN)<sub>8</sub><sup>4-</sup> et le Mo(CN)<sub>8</sub><sup>4-</sup> et de manière similaire également, on a obtenu des mélanges de cristaux avec particulier le cuivre bleu **A**<sub>1</sub> qui cristallise. Néanmoins, des nouvelles espèces émettant sous irradiation UV une lumière jaune ont pu être isolées et leur structure a peut être déterminée.

Pour le cas du Mo(CN)<sub>8</sub><sup>4-</sup> (**A**<sub>9</sub>) (dans le cas du W(CN)<sub>8</sub><sup>4-</sup> on n'a pas pu faire de mesure correcte mais on a pu déterminer que ces cristaux sont isostructuraux de ceux de **A**<sub>9</sub>), on retrouve un composé qui cristallise dans le groupe d'espace I 4 2 2 du système tétragonal, avec une molécule qui se base sur un fragment similaire de Cu<sub>8</sub> formant une couronne basée sur la connexion de quatre unités de Cu<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>CN. Un fragment M(CN)<sub>8</sub> est intégré au centre avec, bien défini, quatre cyano équatoriaux qui associent de manière μ<sub>3</sub> le centre métallique central avec les dimères de cuivre périphériques. Les quatre cyano non coordonnés sont très désordonnés au-dessus de ce plan "Mo(CN)<sub>4</sub>" et ne sont pas formellement localisés (Figure II-51).



*Figure II- 51. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé A<sub>9</sub>, les densités électroniques très mal définies associées aux quatres fragments cyano non coordonnés sont figurées en mode CPK.*

## II.8 Conclusion

Cette étude révèle que la réactivité du précurseur **A**<sub>1</sub> avec des sources de ligands cyano CN<sup>-</sup> est très riche et complexe. En effet, elle donne accès à des dérivés polymétalliques discrets présentant des architectures plutôt cycliques. Ces dérivés présentent systématiquement des propriétés d'émission à l'état solide très variées à température ambiante et à basse température.

Ainsi le Tableau II-1 compile les données caractéristiques des propriétés photophysiques des composés décrits dans ce chapitre, ainsi que celle d'un hexamère de Cu(I) caractérisé précédemment.

Tableau II- 1. Propriétés photophysiques des dérivés **A**<sub>1-7</sub> et **Cu**<sub>6</sub> à l'état solide.

Complexes	$d_{(Cu-Cu)}$ (Å) <sup>a</sup>	$\Phi$ (%)	$\tau_{(298\text{ K})}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{(80\text{ K})}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Delta E_{(S1-T1)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_{(S1)}$ (ns)	$\tau_{(T1)}$ ( $\mu\text{s}$ )
<b>A</b> <sub>1</sub>	2.92	72	10 40	40 200	1560	9.9	185
<b>A</b> <sub>2</sub>	3.42	-	-	-	-	-	-
<b>A</b> <sub>3</sub>	3.41	2	12	222	1290	18.6	218
<b>A</b> <sub>4</sub>	3.40	18	8	7.9	2980	-	7.4
<b>A</b> <sub>5</sub>	3.03	42	14.6	189	767	76	191
<b>A</b> <sub>6</sub>	3.41	13	18 52	56 238	978	229	231
<b>A</b> <sub>7</sub>	3.22	36	65	378	600	468	337
<b>Cu</b> <sub>6</sub> <sup>b</sup>	2.88	80	80	365	1023	325	352

<sup>a</sup> distance Cu-Cu moyenne prise dans les fragments  $\text{Cu}_2\text{dppm}_2$

<sup>b</sup> Le dérivé **Cu**<sub>6</sub> est un assemblage hexamétallique basé sur l'insertion dans le metallacycle  $\text{Cu}_4(\text{CN})_2$  de **A**<sub>1</sub> de deux fragments  $\text{CuCN}$ . Il a été décrit par M. Mehdi El Sayed Moussa dans sa thèse et est basé sur un metallacycle  $\text{Cu}_6(\text{CN})_2$  rectangulaire.

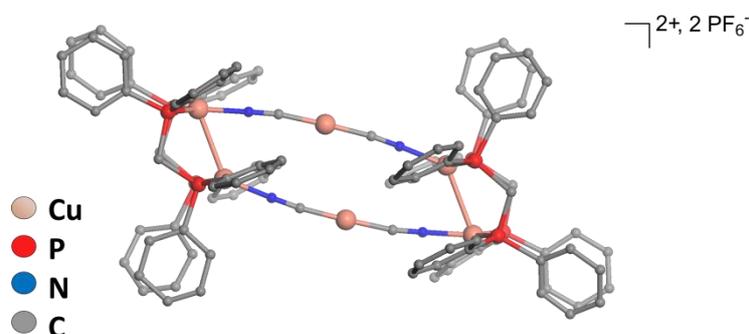


Figure II- 52. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé **Cu**<sub>6</sub>.

On peut constater qu'il existe une certaine corrélation entre la distance Cu-Cu dans les fragments " $\text{Cu}_2\text{dppm}_2$ " et la valeur du EQE à température ambiante. Par contre, pour les autres caractéristique, il est difficile à ce jour d'énoncer des règles et des études complémentaires doivent être réalisées afin d'élucider la complexation des phénomènes électroniques résidants dans ces architectures supramoléculaires complexes.

## Référence:

- (1) Dunbar, K. R.; Heintz, R. A. Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. In *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 283–391. <https://doi.org/10.1002/9780470166468.ch4>.
- (2) Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scullier, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; et al. Molecules to Build Solids: High TC Molecule-Based Magnets by Design and Recent Revival of Cyano Complexes Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 190–192, 1023–1047. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00156-3).
- (3) Griffith, W. P. Cyanide Complexes of the Transition Metals. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1962**, 16 (2), 188. <https://doi.org/10.1039/qr9621600188>.
- (4) Bridonneau, N.; Quatremare, P.; Bardeleben, H. J. von; Cantin, J.-L.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Marvaud, V. Direct Evidence of a Photoinduced Electron Transfer in Diluted “Molybdenum-Copper” Molecular Compounds. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018 (3–4), 370–377. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700983>.
- (5) Chesnut, D. J.; Kusnetzow, A.; Zubieta, J. Solid State Coordination Chemistry of the Copper Cyanide–Organoamine System: Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of  $[\{Cu_2(Bpy)_2(CN)\}_2Cu_5(CN)_7] \cdot 0.17H_2O$ . *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 0 (24), 4081–4084. <https://doi.org/10.1039/A806500D>.
- (6) Liu, S.; Meyers, E. A.; Shore, S. G. An Inclusion Complex with  $[Gd(Dmf)_8]^{3+}$  Ions Encapsulated in Pockets of an Anionic Array of  $[Cu_6(CN)_9]^{3-}$  Units; A Cyanide-Bridged Cu–Gd Layer Structure. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41 (19), 3609–3611. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021004\)41:19<3609::AID-ANIE3609>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021004)41:19<3609::AID-ANIE3609>3.0.CO;2-#).
- (7) Iwamoto, T.; Nishikiori, S.; Kitazawa, T.; Yuge, H. Mineralomimetic Chemistry as a Modern Aspect of Co-Ordination Chemistry. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 0 (22), 4127–4136. <https://doi.org/10.1039/A702539D>.
- (8) Lescop, C. Coordination-Driven Syntheses of Compact Supramolecular Metallacycles toward Extended Metallo–Organic Stacked Supramolecular Assemblies. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50 (4), 885–894. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00624>.
- (9) Moussa, M. E. S.; Evariste, S.; Wong, H.-L.; Bras, L. L.; Roiland, C.; Polles, L. L.; Guennic, B. L.; Costuas, K.; Yam, V. W.-W.; Lescop, C. A Solid State Highly Emissive Cu(I) Metallacycle: Promotion of Cuprophilic Interactions at the Excited States. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (76), 11370–11373. <https://doi.org/10.1039/C6CC06613E>.
- (10) Czerwieniec, R.; Leidl, M. J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. Cu(I) Complexes – Thermally Activated Delayed Fluorescence. Photophysical Approach and Material Design. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 325, 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.06.016>.
- (11) Hofbeck, T.; Monkowius, U.; Yersin, H. Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (1), 399–404. <https://doi.org/10.1021/ja5109672>.

- (12) Schinabeck, A.; Leitzl, M. J.; Yersin, H. Dinuclear Cu(I) Complex with Combined Bright TADF and Phosphorescence. Zero-Field Splitting and Spin–Lattice Relaxation Effects of the Triplet State. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (11), 2848–2856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00957>.
- (13) Evariste, S.; Khalil, A. M.; Moussa, M. E.; Chan, A. K.-W.; Hong, E. Y.-H.; Wong, H.-L.; Le Guennic, B.; Calvez, G.; Costuas, K.; Yam, V. W.-W.; et al. Adaptive Coordination-Driven Supramolecular Syntheses toward New Polymetallic Cu(I) Luminescent Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (39), 12521–12526. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06901>.



## **Experimental part of the Chapter II**



All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents ( $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\cdot\text{PF}_6$ , KCN, dpmm,  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) were obtained from Sigma-Aldrich, while  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ,  $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$  were supplied by the Dr. V. Marvaud from the IPCM of Sorbonne Université. They were used without further purification. The precursor **A**<sub>1</sub> was synthesized according to synthetic procedure that has been improved considering the previously reported procedure. Solvents were used as supplied without purification.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded on Bruker DPX200, AV300 or AV400 spectrometers.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to  $\text{Me}_4\text{Si}$  as external standard.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  respectively. FT-IR measurements have been performed on a Perkin Elmer Frontier spectrometer using UATR (Universal Attenuated Total Reflectance) accessory. Spectra have been recorded between  $650\text{ cm}^{-1}$  and  $4000\text{ cm}^{-1}$ , on pure solid samples.

#### *Measurements made at the University of Hong Kong*

The UV/Vis absorption spectra were recorded on a Hewlett-Packard 8452A diode array spectrophotometer. Steady-state emission spectra were recorded on a Spex Fluorolog-3 Model FL3-211 fluorescence spectrofluorometer equipped with a R2658P PMT detector. Excited-state lifetimes were measured with a conventional laser system. The excitation source used was the 355 nm output (third harmonic, 8 ns) of a Spectra-Physics Quanta-Ray Q-switched GCR-150 pulsed Nd:YAG laser (10 Hz). Luminescence decay signals were detected by a Hamamatsu R928 photomultiplier tube, recorded on a Tektronix Model TDS-620A (500 MHz,  $2\text{ GS s}^{-1}$ ) digital oscilloscope, and analyzed with a program for exponential fits. Luminescence quantum yield in solid state were measured on a Hamamatsu C9920-03 Absolute PL Quantum Yield Measurement System. Variable-temperature emission spectra were obtained using the Edinburgh Instruments FS5 Spectrofluorometer with an Oxford Instrument OptistatDN2 cryostat for temperatures in the range of 77 K to 430 K. Solid sample was placed in a quartz tube inside the cryostat and maintained at the desired temperature until equilibrium was reached before recording the spectrum. Variable-temperature excited state lifetimes were measured using the above mentioned conventional nanosecond pulsed laser system. Solid sample was placed in a quartz tube inside an Oxford Instrument OptistatDN2 cryostat for temperatures in the range of 80 K to 500 K. The experimental data were then fitted according to the following equations (1).

#### *Measurements made at the INSA of Rennes*

FT-IR measurements have been performed on a Perkin Elmer Frontier spectrometer using UATR (Universal Attenuated Total Reflectance) accessory. Spectra have been recorded between  $650\text{ cm}^{-1}$  and  $4000\text{ cm}^{-1}$ , on pure samples. UV-vis solid-state absorption measurements have been recorded on a Perkin-Elmer Lambda 650 spectrometer using a 60 mm integrating sphere. Spectra have been recorded between 800 nm and 200 nm, on pellets.

The UV/Vis absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 650 spectrometer (double beam). Steady-state emission spectra and luminescence quantum yield measurements were recorded on a Horiba Jobin Yvon (HJY) Fluorolog 3 (FL3-2iHR550)

fluorescence spectrofluorometer equipped with a IR R928P PMT / HJY FL-1073 detector and with an integrating sphere. High temperature measurements were performed using a Peltier effect F3004 (HJY) heating system (allowing temperature measurements between 263 K and 383 K). Low temperature measurements were allowed by using a OptistatCF (Oxford Inst.) in the range of 77 K to 300 K. Excited-state lifetimes in the range 77 K and 383 K were measured with a delta hub (TCSPC: Time Correlated-Single-Photon-Counting) + delta diode system allowing to measure excited-state lifetimes between 500 ps et 10  $\mu$ s and with a pulsed xenon source (FL-1035) allowing to measure excited-state lifetimes longer than 10  $\mu$ s.

Solid sample was placed in a quartz sample holders inside the integrating sphere and the cryostat and maintained at the desired temperature until equilibrium was reached before recording the spectrum.

### 1. Improved synthesis of derivative A<sub>1</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) of 1,1-bis(diphenylphosphino)methane (dppm) (0.08 g, 0.20 mmol) was added [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>].PF<sub>6</sub> (0.08 g, 0.20 mmol). This reaction was stirred for 20 minutes at room temperature then, added to a methanol suspension (1 ml) of potassium cyanide (0.007 g, 0.1 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative A<sub>1</sub> as colorless polycrystalline powder (0.101 g, 0.048 mmol, 96 % yield) as an air-stable colorless solid.

### 2. Synthesis of derivative A<sub>2</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative A<sub>1</sub> (0.11 g, 0.052 mmol) was added a methanol suspension (6 ml) of K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>].6H<sub>2</sub>O (0.009 g, 0.026 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative A<sub>2</sub> (0.081 g, 0.020 mmol, 77 % yield) as an air-stable colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta$  = 2.59 (broad s, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 3.32 (broad s, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 6.82 - 7.76(m, 160H, H<sub>arom</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta$  = -17.0 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -19.1 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -144.3 (sept, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>J(P-F) = 711.0 Hz).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm):  $\delta$  = 128.56 (broad s, C<sub>arom</sub>), 130.26 (broad s, C<sub>arom</sub>), 132.6 (broad s, C<sub>arom</sub>), 134.25 (broad s, C<sub>arom</sub>).

IR (cm<sup>-1</sup>): 694 (vw), 736 (w), 784 (m), 839 (vw), 1000 (s), 1026 (s), 1092 (m), 1432 (w), 1484 (s), 1576 (vs), 2124 ( $\nu_{1(C=N)}$ , s), 2138 ( $\nu_{2(C=N)}$ , s), 3055 (vs).

Elemental analysis, calcd. (%) for C<sub>210</sub>H<sub>180</sub>C<sub>14</sub>Cu<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>NiP<sub>18</sub>: C 58.52, H 4.21, N 2.60; found: C 58.34, H 4.28, N 2.47.

### 3. Synthesis of derivative A<sub>3</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.11 g, 0.052 mmol) was added a methanol suspension (2 ml) of K<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>].xH<sub>2</sub>O (0.0075 g, 0.026 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative **A<sub>3</sub>** (0.071 g, 0.018 mmol, 69% yield) as an air-stable colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = 2.16-2.35 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 3.23-3.36 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 6.83 - 7.69 (broad m, 160H, H<sub>arom</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = -16.3 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -18.7 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -21.5 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -144.4 (sept, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>J(P-F) = 711.0 Hz).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = 128.52 (broad s, C<sub>arom</sub>), 130.19 (broad s, C<sub>arom</sub>), 134.26 (broad s, C<sub>arom</sub>).

IR (cm<sup>-1</sup>): 689 (vw), 737 (vw), 783 (m), 838 (vw), 1000 (s), 1027 (s), 1097 (m), 1432 (m), 1484 (m), 1575 (vs), 1629 (vs), 2121 (ν<sub>1(C=N)</sub>, s), 2141 (ν<sub>2(C=N)</sub>, s), 3056 (vs).

Elemental analysis, calcd. (%) for C<sub>209</sub>H<sub>178</sub>C<sub>12</sub>Cu<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>PdP<sub>18</sub>: C 58.75, H 4.20, N 2.62; found: C 58.34, H 4.28, N 2.47.

#### 4. Synthesis of derivative A<sub>4</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.11 g, 0.052 mmol) was added a methanol suspension (2 ml) of K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>].xH<sub>2</sub>O (0.0098 g, 0.026 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative **A<sub>4</sub>** (0.073 g, 0.0183 mmol, 70 % yield) as an air-stable colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = 2.25-2.94 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 3.00-3.67 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 6.20-7.34 (broad m, 122H, H<sub>arom</sub>), 7.40-8.15(broad t, 38H, H<sub>arom</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = -16.3 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -18.6 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -144.7 (sept, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>J(P-F) = 711.0 Hz).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = 128.54 (broad s, C<sub>arom</sub>), 130.21 (broad s, C<sub>arom</sub>), 134.23 (broad s, C<sub>arom</sub>), 136.16 (broad s, C<sub>arom</sub>).

IR (cm<sup>-1</sup>): 693 (vw), 737 (w), 779 (m), 834 (vw), 1000 (m), 1026 (s), 1097 (m), 1433 (m), 1483 (m), 1576 (vs), 2121 (ν<sub>1(C=N)</sub>, s), 2151 (ν<sub>2(C=N)</sub>, s), 3056 (vs).

Elemental analysis, calcd. (%) for C<sub>211</sub>H<sub>188</sub>C<sub>16</sub>Cu<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>PtP<sub>18</sub>: C 55.85, H 4.18, N 2.47; found: C 55.77, H 4.14, N 2.38.

#### 5. Synthesis of derivative A<sub>5</sub>:

A limited quantity of single crystals of the derivative **A<sub>5</sub>** were obtained in a few case concomitantly those of the derivative **A<sub>3</sub>**, applying the synthetic procedure described for the preparation of **A<sub>3</sub>**. The yield has not been estimated but was very low (< 5%).

IR (cm<sup>-1</sup>): 689 (vw), 733 (vw), 788 (m), 833 (vw), 999 (s), 1025 (s), 1098 (m), 1380 (s), 1435 (m), 1483 (m), 1587(vs), 2126 (ν<sub>1(C≡N)</sub>, s), 2137 (ν<sub>2(C≡N)</sub>, s), 3053 (vs).

### 6. Synthesis of derivative A<sub>6</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.018 mmol) was added a methanol suspension (5 ml) of NaN(CN)<sub>2</sub> (0.0016 g, 0.018 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative **A<sub>6</sub>** (0.052 g, 0.012 mmol, 68 % yield) as an air-stable colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = 2.72 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 3.54 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 6.58-7.68 (broad m, 160H, H<sub>arom</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = -16.0 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -18.9 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -144.5 (sept, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>J(P-F) = 711.0 Hz).

IR (cm<sup>-1</sup>): 690 (vw), 736 (w), 772 (m), 835 (vw), 998 (s), 1026 (s), 1095 (m), 1435 (m), 1484 (m), 1585 (vs), 2145 (ν(C≡N), m), 2282 (ν(C≡N), s), 3051 (vs).

### 7. Synthesis of derivative A<sub>7</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.018 mmol) was added a methanol suspension (5 ml) of KC(CN)<sub>3</sub> (0.0024 g, 0.018 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative **A<sub>7</sub>** (0.048 g, 0.012 mmol, 66 % yield) as an air-stable colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = 2.52-2.57 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 2.98-2.23 (broad d, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 6.20-7.34 (broad m, 160H, H<sub>arom</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ = -16.3 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -18.6 (broad s, P<sub>dppm</sub>), -144.7 (sept, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, <sup>1</sup>J(P-F) = 711.0 Hz).

IR (cm<sup>-1</sup>): 691 (vw), 735 (w), 789 (vw), 832 (vw), 998 (s), 1028 (s), 1100 (m), 1433 (w), 1485 (w), 1584 (s), 2150 (ν(C≡N), m), 2172 (ν(C≡N), m), 3053 (vs).

### 8. Synthesis of derivative A<sub>8</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.018 mmol) was added a methanol suspension (5 ml) of K<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>6</sub> (0.004 g, 0.009 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative **A<sub>8</sub>** as an air-stable colorless solid (The yield has not been estimated but was very low).

### 9. Synthesis of derivative A<sub>9</sub>:

To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.018 mmol) was added a methanol suspension (5 ml) of K<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>8</sub> (0.008 g, 0.0018 mmol). This reaction

mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the derivative **A<sub>9</sub>** as an air-stable colorless solid (The yield has not been estimated but was very low).

## 1. X-ray Crystallographic Study

Tableau II- 2 : Crystal data and structure refinement at 150 K for derivatives A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, and A<sub>4</sub> after the 'squeeze' treatment

	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Molecular formula	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> NiP <sub>16</sub>	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pd	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pt
CCDC number	184436	184433	184435
Molecular weight	3850.12	3897.80	3986.50
<i>a</i> (Å)	21.9819(8)	22.143(2)	22.102(3)
<i>b</i> (Å)	40.8081(14)	40.920(4)	41.025(7)
<i>c</i> (Å)	26.4575(8)	26.645(2)	26.653(3)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ (°)	109.8050(10)	109.747(4)	109.729(5)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	22329.6(13)	22723(4)	22749(6)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.145	1.139	1.164
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n	P21/n
Temperature (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.4 * 0.1 * 0.08	0.32 * 0.15 * 0.11	0.27 * 0.09 * 0.08
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.989	0.969	1.503
<i>F</i> (000)	7920	7992	8120
$\theta$ limit (°)	0.96 – 27.51	2.077 – 27.557	2.14 – 27.58
Index ranges <i>hkl</i>	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -52 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -48 ≤ <i>k</i> ≤ 53, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	163631	189122	184556
Independent reflections	51265	52214	52228
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	32388	30664	29570
Data/restraints/parameters	51265 / 0 / 2134	52214 / 0 / 2183	52228 / 0 / 2183
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.056	0.953	0.977
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1= 0.0479 wR2= 0.1282	R1= 0.0536 wR2= 0.1244	R1= 0.0591 wR2= 0.1309
<i>R</i> indices (all data)	R1= 0.0801 wR2= 0.1361	R1= 0.1047 wR2= 0.1375	R1= 0.1172 wR2= 0.1460
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.918 and -0.716	1.378 and -1.251	3.055 and -1.780

Tableau II- 3 : Crystal data and structure refinement for derivatives A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, and A<sub>4</sub> before the 'squeeze' treatment.

	<b>A<sub>2</sub>.2PF<sub>6</sub>.10CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>3</sub>.2PF<sub>6</sub>.10CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>4</sub>.2PF<sub>6</sub>.10CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
Molecular formula	C <sub>218</sub> H <sub>184</sub> Cl <sub>20</sub> Cu <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> Ni P <sub>18</sub>	C <sub>218</sub> H <sub>188</sub> Cl <sub>20</sub> Cu <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> P <sub>18</sub> Pd	C <sub>218</sub> H <sub>188</sub> Cl <sub>20</sub> Cu <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> P <sub>18</sub> Pt
Molecular weight	4977.22	5028.94	5117.63
<i>a</i> (Å)	21.9819(8)	22.143(2)	22.102(3)
<i>b</i> (Å)	40.8081(14)	40.920(4)	41.025(7)
<i>c</i> (Å)	26.4575(8)	26.645(2)	26.653(3)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ (°)	109.8050(10)	109.747(4)	109.729(5)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	22329.6(13)	22723(4)	22749(6)
<i>Z</i>	4	5	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.481	1.542	1.494
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n	P21/n
Temperature (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> $\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.4 * 0.1 * 0.08	0.32 * 0.15 * 0.11	0.27 * 0.09 * 0.08
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.260	1.470	1.769
<i>F</i> (000)	10104	10192	10320
$\theta$ limit (°)	0.96 – 27.51	2.08 – 27.56	2.14 – 27.58
Index ranges <i>hkl</i>	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -52 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -48 ≤ <i>k</i> ≤ 53, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections collected	163631	189122	184556
Independant reflections	51265	52214	52228
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	32783	30786	29843
Data/restraints/parameters	51265 / 0 / 2576	52214 / 0 / 2576	52228 / 0 / 2576
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.054	1.036	1.024
Final <i>R</i> indices	R1= 0.0736	R1= 0.0806	R1= 0.0830
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	wR2= 0.1961	wR2= 0.2062	wR2= 0.1929
<i>R</i> indices (all data)	R1= 0.1240 wR2= 0.2345	R1= 0.1510 wR2= 0.2469	R1= 0.1611 wR2= 0.2330
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	4.375 and -1.351	3.128 and -1.566	3.526 and -1.838

Tableau II- 4 : Crystal data and structure refinement for A<sub>3</sub> at 100 K, 150 K, 200K and 250K after the 'squeeze' treatments.

	A <sub>3</sub> (100K)	A <sub>3</sub> (150K)	A <sub>3</sub> (200K)	A <sub>3</sub> (250K)
Molecular formula	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pd	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pd	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pd	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pd
CCDC number	184442	184433	184443	184441
Molecular weight	3897.80	3897.80	3897.80	3897.80
<i>a</i> (Å)	22.051(2)	22.143(2)	22.257(4)	22.298(10)
<i>b</i> (Å)	40.838(4)	40.920(4)	41.083(7)	41.377(19)
<i>c</i> (Å)	26.536(2)	26.645(2)	26.750(4)	26.880(10)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	109.762(3)	109.747(4)	109.699(5)	109.519(14)
$\gamma$ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	22489(4)	22723(4)	23028(6)	23375(17)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.151	1.139	1.124	1.108
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n
Temperature (K)	100(2)	150(2)	200(2)	250(2)
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.32 * 0.15 * 0.11	0.32 * 0.15 * 0.11	0.32 * 0.15 * 0.11	0.32 * 0.15 * 0.11
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.979	0.969	0.956	0.941
<i>F</i> (000)	7992	7992	7992	7992
$\theta$ limit (°)	2.085 – 27.561	2.077– 27.557	2.068– 27.583	2.064 - 27.632
Index ranges <i>hkl</i>	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -52 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -52 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -53 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -53 ≤ <i>k</i> ≤ 42, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Reflections collected	187125	189122	191715	142080
Independent reflections	51678	52214	52882	50522
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	31930	30664	28031	22093
Data/restraints/parameters	51678 / 0 / 2183	52214 / 0 / 2183	52882 / 0 / 2183	50522 / 0 / 2183
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.012	0.953	0.928	0.874
Final <i>R</i> indices	R1= 0.0563	R1= 0.0536	R1= 0.0566	R1= 0.0623
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	wR2= 0.1347	wR2= 0.1244	wR2= 0.1367	wR2= 0.1427
<i>R</i> indices (all data)	R1= 0.1001	R1= 0.1047	R1= 0.1224	R1= 0.1561
	wR2= 0.1475	wR2= 0.1375	wR2= 0.1533	wR2= 0.1665
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	2.518 and -1.957	1.378 and -1.251	3.237 and -0.662	0.432 and -0.360

Tableau II- 5 : Crystal data and structure refinement for A<sub>4</sub> at 100 K, 150 K, 200K and 250K after the 'squeeze' treatments.

	A <sub>4</sub> (100K)	A <sub>4</sub> (150K)	A <sub>4</sub> (200K)	A <sub>4</sub> (250K)
Molecular formula	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pt	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pt	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pt	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>8</sub> P <sub>16</sub> Pt
CCDC number	184437	184339	184438	184440
Molecular weight	3986.50	3986.50	3986.50	3986.50
<i>a</i> (Å)	22.0485(19)	22.1312(19)	22.272(3)	22.361(5)
<i>b</i> (Å)	40.919(4)	41.010(4)	41.189(5)	41.457(9)
<i>c</i> (Å)	26.552(2)	26.655(2)	26.794(3)	26.901(5)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ (°)	109.708(3)	109.661(3)	109.580(4)	109.423(6)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	22552(3)	22782(3)	23159(5)	23519(8)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.174	1.162	1.143	1.126
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n
Temperature (K)	100(2)	150(2)	200(2)	250(2)
Wavelength Mo- <i>K</i> $\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.2*0.08*0.07	0.2*0.08*0.07	0.2*0.08*0.07	0.2*0.08*0.07
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.516	1.500	1.476	1.453
<i>F</i> (000)	8120	8120	8120	8120
$\theta$ limit (°)	2.2235-27.4802	2.3730-27.5033	2.1785-27.4623	2.1670-27.5141
Index ranges <i>hkl</i>	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -51 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -51 ≤ <i>k</i> ≤ 53, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -51 ≤ <i>k</i> ≤ 53, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Reflections collected	198017	200125	202537	202537
Independent reflections	51430	51882	52531	52531
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	38882	37869	36101	36122
Data/restraints/parameters	51430/0/2119	51882/0/2119	52531/0/2119	52531/0/2119
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.142	1.088	1.107	1.099
Final <i>R</i> indices	R1= 0.0554	R1= 0.0542	R1= 0.0573	R1= 0.0572
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	wR2= 0.0725	wR2= 0.0749	wR2= 0.0845	wR2= 0.0841
<i>R</i> indices (all data)	R1= 0.1533	R1= 0.1500	R1= 0.1560	R1= 0.1604
	wR2= 0.1645	wR2= 0.1620	wR2= 0.1692	wR2= 0.1743
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	3.918 and -2.817	3.635 and -2.066	3.474 and -2.656	3.628 and -2.670

Tableau II- 6 : Crystal data and structure refinement for complex  $A_5$  (before and after « squeeze » treatment).

	$A_5$	$A_5 \cdot 2PF_6 \cdot 4CH_2Cl_2$
Molecular formula	$C_{208}H_{176}Cu_8N_8P_{16}Pd$	$C_{212}H_{176}Cl_8Cu_8F_{12}N_8P_{18}Pd$
Molecular weight	3897.80	4519.39
$a$ (Å)	23.8890(10)	23.8890(10)
$b$ (Å)	23.889(10)	23.889(10)
$c$ (Å)	19.0898(7)	19.0898(7)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	10894.3(6)	10894.2(6)
$Z$	2	2
$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.188	1.378
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal
Space group	I 4 2 2	I 4 2 2
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- $K\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.20 * 0.14 * 0.08	0.20 * 0.14 * 0.08
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.010	1.137
$F(000)$	3996	4592
$\theta$ limit (°)	2.185 – 27.517	2.18 – 27.52
Index ranges $hkl$	-22 ≤ $h$ ≤ 31, -31 ≤ $k$ ≤ 30, -21 ≤ $l$ ≤ 24	-22 ≤ $h$ ≤ 31, -31 ≤ $k$ ≤ 30, -21 ≤ $l$ ≤ 24
Reflections collected	24245	24245
Independant reflections	6248	6248
Reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4740	4652
Data/restraints/parameters	6248/ 0 / 277	6248/ 0 / 330
Goodness-of-fit on $F^2$	1.102	1.054
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1= 0.0825 wR2= 0.2217	R1= 0.1102 wR2= 0.2939
$R$ indices (all data)	R1= 0.1052 wR2= 0.2407	R1= 0.1464 wR2= 0.3361
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.744 and -2.019	2.196 and -2.131

**Tableau II- 7 :** Crystal data and structure refinement for complex **A<sub>6</sub>** (before and after « squeeze » treatment) and **A<sub>7</sub>** (after « squeeze » treatment).

	<b>A<sub>6</sub>.2PF<sub>6</sub>.4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>6</sub></b>	<b>A<sub>7</sub></b>
Molecular formula	C <sub>219</sub> H <sub>184</sub> Cl <sub>23</sub> Cu <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>11</sub> P <sub>18</sub>	C <sub>208</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N <sub>11</sub> P <sub>18</sub>	C <sub>212</sub> H <sub>176</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>10</sub> P <sub>16</sub>
Molecular weight	5078.90	4123.38	3867.47
<i>a</i> (Å)	26.213(5)	26.213(2)	32.9311(56)
<i>b</i> (Å)	24.552(5)	24.552(2)	19.2019(31)
<i>c</i> (Å)	35.205(5)	35.205(3)	23.8856(41)
$\alpha$ (°)	90.000(5)	90	90.0000
$\beta$ (°)	102.646(5)	102.646(3)	133.4617(39)
$\gamma$ (°)	90.000(5)	90	90.0000
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	22108(7)	22108(3)	10963(5)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.526	1.239	1.172
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c	C2
Temperature (K)	293(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.25 * 0.15 * 0.10	0.25 * 0.15 * 0.10	0.25 * 0.22 * 0.17
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.228	0.944	0.926
<i>F</i> (000)	10304	8444	3980
$\theta$ limit (°)	2.18 – 27.49	2.18 – 27.49	2.12 – 27.79
Index ranges <i>hkl</i>	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 34, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 34, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45	-42 ≤ <i>h</i> ≤ 42, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Reflections collected	86041	86041	83103
Independant reflections	25271	25271	25253
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	18811	18680	17284
Data/restraints/parameters	25271 / 0 / 1313	25271 / 0 / 1142	25253 / 1 / 1087
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024	1.067	1.080
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1= 0.0681 wR2= 0.0970	R1= 0.0475 wR2= 0.0663	R1= 0.1008 wR2= 0.1346
<i>R</i> indices (all data)	R1= 0.1736 wR2= 0.1963	R1= 0.1174 wR2= 0.1243	R1= 0.2769 wR2= 0.2974
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	3.427 and -1.496	0.964 and -1.050	3.374 and -1.127

Tableau II- 8 : Crystal data and structure refinement for derivative  $A_8$  before the 'squeeze' treatment.

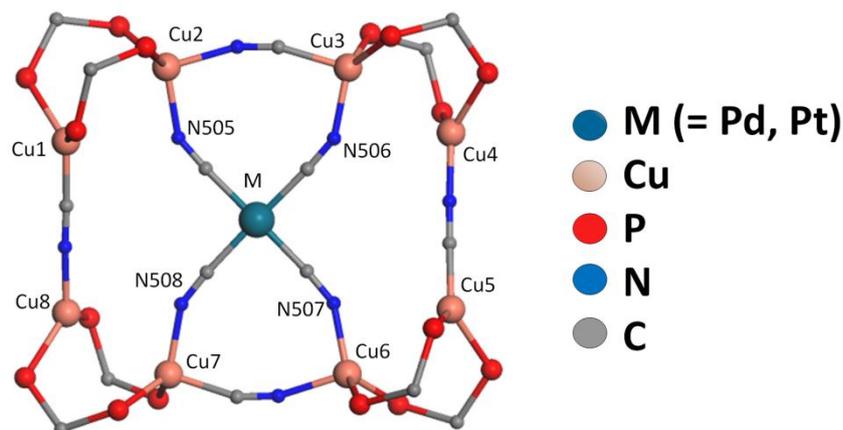
	$A_8$
Molecular formula	$C_{52.5}H_{44}Cu_2N_{2.50}P_4Pt_{0.25}$
Molecular weight	1009.63
$a$ (Å)	23.9867(24)
$b$ (Å)	23.9867(24)
$c$ (Å)	19.0532(22)
$\alpha$ (°)	90.0000
$\beta$ (°)	90.0000
$\gamma$ (°)	90.0000
$V$ (Å <sup>3</sup> )	10962(3)
$Z$	8
$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.223
Crystal system	Tetragonal
Space group	I 4 2 2
Temperature (K)	150(2)
Wavelength Mo- $K\alpha$ (Å)	0.71069
Crystal size (mm)	0.20 * 0.17 * 0.15
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.560
$F(000)$	4112
$\theta$ limit (°)	2.40 – 27.37
Index ranges $hkl$	-30 ≤ $h$ ≤ 31, -31 ≤ $k$ ≤ 27, -24 ≤ $l$ ≤ 24
Reflections collected	30056
Independant reflections	6294
Reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5590
Data/restraints/parameters	6294/ 0 / 266
Goodness-of-fit on $F^2$	1.080
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1= 0.0618 wR2= 0.0699
$R$ indices (all data)	R1= 0.1469 wR2= 0.1528
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	2.630 and -3.302

Tableau II- 9 : Selected bond lengths [Å], angles [°] and torsion angle of the derivatives A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> and A<sub>5</sub>.

	<b>Cu-P</b>	<b>Cu- 'CN'</b> cyano peripheral	<b>Cu- 'CN'</b> cyano bridging (C) or central (DM)	<b>M-C</b> cyano central	<b>Cu-Cu</b>	<b>Cu-M</b>	<b>Cu-'C- N'</b> cyano periphera l	<b>Cu- N≡C</b> cyano bridging (C) or central (DM)	<b>N≡C-M</b> cyano central
<b>A<sub>2</sub></b> <b>100K</b>	2.249(8)	2.559	1.995(2)	1.984(2)	3.352(1)	5.946(1)	160.9(2)	150.5(2)	175.4(2)
	2.254(1)	2.557	1.997(2)	1.991(3)	4.966(1)	4.940(8)	162.0(2)	151.0(2)	175.5(2)
	2.272(7)	2.496	1.996(2)	1.987(2)	3.448(1)	4.950(9)	174.4(2)	149.7(2)	176.2(2)
	2.234(1)	2.513	2.012(2)	1.990(3)	5.008(8)	5.978(1)	175.9(2)	145.4(2)	176.7(2)
	2.238(9)	2.574			3.401(1)	5.893(1)	162.0(2)		
	2.271(9)	2.552			4.998(1)	4.924(8)	162.2(2)		
	2.248(9)	2.495			3.453(1)	4.907(9)	174.5(2)		
	2.264(9)	2.502			4.995(7)	5.670(1)	171.1(2)		
	2.270(9)								
	2.260(7)								
	2.245(8)								
	2.277(9)								
	2.235(1)								
	2.269(8)								
	2.225(1)								
2.264(8)									
<b>A<sub>3</sub></b> <b>150K</b>	2.253(1)	2.551	1.994(3)	1.991(4)	3.362(1)	5.952(1)	160.4(3)	150.5(3)	175.7(3)
	2.254(1)	2.563	1.994(3)	1.986(4)	4.965(1)	4.941(8)	162.1(3)	151.5(3)	175.2(3)
	2.235(1)	2.501	1.995(3)	1.989(4)	3.453(1)	4.948(9)	174.4(3)	149.3(3)	176.5(3)
	2.273(9)	2.507	2.015(3)	1.990(4)	5.007(8)	5.978(1)	175.5(3)	145.9(3)	176.7(3)
	2.272(1)	2.569			3.408(1)	5.877(1)	161.6(3)		
	2.238(1)	2.557			4.996(1)	4.926(8)	162.2(3)		
	2.250(1)	2.495			3.459(1)	4.910(9)	174.8(3)		
	2.264(1)	2.501			4.995(7)	5.703(1)	171.8(4)		
	2.269(1)								
	2.260(1)								
	2.280(1)								
	2.246(9)								
	2.237(1)								
	2.271(9)								
	2.264(9)								
2.234(1)									
<b>A<sub>3</sub></b> <b>200K</b>	2.256(1)	2.553	1.993(3)	1.985(4)	3.388(1)	5.961(1)	160.3(3)	150.3(3)	176.1(3)
	2.256(1)	2.560	2.004(3)	1.984(4)	4.964(1)	4.941(1)	162.1(3)	150.7(3)	175.6(4)
	2.239(1)	2.498	2.001(3)	1.991(4)	3.461(1)	4.946(1)	174.6(4)	149.6(3)	175.9(3)
	2.276(1)	2.505	2.008(3)	1.988(4)	5.002(1)	5.974(1)	175.6(4)	146.5(3)	176.5(4)
	2.240(1)	2.563			3.423(1)	5.880(1)	162.1(3)		
	2.271(1)	2.566			4.997(1)	4.927(1)	161.8(3)		
	2.252(1)	2.495			3.470(1)	4.913(1)	175.2(4)		
	2.267(1)	2.496			4.990(1)	5.751(1)	172.3(4)		
	2.272(1)								
	2.261(1)								
	2.279(1)								
	2.246(1)								
	2.273(1)								
	2.239(1)								
	2.262(1)								
2.241(1)									

<b>A<sub>3</sub></b> <b>250K</b>	2.264(1)	2.569	2.011(4)	1.976(5)	3.421(2)	5.978(2)	161.8(4)	149.9(4)	175.8(4)	
	2.250(2)	2.558	2.002(4)	1.990(5)	4.984(3)	4.932(2)	161.3(4)	150.8(4)	175.2(4)	
	2.242(2)	2.479	2.005(4)	1.975(5)	3.473(2)	4.945(2)	174.5(4)	148.8(4)	176.8(4)	
	2.282(1)	2.509	2.010(4)	1.991(5)	4.988(2)	5.982(3)	175.2(5)	147.8(4)	175.2(4)	
	2.279(2)	2.580			3.443(2)	5.902(2)	161.5(4)			
	2.246(2)	2.567			5.013(3)	4.921(2)	161.8(4)			
	2.269(2)	2.476			3.483(2)	4.918(2)	174.0(4)			
	2.260(2)	2.507			4.983(2)	5.828(3)	172.5(5)			
	2.271(2)									
	2.265(1)									
	2.253(1)									
	2.284(2)									
	2.285(1)									
	2.245(2)									
	2.267(1)									
	2.245(2)									
	<b>A<sub>4</sub></b> <b>100K</b>	2.265(1)	2.516	2.524	2.558	3.4433(7)	5.9716(7)	162.47	150.3(3)	175.8(4)
		2.248(1)	2.566	2.510	2.564	4.9824(8)	4.9488(6)	161.35	150.0(3)	176.0(4)
		2.270(1)	2.559	2.504	2.563	3.3526(8)	4.9392(6)	171.56	145.9(3)	177.2(4)
2.243(1)		2.475	2.501	2.557	5.0015(9)	5.9685(7)	174.57	149.3(3)	176.7(3)	
2.274(1)		2.527			3.4506(8)	5.6943(8)	162.66			
2.237(1)		2.561			5.0232(8)	4.9068(6)	162.05			
2.255(2)		2.587			3.3980(7)	4.9235(6)	174.80			
2.251(1)		2.495			5.0102(8)	5.9039(7)	174.23			
2.265(1)										
2.226(2)										
2.268(1)										
2.239(1)										
2.251(1)										
2.272(1)										
2.262(1)										
2.271(1)										
<b>A<sub>4</sub></b> <b>150K</b>	2.267(1)	2.529	2.524	2.557	3.4498(7)	5.9719(7)	162.21	150.6(3)	175.5(4)	
	2.252(1)	2.573	2.514	2.560	4.9796(8)	4.9459(6)	160.62	150.0(3)	176.0(4)	
	2.272(1)	2.557	2.506	2.562	3.3658(8)	4.9399(6)	171.44	146.5(3)	176.7(4)	
	2.245(1)	2.452	2.503	2.558	5.0006(9)	5.9757(7)	174.34	149.1(3)	176.6(3)	
	2.238(1)	2.549			3.4579(8)	5.7275(8)	161.88			
	2.277(1)	2.556			5.0207(8)	4.9087(6)	161.66			
	2.228(1)	2.599			3.4080(7)	4.9232(6)	174.76			
	2.256(1)	2.479			5.0067(8)	5.8939(7)	174.23			
	2.267(1)									
	2.233(1)									
	2.270(1)									
	2.242(1)									
	2.252(1)									
	2.273(1)									
	2.264(1)									
2.271(1)										
<b>A<sub>4</sub></b> <b>200K</b>	2.272(1)	2.530	2.525	2.562	3.4610(8)	5.9740(9)	161.64	149.9(4)	175.5(4)	
	2.257(1)	2.593	2.520	2.558	4.9827(9)	4.9482(7)	159.50	149.8(4)	176.3(4)	
	2.275(1)	2.556	2.513	2.561	3.3915(9)	4.9437(7)	171.16	147.8(8)	176.3(4)	
	2.246(1)	2.414	2.511	2.558	5.003(1)	5.9830(8)	173.95	149.8(4)	175.8(4)	
	2.241(1)	2.590			3.4720(9)	5.7832(9)	160.91			
	2.282(1)	2.555			5.0231(9)	4.9165(7)	161.16			
	2.258(2)	2.612			3.4254(8)	4.9302(8)	174.63			
	2.262(1)	2.479			5.008(1)	5.9005(8)	174.17			

	2.269(1)								
	2.241(1)								
	2.273(1)								
	2.247(1)								
	2.256(1)								
	2.277(1)								
	2.269(1)								
	2.271(1)								
	2.258(2)								
	2.262(1)								
<b>A<sub>4</sub></b>	2.281(1)	2.540	2.538	2.575	3.4816(9)	6.011(1)	161.64	149.9(3)	175.6(4)
<b>250K</b>	2.270(1)	2.609	2.532	2.572	5.015(1)	4.974(1)	159.53	149.9(4)	176.2(4)
	2.283(1)	2.573	2.525	2.575	3.412(1)	4.969(1)	171.17	147.3(4)	176.2(4)
	2.260(1)	2.425	2.523	2.571	5.030(1)	6.019(1)	173.96	149.7(3)	175.9(4)
	2.250(1)	2.605			3.490(1)	5.821(1)	160.94		
	2.294(1)	2.571			5.056(1)	4.9430(9)	161.16		
	2.266(2)	2.630			3.447(1)	4.954(1)	174.62		
	2.272(1)	2.489			5.028(1)	5.935(1)	174.16		
	2.279(1)								
	2.252(2)								
	2.284(1)								
	2.257(1)								
	2.269(1)								
	2.285(1)								
	2.282(1)								
	2.280(1)								
<b>A<sub>5</sub></b>	2.251(3)	2.486	2.422	1.96	3.031(2)	5.236	172.3(9)	141	180
<b>100K</b>	2.258(4)				4.945(3)				
<b>A<sub>5</sub></b>	2.263(4)	2.483	2.428	1.95	3.037(2)	5.237	172.2(8)	141	180
<b>150K</b>	2.254(3)				4.940(2)				
<b>A<sub>5</sub></b>	2.261(3)	2.481	2.43	1.94	3.022(2)	5.223	172.1(9)	141	180
<b>200K</b>	2.262(4)				4.926(2)				
<b>A<sub>5</sub></b>	2.263(3)	2.477	2.43	1.93	3.027(2)	5.221	172.4(8)	142	180
<b>250K</b>	2.266(3)				4.926(3)				

Tableau II- 10 : Comparative intermetallic bond lengths [ $\text{\AA}$ ] in derivatives  $A_3$  and  $A_4$  at 100 K, 150 K, 200K and 250K.

(The phenyl rings of the *dppm* ligands have been removed for clarity and the location of the carbon and the nitrogen atoms of the peripheral cyano ligands have been chosen arbitrarily).

Intermetallic distances in  $A_3$  with the variation of the temperature

	Cu(1)– Cu(2)	Cu(2)– Cu(3)	Cu(3)– Cu(4)	Cu(4)– Cu(5)	Cu(5)– Cu(6)	Cu(6)– Cu(7)	Cu(7)– Cu(8)	Cu(8)– Cu(1)
<b>100 K</b>	3.352	4.966	3.448	5.008	3.401	4.998	3.453	4.995
<b>150 K</b>	3.362	4.965	3.453	5.007	3.408	4.996	3.459	4.995
<b>200 K</b>	3.388	4.964	3.461	5.002	3.423	4.997	3.470	4.990
<b>250 K</b>	3.421	4.984	3.473	4.988	3.443	5.013	3.483	4.983
	Pd(1)– Cu(1)	Pd(1)– Cu(2)	Pd(1)– Cu(3)	Pd(1)– Cu(4)	Pd(1)– Cu(5)	Pd(1)– Cu(6)	Pd(1)– Cu(7)	Pd(1)– Cu(8)
<b>100 K</b>	5.946	4.940	4.950	5.978	5.893	4.924	4.907	5.670
<b>150 K</b>	5.952	4.941	4.948	5.978	5.877	4.926	4.910	5.703
<b>200 K</b>	5.961	4.941	4.946	5.974	5.880	4.927	4.913	5.751
<b>250 K</b>	5.978	4.932	4.945	5.981	5.902	4.921	4.918	5.828

Intermetallic distances in  $A_4$  with the variation of the temperature

	Cu(1)– Cu(2)	Cu(2)– Cu(3)	Cu(3)– Cu(4)	Cu(4)– Cu(5)	Cu(5)– Cu(6)	Cu(6)– Cu(7)	Cu(7)– Cu(8)	Cu(8)– Cu(1)
<b>100 K</b>	3.443	4.982	3.353	5.0015(9)	3.4506(8)	5.0232(8)	3.3980(7)	5.0102(8)
<b>150 K</b>	3.450	4.980	3.366	5.0006(9)	3.4579(8)	5.0207(8)	3.4080(7)	5.0067(8)
<b>200 K</b>	3.461	4.983	3.392	5.003(1)	3.4720(9)	5.0231(9)	3.4254(8)	5.008(1)
<b>250 K</b>	3.482	5.015	3.412	5.030(1)	3.490(1)	5.056(1)	3.447(1)	5.028(1)
	Pt(1)– Cu(1)	Pt(1)– Cu(2)	Pt(1)– Cu(3)	Pt(1)– Cu(4)	Pt(1)– Cu(5)	Pt(1)– Cu(6)	Pt(1)– Cu(7)	Pt(1)– Cu(8)
<b>100 K</b>	5.9716(7)	4.9488(6)	4.9392(6)	5.9685(6)	5.6943(8)	4.9068(6)	4.9235(6)	5.9039(7)
<b>150 K</b>	5.9719(7)	4.9459(6)	4.9399(6)	5.9757(7)	5.7275(8)	4.9087(6)	4.9232(6)	5.8939(7)
<b>200 K</b>	5.9740(9)	4.9482(7)	4.9437(7)	5.9830(8)	5.7832(9)	4.9165(7)	4.9302(8)	5.9005(8)
<b>250 K</b>	6.011(1)	4.974(1)	4.969(1)	6.019(1)	5.821(1)	4.9430(9)	4.954(1)	5.935(1)

# **CHAPITRE III**



### III.1 Introduction

Nous sommes également intéressés à l'utilisation de l'hélice **B**<sup>1</sup> en tant que précurseur supramoléculaire pour synthétiser des nouveaux assemblages polymétalliques. En effet, on a pu constater que cette hélice (**B**) s'avère être très soluble dans des solvants chlorés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ce qui suggère une oligomérisation de cette hélice en des fragments enchaînant des oligomères  $[\text{Cu}_2\text{dppm}_2(\text{CN})_2]_n$  pontant des centres Cu(I) présumément coordinativement insaturés et des ligands cyano n'étant pas forcément coordonnés.

La première réaction que nous avons réalisée a été de dissoudre quatre équivalents de l'hélice **B** ( $[\text{Cu}_2\text{dppm}_2(\text{CN})_2]_n$ ) et de lui associer un équivalent de l'ion Ni(II) introduit sous la forme de nitrate de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A partir de cette solution mère on a pu réaliser des expériences de cristallisation qui ont mené à l'obtention sélective et quantitative de cristaux du composé **A**<sub>2</sub>, suggérant donc un mécanisme de synthèse où on a une dissociation de l'hélice **B** en fragments  $\text{Cu}_2\text{dppm}_2\text{CN}_2$ . La réaction de ce composé avec le centre plan carré Ni(II) permettant d'obtenir le composé **A**<sub>2</sub> (Figure III-1).

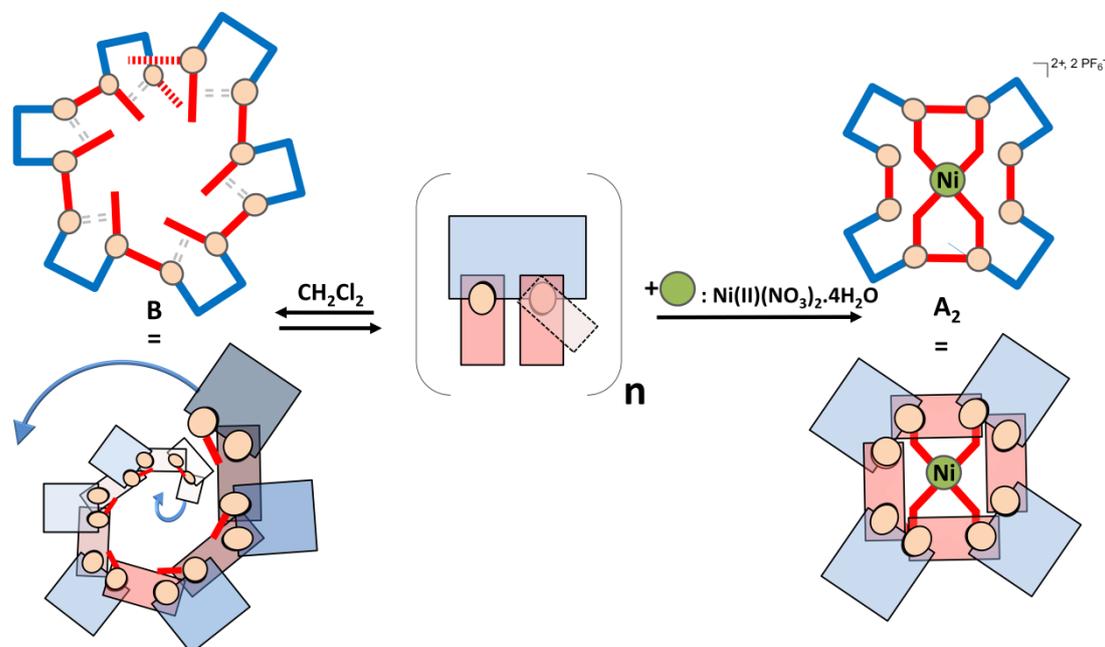


Figure III- 1. La formation de **A**<sub>2</sub> à partir de l'hélice **B**.

Cette synthèse suggère que l'on peut introduire sur le précurseur **A**<sub>1</sub>, successivement un ligand cyano puis un autre centre métallique afin d'obtenir le composé **A**<sub>2</sub> (Figure III-2) et n'impose plus d'utiliser uniquement des précurseurs métalliques basés sur des polycyanométallates.



Figure III- 2. Assemblage supramoléculaire **A**<sub>2</sub> à partir de la réaction entre l'hélice **B**, le KCN et le  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Donc cela nous a conduit à essayer d'introduire d'autres ligands inorganiques coordinants dans ces synthèses. Nous sommes intéressées au ligand azido. La Figure III-3

montre les différents modes de coordination des ligands azido  $N_3$  qui ont pu être précédemment reportés.<sup>2</sup>

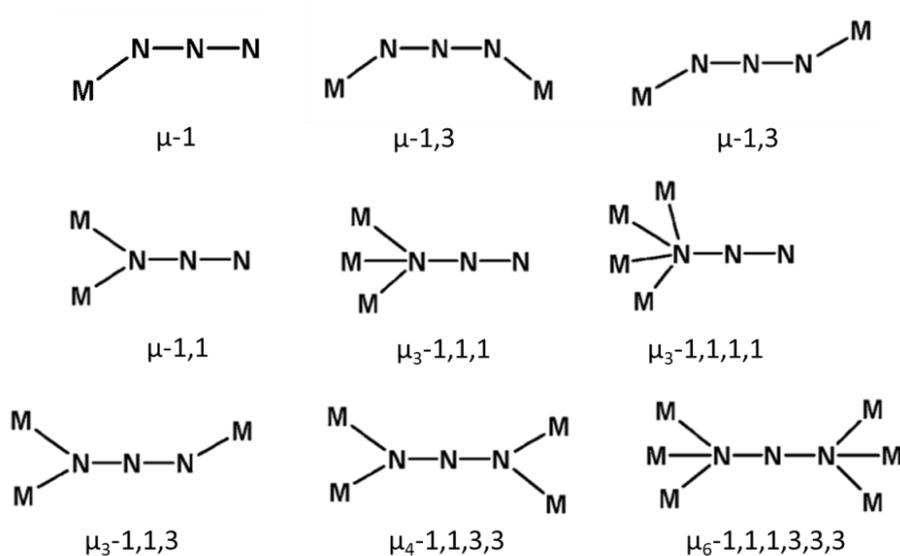


Figure III- 3. Différents modes de coordination des ligands azido.

### III.2 Assemblages supramoléculaires $A_{10-13}$ utilisant le précurseur $A_1$ , le ligand $NaN_3$ et différents centre métalliques à base de $M(NO_3)_2 \cdot x H_2O$ ( $M = Co, Cu, Zn$ et $Cd$ )

En faisant la même synthèse de l'hélice **B** à partir de  $A_1$  mais en remplaçant le ligand cyano par un ligand azido  $N_3$ , nous avons également pu récupérer des cristaux qui se sont avérés être trop petits pour permettre une caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous ne pouvons pas affirmer qu'une structure en hélice analogue à **B** se forme également dans un composé de formule  $[Cu_2dppm_2(CN)_1(N_3)_1]_n$ . Néanmoins, nous sommes intéressés à faire réagir d'une part le précurseur  $A_1$  avec deux équivalents de ligand l'azoture de sodium  $NaN_3$  et d'introduire un centre métallique pour éventuellement jouer le rôle de template dans ces synthèses. Des précurseurs de nitrate de  $Co(II)$ , de  $Cu(II)$ , de  $Zn(II)$  et de  $Cd(II)$  ont été choisis. (On note que dans le cas de  $Ni(II)$ , la réaction ne marche pas).

#### III.2.1 Synthèses des dérivés supramoléculaires $A_{10-13}$

Afin de synthétiser ces nouveaux composés, un protocole similaire aux précédentes synthèses a été mis en place : un équivalent du dérivé  $A_1$  est dissous dans du dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ), pendant 20 minutes, à température ambiante. Ensuite on ajoute en suspension sur ce mélange deux équivalents de l'azoture de sodium  $NaN_3$  dans du méthanol. Lorsque l'ajout se fait sous irradiation UV, le milieu réactionnel passe instantanément d'une émission de lumière perçue comme étant bleue verte à l'émission d'une lumière orange. Après 20 minutes, on ajoute 0,5 équivalents de  $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  dans du méthanol. Les solutions deviennent alors instantanément non émissives sous irradiation UV pour toutes les synthèses et présentent une couleur bleue très foncée à la lumière visible pour  $M = Cu(II)$ , une couleur verte pour  $M = Co(II)$  et incolores pour  $M = Zn(II)$  et  $M = Cd(II)$ . Les mélanges réactionnels sont agités durant demi-journée à température ambiante. Ensuite ces solutions sont mises à cristalliser en présence de vapeur de pentane afin d'obtenir, après plusieurs jours, des nouveaux dérivés  $A_{10-13}$  [ $A_{10}$ ,  $M = Co(II)$ ;  $A_{11}$ ,  $M = Cu(II)$ ;  $A_{12}$ ,  $M = Zn(II)$ ;  $A_{13}$ ,  $M = Cd(II)$ ] sous forme de cristaux stables à l'air avec des rendements respectifs de 58 %, 65 %, 52 % et 48 % (Figure III-4).

Après séchage à température ambiante, les cristaux recueillis sont colorés à la lumière du visible pour  $A_{10}$ ,  $A_{11}$ ,  $A_{13}$  (respectivement verts ( $M = Co(II)$ ), bleus ( $M = Cu(II)$ ), légèrement grisâtres ( $M = Cd(II)$ ) et incolores pour  $A_{12}$  ( $M = Zn(II)$ ), et émettent une lumière perceptible par l'œil humain de couleur jaune-orange sous UV pour  $A_{12}$  et  $A_{13}$  ( $A_{10}$  et  $A_{11}$  ne sont pas émissifs). (Tableau III-1).

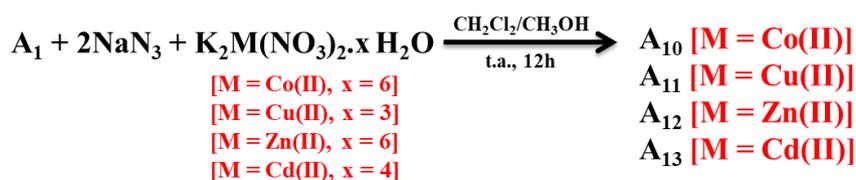


Figure III- 4. Assemblage supramoléculaire de dérivés  $A_{10-13}$  à partir de la réaction entre le dérivé  $A_1$ , le  $NaN_3$  et le  $K_2M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .

Tableau III- 1. Propriétés chromatiques des dérivés  $A_{10-13}$  en solution et à l'état solide.

Dérivés	En solution		A l'état solide		Rendement (%)
	UV (365 nm)	Visible	UV (365 nm)	Visible	
$A_{10}$	Non émissif	Verte	Non émissif	Verte	58
$A_{11}$	Non émissif	Bleue foncé	Non émissif	Noir	65
$A_{12}$	Non émissif	Incolore	Jaune	Incolore	52
$A_{13}$	Non émissif	Incolore	Orange	Gris	48

Ces dérivés sont modérément solubles dans les solvants chlorés ( $CH_2Cl_2$ ). Les ions Cu(II) et le Co(II) étant paramagnétiques, la caractérisation par RMN n'a pu être faite que sur les composés  $A_{12}$  et  $A_{13}$ , les ions Zn(II) et Cd(II) étant diamagnétiques. Les spectres de RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  ont été obtenus (voir Figures III-16, III-17, III-19 et III-20 en annexe).

Leurs spectres RMN  $^{31}P\{^1H\}$  enregistrés dans  $CD_2Cl_2$  révèlent deux larges singulets pour les complexes  $A_{12}$  et  $A_{13}$  ( $A_{12}$ ,  $\delta = -15,8$  et  $-18,3$  ppm et  $A_{13}$ ,  $\delta = -15,8$  et  $-18,2$  ppm) qui sont décalés vers les basses fréquences par rapport aux deux singulets larges observés pour  $A_1$  ( $\delta = -8,5$  et  $-10,5$  ppm). Ces signaux RMN  $^{31}P\{^1H\}$  indiquent qu'il n'y a pas de dppm libre ou de complexe  $A_1$  en solution. De plus, l'allure complexe de ces deux groupes de signaux et la zone de déplacements chimiques mesurée suggère fortement que le motif  $Cu_2(\mu_2-dppm)_2$  est conservé en solution au sein d'une structure peu fluxionnelle où les centres phosphorés sont magnétiquement non-équivalents, et partagent des constantes de couplages  $J_{P-P}$  multiples.

Cette hypothèse est confirmée par les spectres RMN  $^1H$  des cristaux dissous dans le  $CD_2Cl_2$  qui sont composés de deux larges signaux à 2,7 et 3,5 ppm représentant chacun un proton du fragment méthylène des ligands dppm. Dans la partie aromatique se trouvent une succession de sept larges signaux entre 5,99 et 7,97 ppm (intégrant au total pour environ 20 protons aromatiques), qui correspondent aux groupements phényles des ligands dppm.

Les spectres infrarouges des composés  $A_{10-13}$  ont été mesurés. Les bandes à  $1484\text{ cm}^{-1}$  et  $1433\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes présentes en dessous de  $860\text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques du fragment  $Cu_2dppm_2$  (Figure III-5) figurent également sur les spectres de tous les composés  $A_{10-13}$ .

Le fragment azido  $N_3$  présente une vibration caractéristique  $\nu(N_3)$  à  $2100\text{ cm}^{-1}$  (l'encadré dans la Figure III-4) qui se retrouve sur les spectres infrarouge des composés  $A_{10-13}$  à  $2054\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{10}$ ,  $2054\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{11}$ ,  $2068\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{12}$  et  $2057\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{13}$  suggérant la présence de ligands  $N_3^-$  au sein des nouveaux composés formés. Le fragment cyano  $CN^-$  présente une vibration  $\nu(CN)$  à  $2117\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_1$  et se retrouve pour les dérivés  $A_{10-13}$  à  $2127\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{10}$ ,  $2131\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{11}$ ,  $2131\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{12}$  et  $2128\text{ cm}^{-1}$  pour  $A_{13}$ , ce qui indique que les ligands  $CN^-$  demeurent également au sein de la structure moléculaire obtenue.

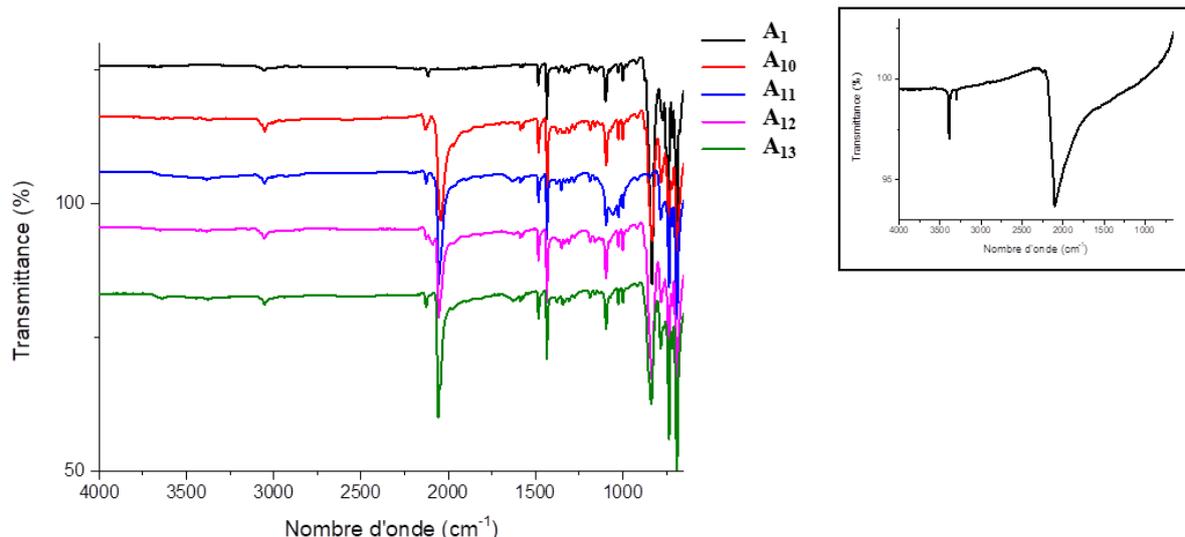


Figure III- 5. Spectres d'IR des dérivés  $A_{10-13}$  à l'état solide. L'encadré révèle les modes  $\nu(N_3)$ .

Tableau III- 2. Valeurs de vibration  $\nu_{CN}$  des composés  $A_1$  et  $A_{10-13}$

	$NaN_3$	$A_1$	$A_{10}$	$A_{11}$	$A_{12}$	$A_{13}$
$\nu(CN) / cm^{-1}$	-	2117	2127	2131	2131	2128
$\nu(N_3) / cm^{-1}$	2100	-	2054	2054	2068	2056

### III.2.2 Structure à l'état solide des assemblages supramoléculaires $A_{10-13}$

Ces cristaux ont pu être étudiés par diffraction des rayons X sur monocristaux permettant ainsi la détermination de leur structure moléculaire à l'état solide. Ces quatre composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace I-43d du système cubique. Ce sont des complexes dicationiques " $Cu_8M$ " accompagnés dans l'unité asymétrique de l'anion  $PF_6^-$  et de molécules de dichlorométhane incluses. La structure du composé  $A_{11}$  va être décrite en détail (Figure III-5).

Le composé se base sur un fragment cyclique " $Cu_8dppm_8CN_4$ " enchaînant quatre dimères de  $Cu_2dppm_2$  avec quatre ligands ditopiques  $\mu_2 CN^-$ . Au centre de ce cycle, un fragment  $Cu(II)(N_3)_4$  est observé. Le centre métallique  $Cu(II)$  présente une géométrie tétraédrique distordue très aplatie. Les ligands  $N_3^-$  sont  $\mu_3$  tritopiques: ils sont terminaux sur l'atome métallique central et pontant  $\mu_2$  sur un même fragment de  $Cu_2dppm_2$ . On peut noter également qu'au sein des dimères  $Cu_2dppm_2$ , la distance intermétallique  $Cu(I)-Cu(I)$  est (3,356 Å pour  $A_{11}$ , 3,320 Å pour  $A_{10}$ , 3,314 Å pour  $A_{12}$  et 3,357 pour  $A_{13}$ ) significativement augmentée par rapport à celle mesurée dans le précurseur  $A_1$ . En effet, dans ces nouveaux dérivés  $A_{10-13}$ , les atomes de  $Cu(I)$  des fragments  $Cu_2dppm_2$  sont désormais tétracoordinés tétraédriques distordus alors qu'ils sont trigonaux plan distordus dans  $A_1$ . Dans ces composés, cette distance  $Cu-Cu$  est donc trop importante pour que des interactions métallophiles soient observées.

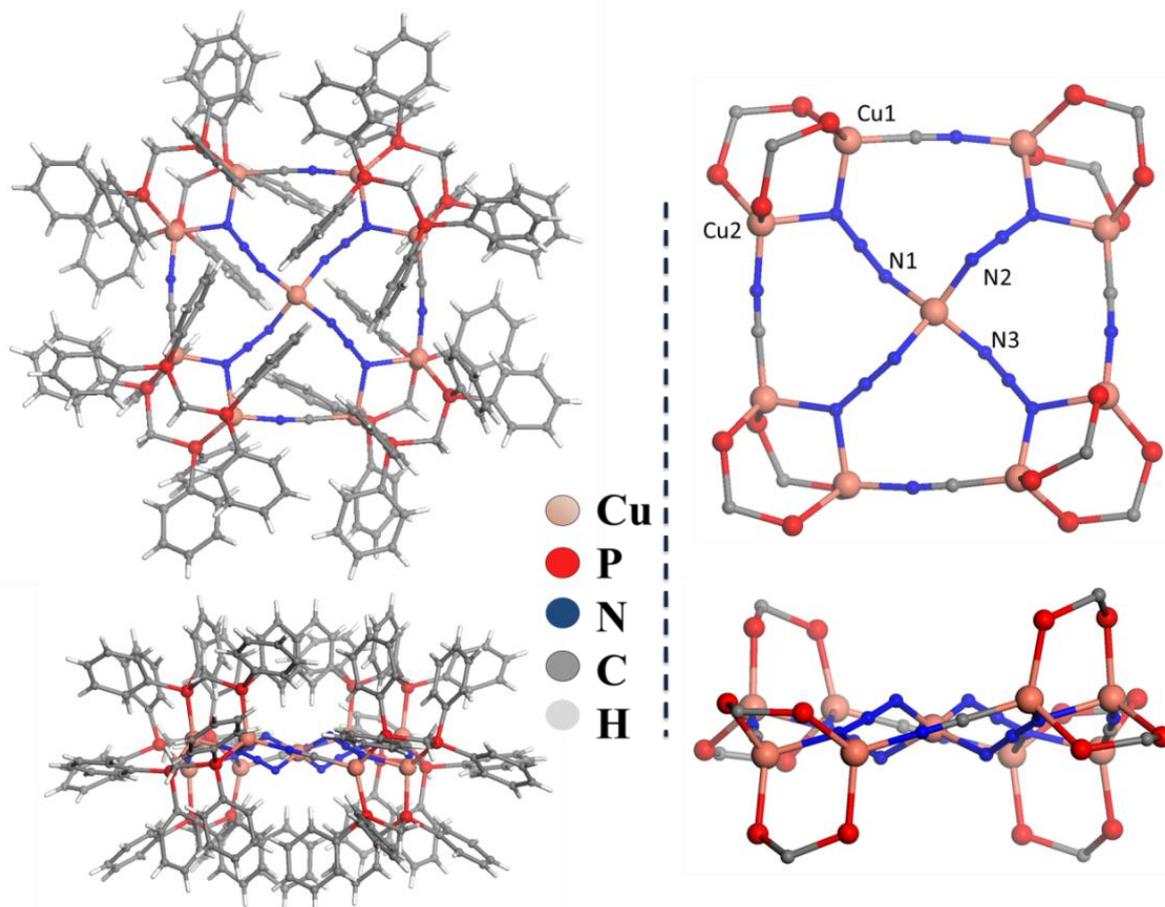


Figure III- 6. Vues de la structure déterminée par diffraction des rayons X du dérivé  $A_{11}$ .

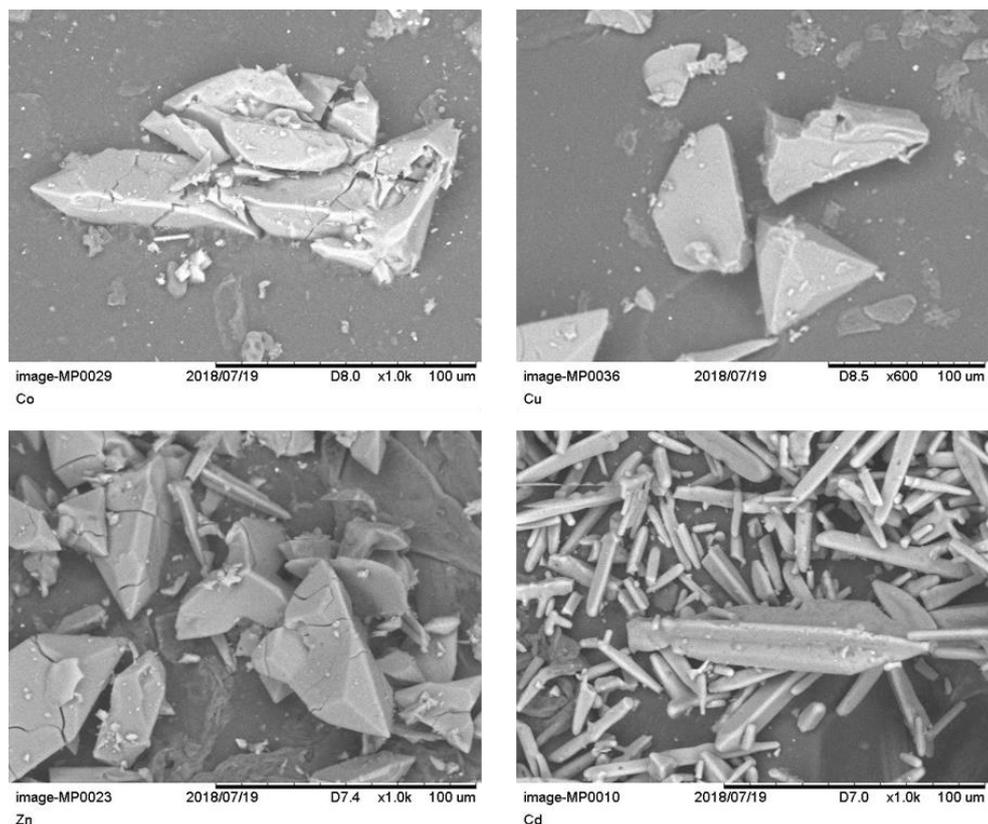
Dans le Tableau III-3, Cu(1) et Cu(2) font référence aux centres Cu(I) d'un même dimère  $Cu_2dppm_2$  et les N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> et N<sub>3</sub> aux azotes voisins du métal central.

Tableau III- 3. Sélection de distances interatomiques et d'angles dans les composés  $A_{10-13}$ .

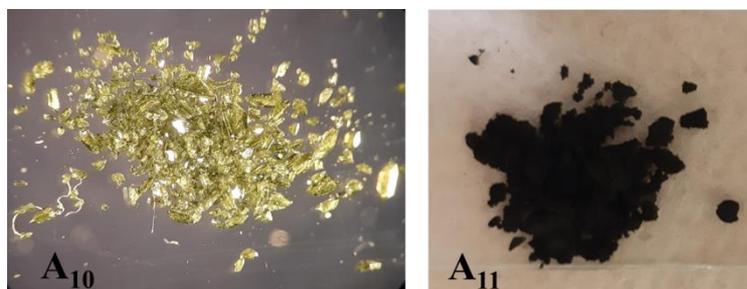
	$A_{10}$	$A_{11}$	$A_{12}$	$A_{13}$
Cu(1)-Cu(2) (Å)	3,320 (2)	3,356(1)	3,314 (8)	3,357 (6)
Cu(1)-CN (Å)	1,919 (8)	1,961(8)	1,956 (4)	2,523
Cu(2)-NC (Å)	1,98 (1)	1,946(8)	1,938 (4)	2,540
M-Cu(1) (Å)	5,426	5,402	5,378	5,473
M-N(1) (Å)	1,993	1,929	1,999	2,175
N(1)-M-N(2) (°)	103,000	99,200	103,800	103,58
N(2)-M-N(3) (°)	123,400	133,000	121,500	122,04

### III.2.3 Récupération des cristaux par précipitation

La cristallisation sous vapeurs de pentane est efficace mais demande parfois plusieurs semaines selon les concentrations. On a donc tenté de provoquer plus rapidement le passage des cristaux à l'état solide en diminuant la solubilité du milieu réactionnel. Pour cela, nous avons ajouté à la solution (après l'agitation d'une demi-journée) du pentane. Cette méthode est très directe, très efficace et s'est montrée concluante pour les quatre composés  $A_{10-13}$ . Nous avons pu récupérer des précipités polycristallins (Figure III-7 et Figure III-8) avec un très bon rendement (88 % pour  $A_{10}$ , 90 % pour  $A_{11}$ , 91 % pour  $A_{12}$  et 88 % pour  $A_{13}$ ).



**Figure III- 7.** Vues des poudres polycristallines obtenues par précipitation pour les complexes  $A_{10-13}$  réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB).



**Figure III- 8.** Photos des poudres polycristallines  $A_{10}$  et  $A_{11}$  à la lumière du visible.

Pour vérifier qu'il s'agissait bien du même composé qu'obtenu par diffusion lente de vapeurs de pentane, nous avons analysé les cristaux par spectroscopie IR (Figure III-9) et par diffraction des rayons X sur poudre (Figure III-10). Dans les deux cas les échantillons correspondent à ceux obtenus par cristallisation sous vapeur de pentane prouvant ainsi que la phase qui cristallise par précipitation correspond exclusivement à l'espèce qui est caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristaux.

Le profil du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons polycristallins obtenus par précipitation correspond très fortement à celui qui a pu être simulé à partir de la structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X pour ces composés isostructuraux. Cela permet d'affirmer que la seule phase cristalline qui est ainsi récupérée correspond bien aux composés à identifiés par des mesures de diffraction des rayons X sur monocristaux.

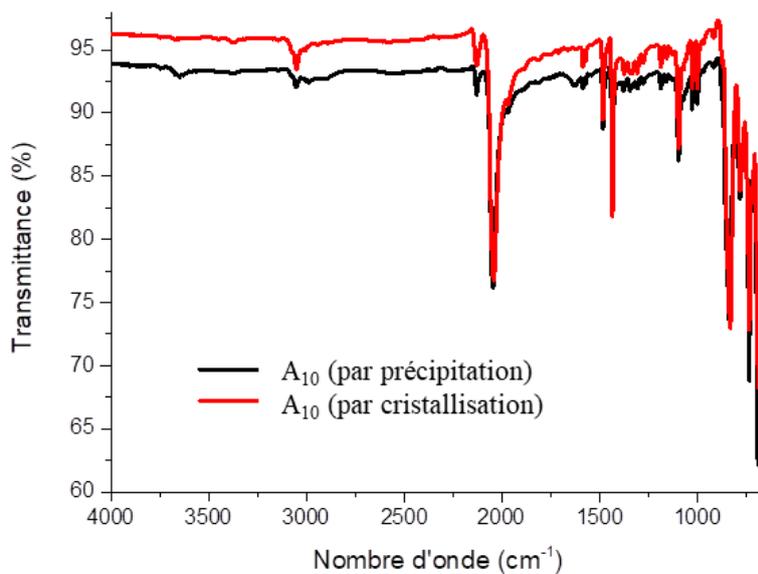


Figure III- 9. Spectres infrarouges du composé  $A_{10}$  en forme cristallisé et précipité.

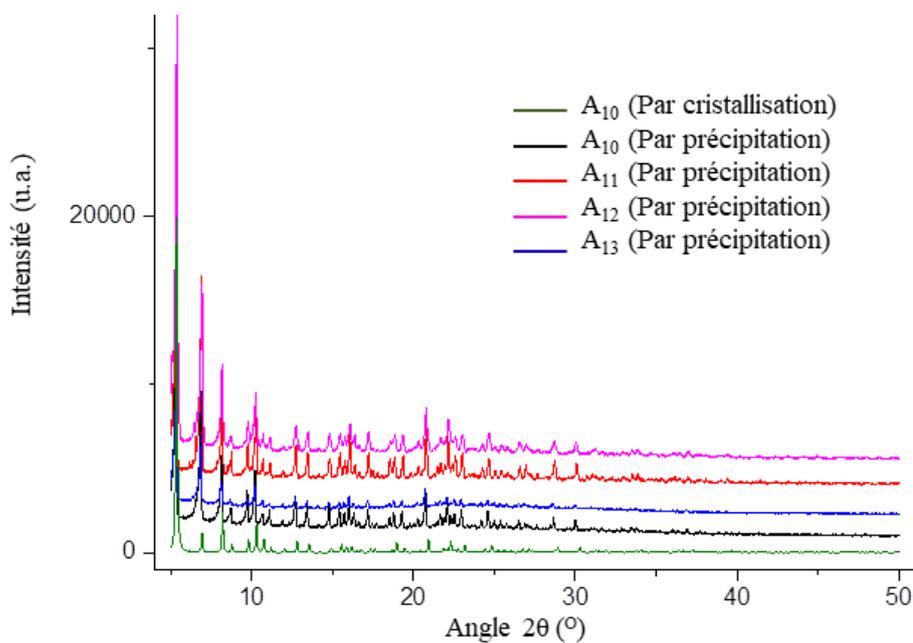


Figure III- 10. Spectres obtenus par diffraction des rayons X sur poudre des composés  $A_{10-13}$  (la courbe verte est simulée à partir de la structure obtenue sur monocristaux).

### III.2.4 Propriétés photophysiques des assemblages supramoléculaires $A_{10-13}$

#### III.2.4.a Propriétés optiques des assemblages supramoléculaires $A_{10-13}$

Les propriétés optiques de ces composés ont été étudiées à l'état solide. Les spectres d'absorption UV-visible réalisés à température ambiante à l'état solide pour ces composés figurent dans la Figure III-9.

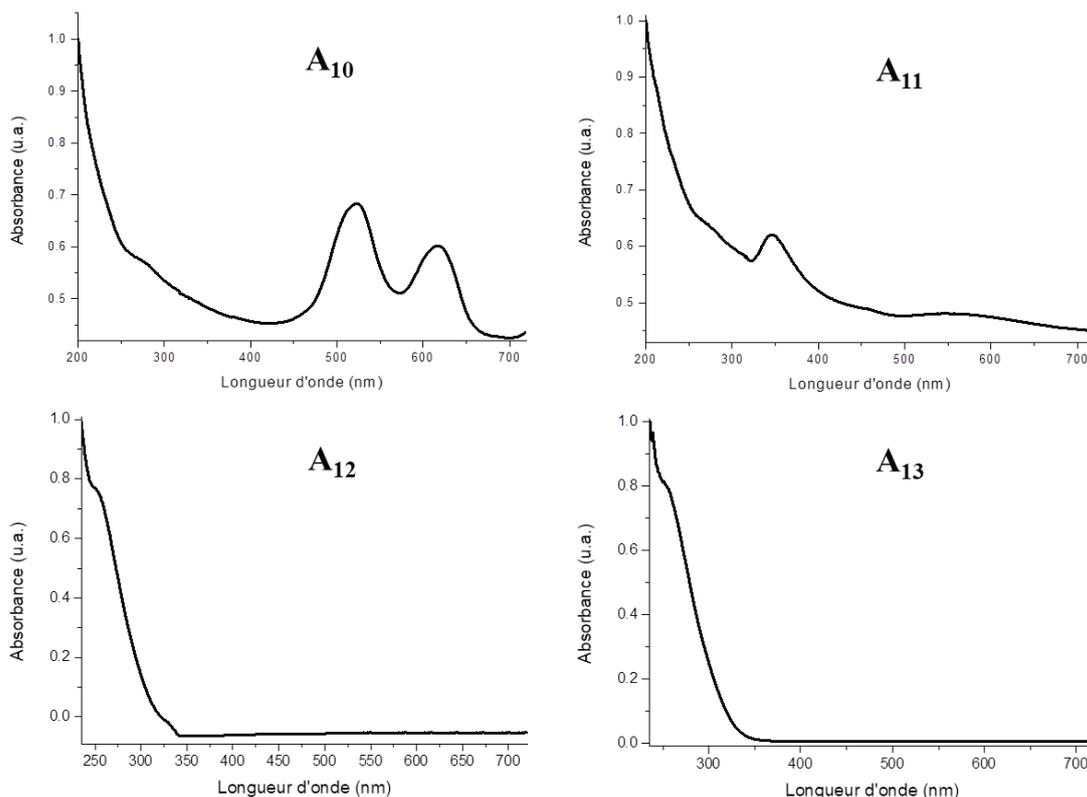


Figure III- 11. Spectres d'absorptions normalisés à l'état solide des dérivés  $A_{10-13}$  à température ambiante.

Les composés basés sur les ions Co(II) et Cu(II) absorbent d'une manière importante dans le spectre visible suggérant que des transferts de charge originaux qui se réalisent, tels qu'un transfert de charge éventuellement photo-induite entre le centre M(II) ( $M = Co$  et  $M = Cu$ ) et les ions Cu(I) périphériques. Cela nuit aux propriétés photophysiques, car ces composés colorés ne sont pas luminescence sous irradiation de lampe UV. Par contre les composés peu colorés dans le visible des ions Zn(II) et Cd(II), qui sont des centres métalliques saturés  $d^{10}$ , présentent des propriétés photophysiques d'émission de la lumière. Cela supporte l'hypothèse de transfert de charge photo-induite entre Cu(I) périphérique et les centre de Co(II) et de Cu(II).

Les mesures UV-visible de ces composés montrent de plus des larges bandes dans l'UV présentant des seuil d'absorption  $\lambda_{onset}$  à 295 nm, 296 nm , 316 nm et 323 nm respectivement pour les dérivés  $A_{10}$ ,  $A_{11}$ ,  $A_{12}$  et  $A_{13}$  (Figure III-11), correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  associées aux fragments phényles des ligands dppm.

### III.2.4.b Propriétés d'émission des assemblages supramoléculaires $A_{12}$ et $A_{13}$

Les mesures photophysiques ont ainsi pu être réalisées pour les composés  $A_{12}$  et  $A_{13}$ . A température ambiante, sous irradiation UV, le complexe  $A_{12}$  à l'état solide est un émetteur jaune. Quand ce dernier est refroidi dans de l'azote liquide, il semble devenir plutôt émissif dans l'orange à la même longueur d'onde d'excitation. Lorsque que ce dérivé  $A_{12}$  se trouve de nouveau à température ambiante, il retrouve progressivement son émission dans le jaune ; ce qui indique qu'il pourrait posséder des propriétés de thermochromisme en luminescence.

Des études de la variation du spectre d'émission en fonction de la température ont été réalisées. Ces spectres d'émission ont été enregistrés en augmentant la température entre 80 K et 300 K (Figure III-12).

Le spectre d'émission à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire  $A_{12}$  à 300 K représente une bande de faible intensité centrée à  $\lambda_{em} = 520$  nm pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 340$  nm. Son rendement quantique  $\phi$  à température ambiante à l'état solide n'a pas été mesuré vu la faible intensité du signal. Son spectre d'émission à l'état solide à 80 K garde quasiment le même maximum (avec  $\lambda_{em} = 520$  nm pour  $\lambda_{ex} = 340$  nm), avec une bande plus intense qu'à température ambiante.

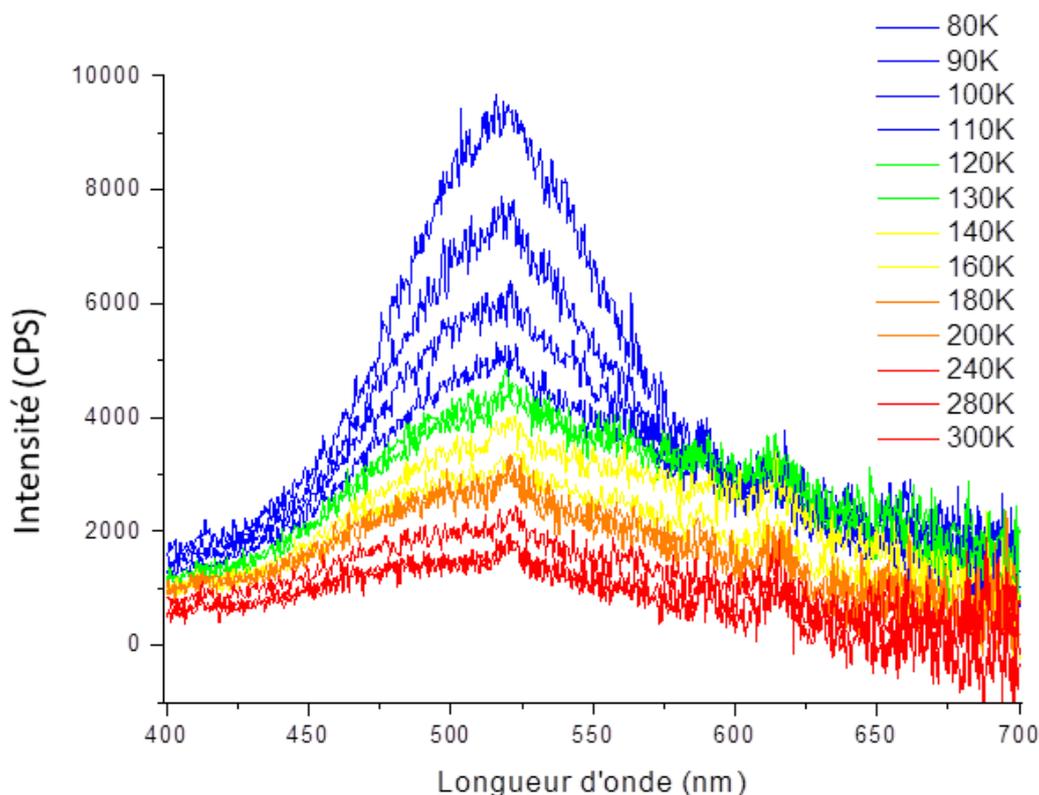


Figure III- 12. Spectres d'émission à l'état solide du complexe  $A_{12}$  à différentes températures entre 300 K et 80 K ( $\lambda_{ex} = 330$  nm).

Pour le dérivé  $A_{13}$ , à température ambiante, sous irradiation UV, ce dérivé semble très faiblement émissif dans le jaune. Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, à la même longueur d'onde d'excitation, il devient beaucoup plus émissif et émet une lumière perçue par

l'œil comme étant de couleur orange. Lorsque l'échantillon est réchauffé à température ambiante, il redevient de moins en moins émissif et retrouve sa très faible émission jaune.

Des études de la variation du spectre d'émission en fonction de la température ont été réalisées. Ces spectres d'émission ont été enregistrés en augmentant la température entre 80 K et 300 K (Figure III-13).

Le spectre d'émission à l'état solide de ce dérivé à 300 K représente une bande centrée à  $\lambda_{em} = 490$  nm pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 340$  nm. Son rendement quantique  $\phi$  à température ambiante à l'état solide est de 2 %. Son spectre d'émission à l'état solide à 72 K présente un maximum d'émission  $\lambda_{em} = 505$  nm pour  $\lambda_{ex} = 340$  nm, avec une bande nettement plus intense qu'à température ambiante.

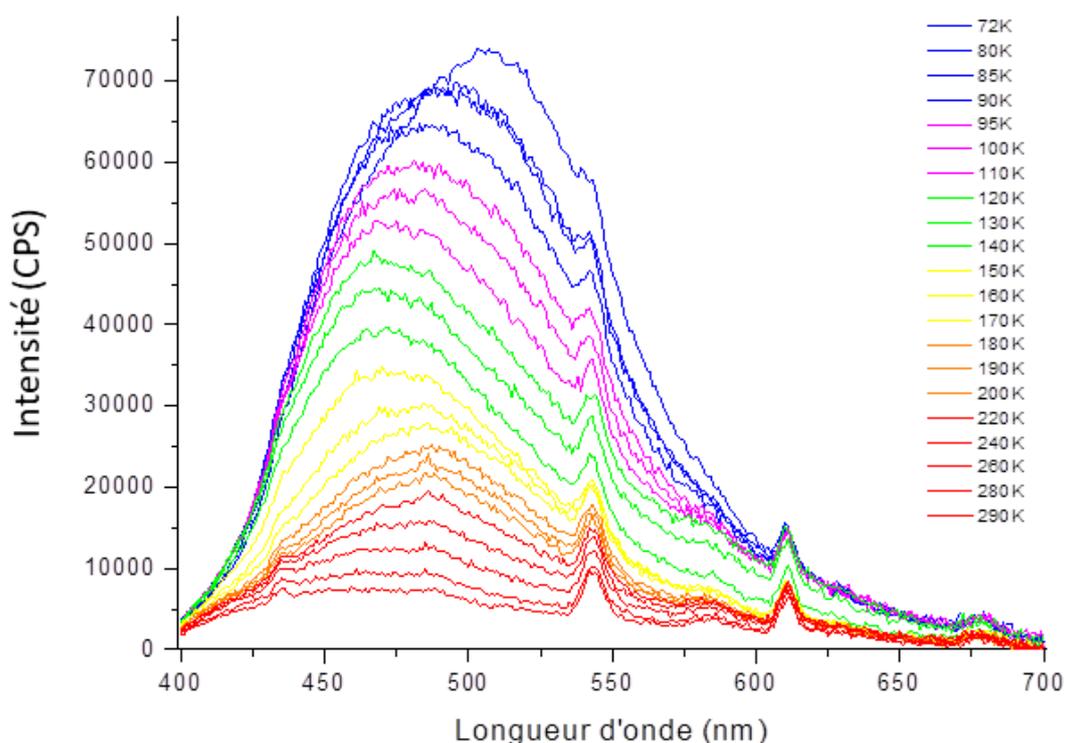


Figure III- 13. Spectres d'émission à l'état solide du complexe  $A_{13}$  à différentes températures entre 300 K et 80 K ( $\lambda_{ex} = 330$  nm).

Ainsi, ces composés  $A_{12}$  et  $A_{13}$  demeurent émissifs même si le fragment  $N_3$  est présumé présenter des modes désexcitations vibrationnels très efficaces, comme le témoigne l'intensité de la bande  $\nu(N_3)$  observée dans les spectres IR.

Du fait de la faible intensité mesurée dans les spectres d'émission pour  $A_{12}$  et  $A_{13}$ , des études photophysiques plus poussées n'ont pas été réalisées.

### **III.3 Conclusion**

Les résultats obtenus prouvent que le composé **A<sub>1</sub>** est un précurseur très intéressant dans la mesure où il permet de synthétiser des assemblages cycliques identiques à partir de différents métaux grâce à une synthèse facile à mettre en œuvre et dont le suivi peut se faire grâce à une lampe UV. De plus, tous les composés obtenus sont stables à sec à température ambiante et possèdent des propriétés optiques très différentes selon le métal central. Les composés à partir de cuivre, de zinc, de cobalt et de cadmium ont été décrits en détail ici mais la synthèse va être étudiée à partir d'autres métaux de transition et potentiellement donner d'autres composés luminescents.

**Référence**

- (1) Evariste, S.; Khalil, A. M.; Moussa, M. E.; Chan, A. K.-W.; Hong, E. Y.-H.; Wong, H.-L.; Le Guennic, B.; Calvez, G.; Costuas, K.; Yam, V. W.-W.; et al. Adaptive Coordination-Driven Supramolecular Syntheses toward New Polymetallic Cu(I) Luminescent Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (39), 12521–12526. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06901>.
- (2) C. Stamatatos, T.; Rentschler, E. Organic Chelate-Free and Azido-Rich Metal Clusters and Coordination Polymers from the Use of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>: A New Synthetic Route to Complexes with Beautiful Structures and Diverse Magnetic Properties. *Chemical Communications* **2019**, *55* (1), 11–26. <https://doi.org/10.1039/C8CC08854C>.



## **Experimental part of the Chapter III**



All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Commercially available reagents ( $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\cdot\text{PF}_6$ , KCN, dppm,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were obtained from Sigma-Aldrich.

### 1. Synthesis of derivative A<sub>10</sub> :

To a dichloromethane solution (15 ml) of the derivative **A<sub>1</sub>** (0,05 g, 0.024 mmol) was added an excess of methanol suspension (4 ml) of sodium azide (0.0046 g, 0.07 mmol). Then added to a acetone suspension (4 ml) of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0034 g, 0.011 mmol). This reaction mixture was stirred 1 hours at room temperature, then the crystallization is done by precipitation via addition of 20 ml of pentane, affording the derivative **A<sub>10</sub>** (0.036 g, 0.011 mmol, 73% yield) as an air-stable green crystalline powder.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 690 (vs), 735 (vs), 784 (s), 838 (vs), 999 (vw), 1027 (vw), 1095 (s), 1187 (vw), 1435 (s), 1483 (m), 1585 (vw), 1625 (vw), 2046 ( $\nu_{\text{N}_3}$ , vs), 2131 ( $\nu_{\text{CN}}$ , w), 3053 (vw).

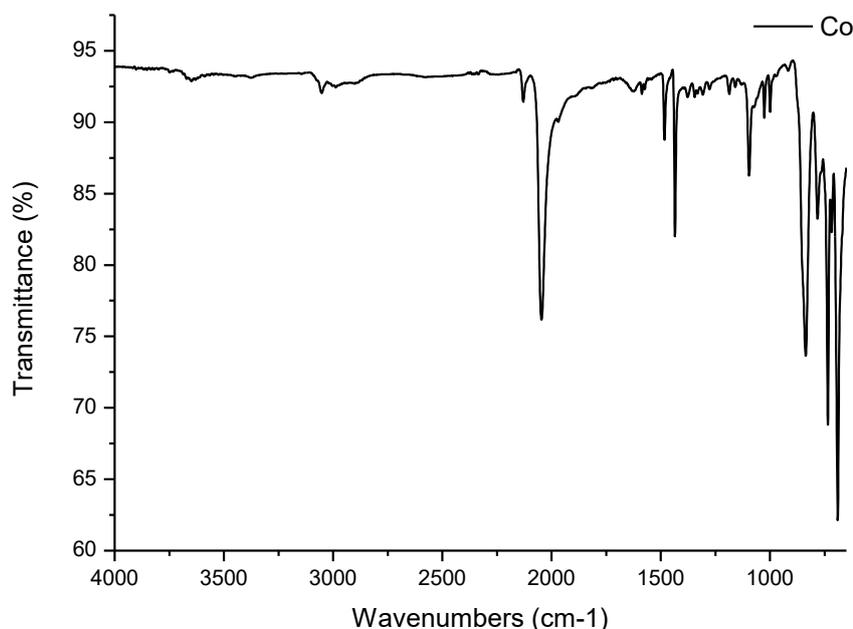


Figure III- 14: IR spectrum of **A<sub>10</sub>** in the solid state.

### 2. Synthesis of derivative A<sub>11</sub> :

To a dichloromethane solution (15 ml) of the derivative **A<sub>1</sub>** (0,05 g, 0.024 mmol) was added an excess of methanol suspension (4 ml) of sodium azide (0.0046 g, 0.07 mmol). Then added to a acetone suspension (4 ml) of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.0028 g, 0.011 mmol). This reaction mixture was stirred 1 hours at room temperature, then the crystallization is done by precipitation was added about 20 ml of pentane, affording after precipitation the derivative **A<sub>12</sub>** (0.027 g, 0.011 mmol, 55 % yield) as an air-stable dark blue crystalline powder.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 690 (vs), 735 (vs), 783 (s), 837 (s), 999 (w), 1026 (w), 1096 (m), 1188 (vw), 1351 (w), 1435 (vs), 1483 (m), 1586 (vw), 1625 (vw), 2054 ( $\nu_{\text{N}_3}$ , vs), 2126 ( $\nu_{\text{CN}}$ , w), 3053 (vw).

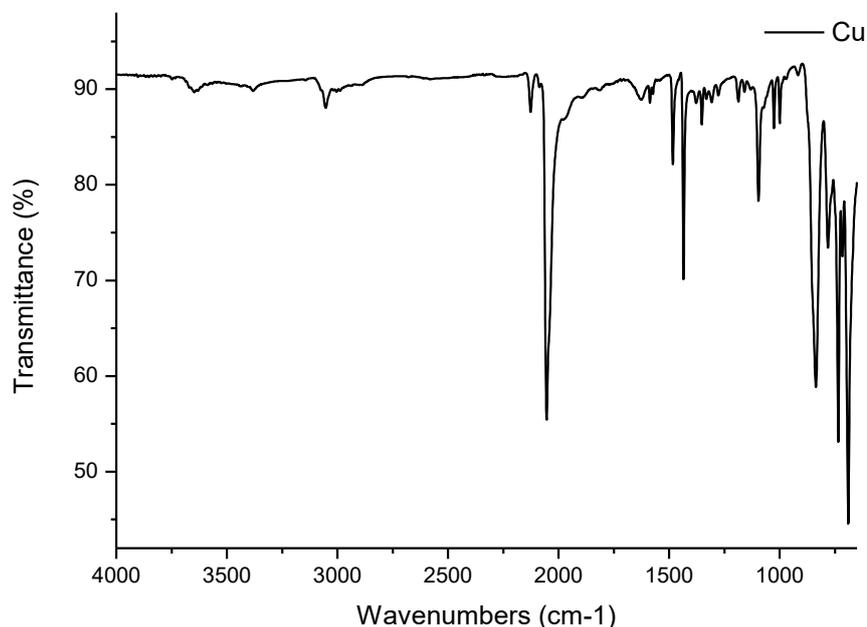


Figure III- 15: IR spectrum of  $A_{11}$  in the solid state.

### 3. Synthesis of derivative $A_{12}$ :

To a dichloromethane solution (20 ml) of the derivative  $A_1$  (0,1 g, 0.047 mmol) was added an excess of methanol suspension (5 ml) of sodium azide (0.009 g, 0.14 mmol). Then added to a acetone suspension (5 ml) of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.006 g, 0.023 mmol). This reaction mixture was stirred 1 hours at room temperature, then the crystallization is done by precipitation via addition of 30 ml of pentane, affording the derivative  $A_{12}$  (0.09 g, 0.023 mmol, 91% yield) as an air-stable colorless crystalline powder.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm):  $\delta$  = 2.64 (broad s, 8H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 3.45 (broad s, 8H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 5.99 (broad s, 15H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.61 (broad s, 8H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.72 (broad s, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.94 (broad s, 25H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.19 (broad m, 64H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.46 (broad s, 17H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.95 (broad s, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -15.74 (broad s, Pdppm), -18.26 (broad s, Pdppm), -144.46 (Sept,  $\text{PF}_6^-$ ).

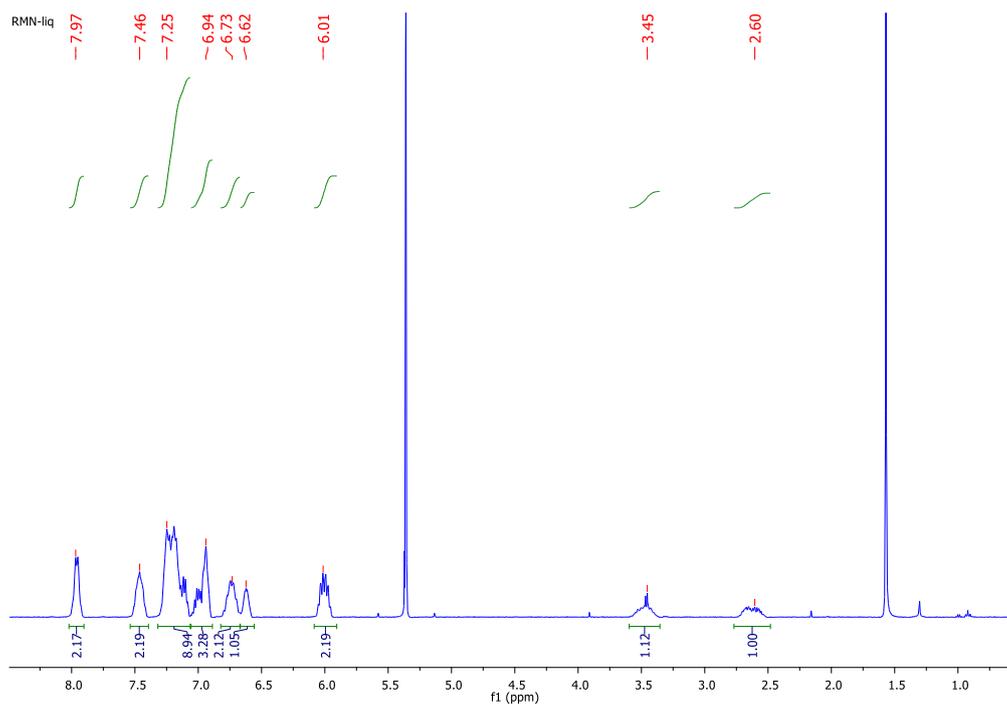


Figure III- 16:  $^1\text{H}$  spectrum of  $A_{12}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 400 MHz.

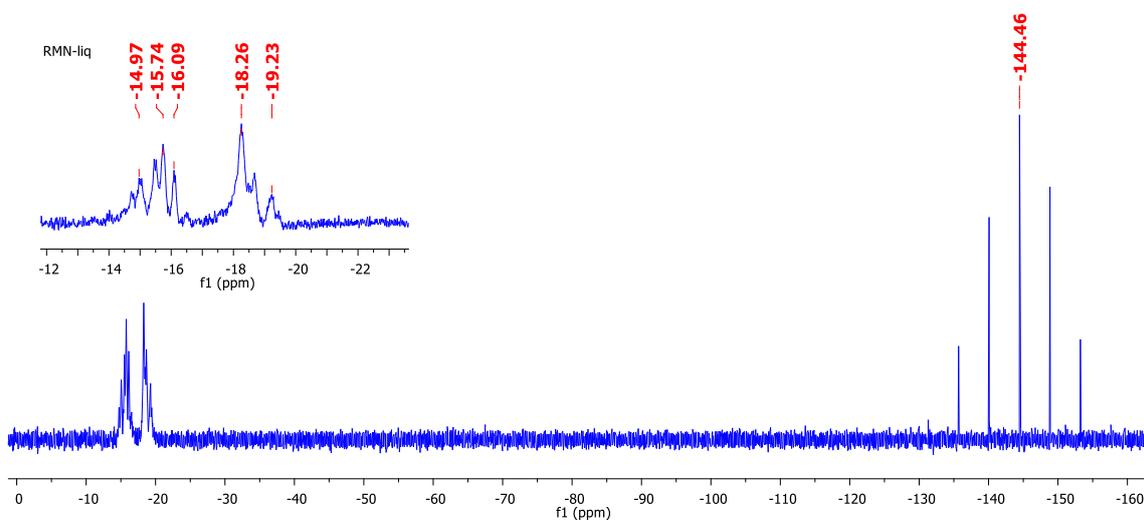


Figure III- 17:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectrum of  $A_{12}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 162 MHz.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 689 (vs), 734 (vs), 782 (s), 835 (vs), 1000 (vw), 1026 (vw), 1096 (s), 1187 (vw), 1349 (vw), 1435 (s), 1483 (m), 1585 (vw), 2068 ( $\nu_{\text{N}_3}$ , vs), 2131 ( $\nu_{\text{CN}}$ , w), 3053 (vw).

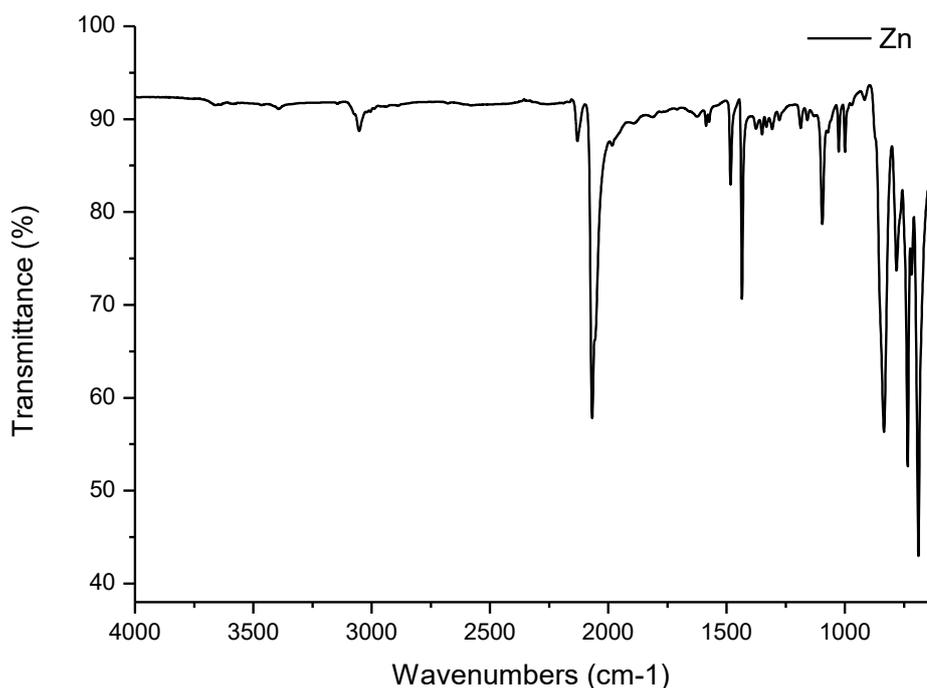


Figure III- 18 : IR spectrum of  $A_{12}$  in the solid state.

#### 4. Synthesis of derivative $A_{13}$ :

To a dichloromethane solution (20 ml) of the derivative  $A_1$  (0,1 g, 0.047 mmol) was added an excess of methanol suspension (5 ml) of sodium azide (0.009 g, 0.14 mmol). Then added to a acetone suspension (5 ml) of  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (0.007 g, 0.024 mmol). This reaction mixture was stirred 1 hours at room temperature, then the crystallization is done by precipitation via addition of 30 ml of pentane, affording the derivative  $A_{13}$  (0.088 g, 0.02 mmol, 88% yield) as an air-stable colorless crystalline powder.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , ppm):  $\delta$  = 2.64 (broad s, 8H,  $PCH_2P$ ), 3.48 (broad s, 8H,  $PCH_2P$ ), 6.04 (broad s, 13H,  $H_{arom}$ ), 6.63 (broad s, 7H,  $H_{arom}$ ), 6.79 (broad s, 16H,  $H_{arom}$ ), 6.94 (broad s, 18H,  $H_{arom}$ ), 7.18 (broad m, 73H,  $H_{arom}$ ), 7.45 (broad s, 19H,  $H_{arom}$ ), 7.94 (broad s, 14H,  $H_{arom}$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -15.78 (broad s, Pdppm), -18.25 (broad s, Pdppm), -144.20 (Sept,  $PF_6^-$ ).

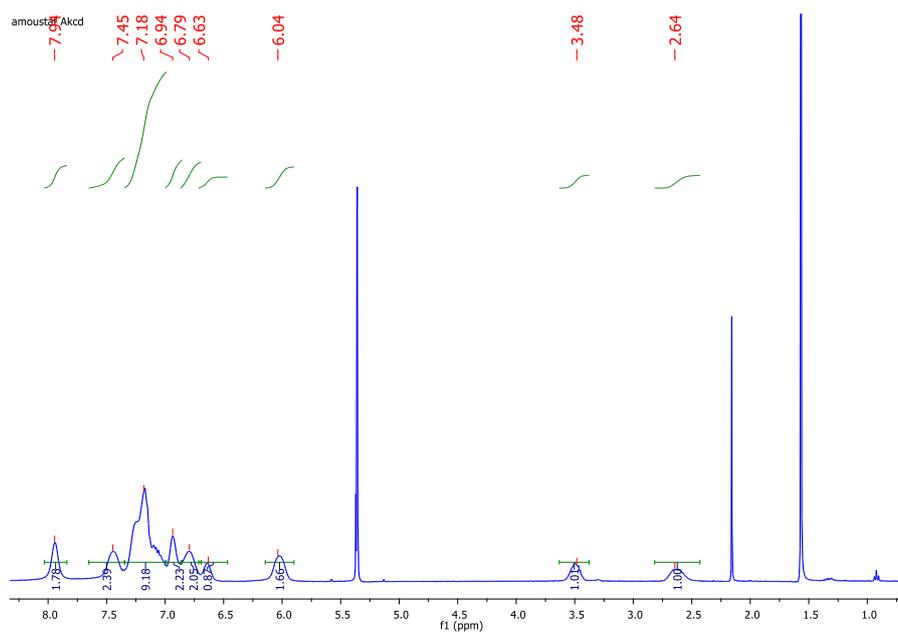


Figure III- 19 :  $^1\text{H}$  spectrum of 1 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 400 MHz.

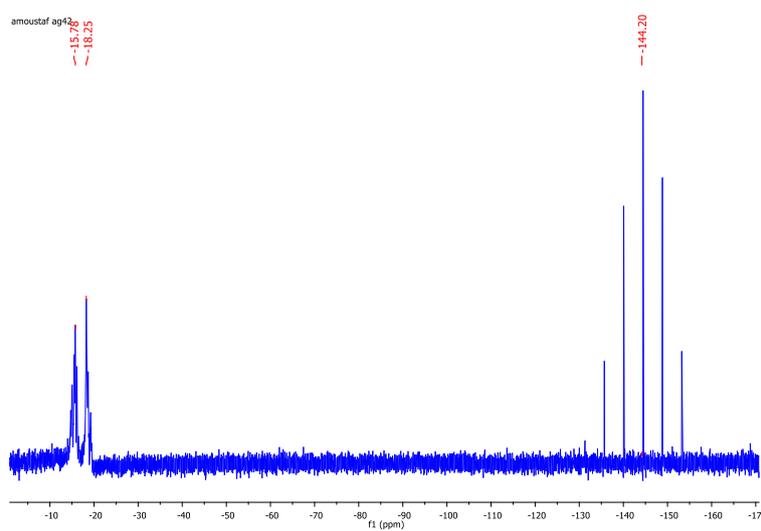
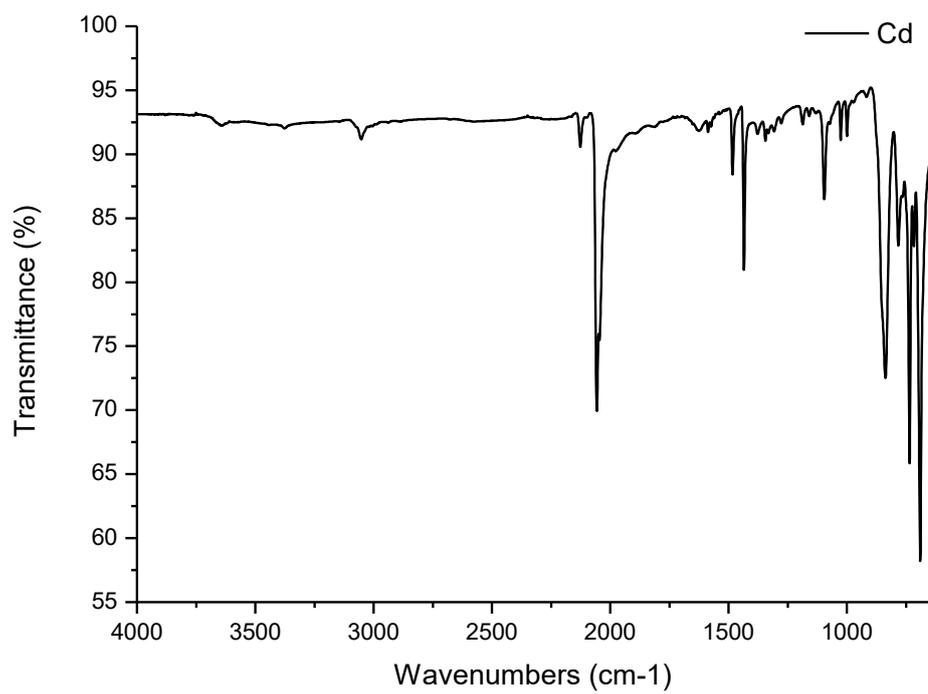


Figure III- 20:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectrum of 1 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 162 MHz.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 691 (vs), 735 (vs), 785 (s), 834 (s), 999 (w), 1026 (w), 1095 (m), 1190 (vw), 1346 (vw), 1435 (s), 1483 (m), 1588 (vw), 1629 (vw), 2057 ( $\nu_{\text{N}_3}$ , vs), 2128 ( $\nu_{\text{CN}}$ , w), 3051 (vw).



**Figure III- 21:** IR spectrum of **1** in the solid state.

**Tableau III- 4 :** Crystal data and structure refinement at 150 K for derivatives  $A_{10}$ ,  $A_{11}$ ,  $A_{12}$  and  $A_{13}$  after the 'squeeze' treatment.

	$A_{11}$	$A_{10}$	$A_{12}$	$A_{13}$
Molecular formula	$C_{204}H_{176}C_{10}N_{16}Cu_8F_{20}P_{20}$	$C_{204}H_{176}C_{10}N_{16}Cu_8F_{20}P_{20}Co$	$C_{204}H_{176}C_{10}N_{16}Cu_8F_{20}P_{20}Zn$	$C_{204}H_{176}C_{10}N_{16}Cu_8F_{20}P_{20}Cd$
Molecular weight	4308,87	3914,38	4432,7	4451,08
$a$ (Å)	40,354 (4)	40,209 (4)	40,219 (4)	40,445 (3)
$b$ (Å)	40,354 (4)	40,209 (4)	40,219 (4)	40,445 (3)
$c$ (Å)	40,354 (4)	40,209 (4)	40,219 (4)	40,445 (3)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	90	90
$\gamma$ (°)	90	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	65712 (7)	65010 (5)	65056 (6)	66161 (5)
$Z$	4	4	4	4
$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,307	1,200	1,358	1,341
Crystal system	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
Space group	I-4 3 d	I-4 3 d	I-4 3 d	I-4 3 d
Temperature (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- $K\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0,71073
Crystal size (mm)	0.2 * 0.15 * 0.12	0.25* 0.2 * 0.18	0.25* 0.02 * 0.18	0.3* 0.2 * 0.15
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,065	1,011	1,094	1,058
$F(000)$	26388	24132	27096	27144
$\theta$ limit (°)	2.26 – 27,47	2,27 – 22,12	2,26 – 27.49	2,25 – 27,49
Index ranges $hkl$	$-46 \leq h \leq 52,$ $-52 \leq k \leq 52,$ $-51 \leq l \leq 52$	$-42 \leq h \leq 42,$ $-40 \leq k \leq 42,$ $-42 \leq l \leq 42$	$-52 \leq h \leq 52,$ $-52 \leq k \leq 50,$ $-52 \leq l \leq 52$	$-52 \leq h \leq 52,$ $-50 \leq k \leq 52,$ $-52 \leq l \leq 52$
Reflections collected	296831	151523	359799	288903
Independant reflections	12555	16769	12469	12679
Reflections [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	9614	6088	10235	11655
Data/restraints/parameters	12555 / 0 / 598	6789 / 0 / 469	12469 / 0 / 630	12679 / 0 / 621
Goodness-of-fit on $F^2$	1.024	1,095	1,108	1,079
Final $R$ indices	$R1 = 0.0912$	$R1 = 0.0825$	$R1 = 0.0693$	$R1 = 0.0602$
[ $I > 2\sigma(I)$ ]	$wR2 = 0.2438$	$wR2 = 0.2199$	$wR2 = 0.1840$	$wR2 = 0.1454$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.1254$ $wR2 = 0.2864$	$R1 = 0.0879$ $wR2 = 0.2292$	$R1 = 0.0933$ $wR2 = 0.2215$	$R1 = 0.0655$ $wR2 = 0.1499$
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	2,800 and -1,092	1,448 and -0,560	1,144 and -1,108	0.649 and -0,612



# **CHAPITRE IV**



## IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés de voir comment était possible de faire réagir le précurseur **A<sub>1</sub>** avec des ligands connecteur organique à terminaison pyridine et de voir dans quelle mesure la réactivité du précurseur **A<sub>1</sub>** avec ces ligands peut mener à l'obtention de nouveaux polymères de coordination luminescents.

Par définition, un polymère de coordination est l'assemblage d'un centre métallique (cation) avec un ligand organique, présentant des groupement coordinants riches en électrons, pour former une charpente organique inorganique de dimension 1, 2 ou 3 suivant la géométrie du ligand utilisé et sa façon de réagir avec le cation métallique.

Le groupement pyridine peut se coordonner à tous les métaux de transition connus dans le tableau périodique selon les liaisons présentées dans la Figure IV-1.<sup>1</sup>

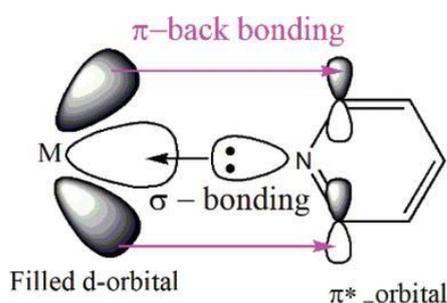


Figure IV- 1. Liaisons de coordination des ligands pyridine.

Dans ce chapitre nous décrivons l'obtention de nouveaux polymères à partir de synthèses en une étape et dans des conditions ambiantes de pression et de température. Il est alors possible d'obtenir une gamme importante de composés luminescents dont les spectres d'émissions sous excitation UV sont très différents du spectre d'émission du précurseur **A<sub>1</sub>**.

## IV.2 Nouveaux polymères de coordination luminescents ( $C_n$ ) basés sur le précurseur $A_1$ et des ligands polytopiques à terminaison pyridine ( $D_n$ )

La réaction du précurseur  $A_1$  a ainsi été étudiée avec les ligands polytopiques  $D_n$  à terminaisons 4-pyridine et 3-pyridine (Figure IV-3) et a permis d'isoler les nouveaux composés  $C_n$  en une étape de synthèse (Figure IV-2). Ils présentent tous une architecture moléculaire similaire de polymère de coordination unidimensionnel et des propriétés variées de luminescence à l'état solide sous excitation UV.

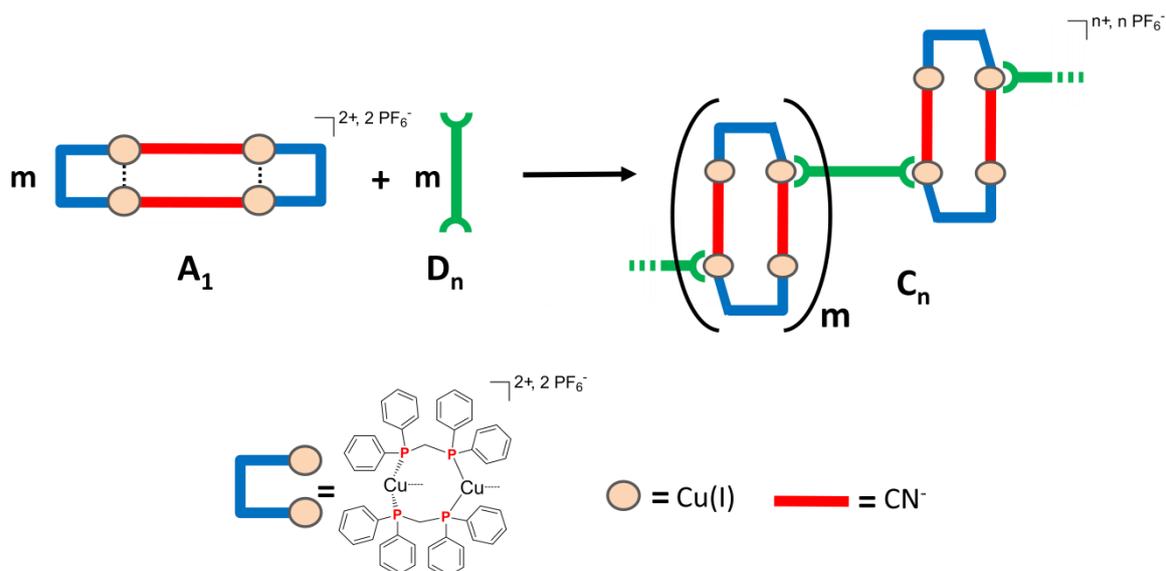


Figure IV- 2. Schéma de la réaction de la synthèse des polymères de coordination unidimensionnels  $C_n$ .

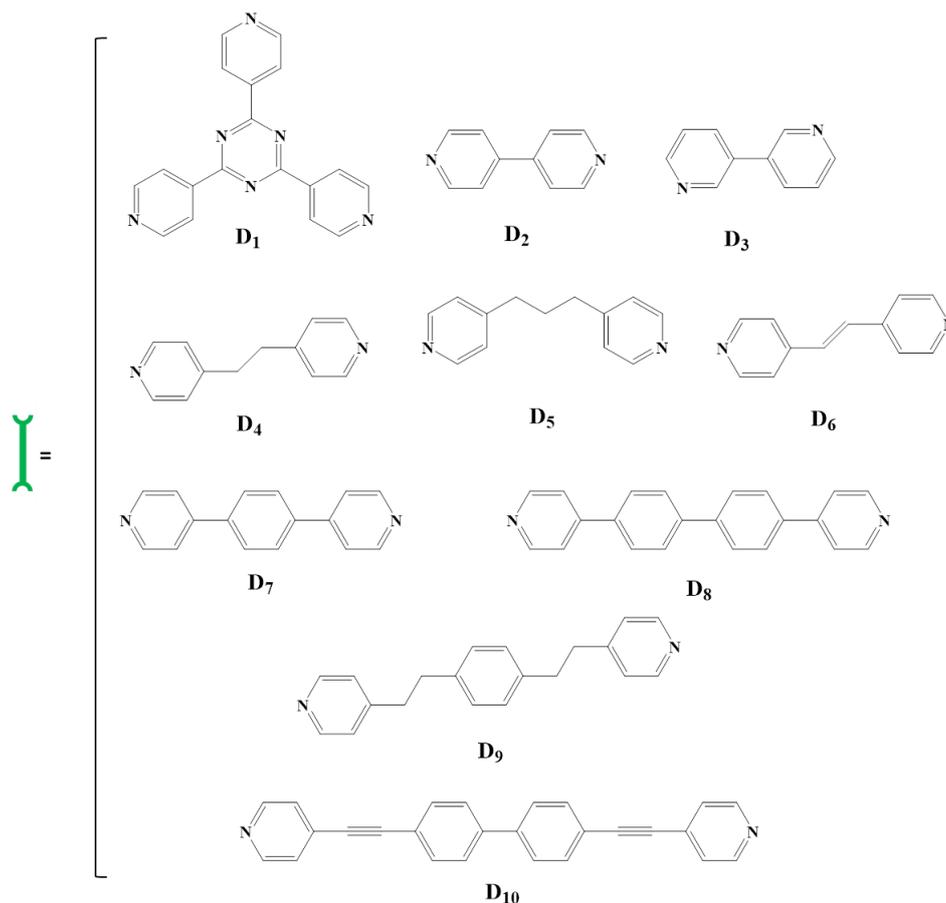


Figure IV- 3. Structure des ligands utilisés.

#### IV.2.1 Synthèse des composés $C_n$ :

Les procédures de synthèse réalisées suivent le même mode opératoire systématiquement. La préparation du composé  $C_1$  est tout d'abord décrite en détail :

##### Synthèse du composé $C_1$ :

Pour obtenir le polymère  $C_1$ , un équivalent de  $A_1$  est ajouté à un équivalent de 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (ligand  $D_1$ ), le tout en solution dans le dichlorométhane à température ambiante. Le précurseur  $A_1$ , peu soluble dans ce solvant est d'abord mis sous agitation seul pendant environ 30 minutes avant que le ligand  $D_1$  dissout dans le dichlorométhane également ne soit ajouté à la solution. L'agitation est arrêtée et la réaction est alors laissée reposer à température ambiante. Après 48 heures, des cristaux du polymère  $C_1$  sont apparus et peuvent être collectés par filtration et séchés. Le polymère  $C_1$  est alors recueilli sous la forme d'une poudre polycristalline de couleur jaune avec un rendement de 78%.

##### Synthèse des autres polymères :

L'obtention des autres composés se déroule de la même manière que décrite précédemment pour le polymère  $C_1$  permettant de les recueillir sous forme de poudre polycristallines jaunes ou incolores avec de bons rendements. Les synthèses détaillées de ces réactions sont décrites dans l'annexe.

Tableau IV- 1. Rendements des différentes réactions menées

Composé	C <sub>2a</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
Rendement	77 %	74 %	83 %	47 %	43 %	60 %	42 %	49 %	30 %

### Synthèse du composé C<sub>2b</sub>

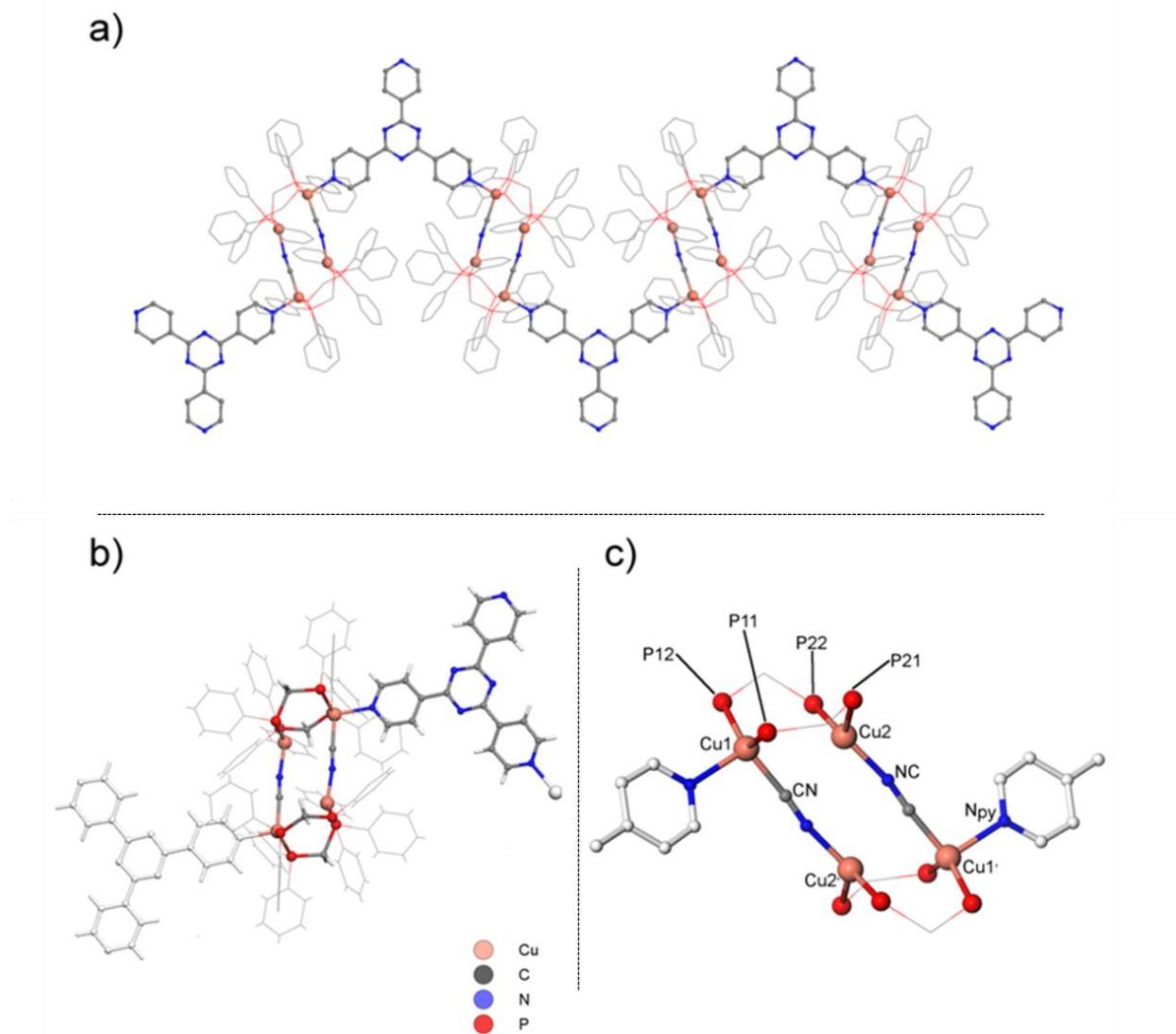
Lorsque la synthèse menant au polymère C<sub>2a</sub> est réalisée, un autre composé C<sub>2b</sub> a pu être également isolé par cristallisation dans un nombre d'expériences. Selon les conditions de cristallisation, une quantité de ces monocristaux C<sub>2b</sub> a été obtenue dans quelques cas concomitamment à celle du dérivé C<sub>2a</sub>, en appliquant le processus de synthèse décrit pour la préparation de C<sub>n</sub>. Le rendement lié à l'obtention de ce polymère C<sub>2b</sub> est variable et de l'ordre de 10 % au maximum. Les cristaux C<sub>2b</sub> (en forme de cristaux blancs sous lumière visible) peuvent être séparés manuellement de ceux du composé C<sub>2a</sub> (en forme des cristaux jaunes sous lumière visible) en raison de leur différence morphologique et de propriété d'émission à l'état solide, à l'aide d'un microscope et sous irradiation UV. A température ambiante, les cristaux du polymère C<sub>2b</sub> émettent une lumière jaune intense sous irradiation UV alors que ceux de C<sub>2b</sub> émettent une couleur orangée. Le dérivé C<sub>2b</sub> à l'état solide est lui aussi stable à l'air.

### IV.2.2 Structure à l'état solide des composés C<sub>n</sub>

Des monocristaux des différents polymères peuvent être obtenus, que ce soit par cristallisation « spontanée » dans la solution mère ou bien par diffusion de vapeurs de pentane dans ces mêmes solutions. La structure moléculaire de ces dérivés a pu être déterminée à partir de la diffraction des rayons X sur des monocristaux de C<sub>n</sub>, révélant la formation de polymères de coordination unidimensionnels alternant métallacycles tétramétalliques et connecteur ditopiques dans un rapport 1:1.

#### Le composé C<sub>1</sub>

Ainsi, le composé C<sub>1</sub> est un polymère de coordination qui cristallise selon le groupe d'espace C2/c du système monoclinique. L'unité de répétition du polymère est constituée d'un fragment bimétallique Cu<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>, d'un ligand cyano et de la moitié du ligand polytopique D<sub>1</sub>, ainsi que d'un contre-anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et trois molécules de solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La structure étendue du composé se présente sous la forme d'un polymère de coordination unidimensionnel, alternant des métallacycles tétramétalliques [Cu<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> connectés entre eux par le ligand D<sub>1</sub>. Il est important de noter que cet agencement monodimensionnel du polymère est dû à un mode de coordination ditopique du ligand malgré le fait que D<sub>1</sub> présente trois sites possibles de coordination (voir Figure IV-4a), une terminaison pyridine restant libre de toute coordination.



**Figure IV- 4.** vues du polymère  $C_1$  obtenues à partir de la diffraction des rayons X sur monocristaux a) : vue d'un fragment du polymère obtenu, b) : vue de l'unité de répétition, c) : Schéma général de notation des atomes.

Dans cet édifice, les deux ions Cu(I) sont liés à deux atomes de phosphore des ligands dppm. Ces ligands dppm forment des chélates semblables à ceux présents dans le précurseur  $A_1$ . Les ligands cyano forment un lien entre les dimères de  $Cu_2dppm_2$  et amènent à la formation d'un métallacycle tétramétallique semblable à celui observé dans le précurseur  $A_1$ . De manière analogue à ce qui a été déterminé dans la structure moléculaire de  $A_1$ , nous considérons (pour simplifier la description) que les ligands cyano sont orientés de telle sorte que leur atome de carbone se trouve coordonné sur l'atome de Cu(I) noté Cu(1) qui forme l'angle « aigu » du métallacycle «  $Cu_4(CN)_2$  » (voir Figure IV-4c pour la numérotation adoptée). Enfin, la sphère de coordination de cet atome de Cu(I) est complétée par l'atome d'azote du connecteur pyridine du ligand  $C_1$ . Le métallacycle est alors dans une configuration dans laquelle les atomes de Cu(I) des dimères sont dans des configurations différentes : Le centre métallique « aigu » possède une sphère de coordination tétragonale, tandis que le centre métallique « obtus » possède une sphère de coordination trigonale distordue.

Tableau IV- 2. Mesures de distances et angles sélectionnés dans les composés  $C_n$  (cf figure IV-4c pour la numérotation adoptée pour désigner les atomes).

	$A_1$	$C_1$	$C_{2a}$	$C_3$	$C_4$
<b>Groupe d'espace</b>	P21/n	C2/c	P-1	C2/c	P21/n
<b>Cu(1)-Cu(2) (Å)</b>	2.8655(8)	3.199	3.314	3.276	3.127
<b>Cu(1)-CN (Å)</b>	1.956(17)	1.965(2)	1.966(3)	1.978(3)	1.983
<b>Cu(2)-NC (Å)</b>	1.96(4)	1.969(2)	1.977(3)	1.979(3)	1.973
<b>Cu(1)'-N<sub>Py</sub> (Å)</b>	/	2.1486(19)	2.135(3)	2.181(3)	2.111
<b>Cu(1)-P(11) (Å)</b>	2.2472(12)	2.2758(8)	2.2716(10)	2.2929(14)	2.304
<b>Cu(1)-P(12) (Å)</b>	2.2612(12)	2.2605(7)	2.2800(10)	2.2766(12)	2.274
<b>Cu(2)-P(21) (Å)</b>	2.2621(12)	2.2657(8)	2.2491(10)	2.2581(13)	2.263
<b>Cu(2)-P(22) (Å)</b>	2.2590(12)	2.2570(7)	2.2631(10)	2.2591(12)	2.256
<b>Cu(1)-Cu(2)' (Å)</b>	5.007	5.070	5.091	5.094	5.084
<b>Cu(2)-Cu(1)- Cu(2)' (°)</b>	57.34	57.38	52.88	52.094	55.89
<b>Cu(1)-Cu(2)- Cu(1)' (°)</b>	122.66	128.13	127.12	127.96	124.11
<b>Cu(1)-Cu(1) (Å)</b>	/	13.3	11.409	9.528	13.455

	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$
<b>Groupe d'espace</b>	P-1	P-1	P-1	P21	P-1	P21/n
<b>Cu(1)-Cu(2) (Å)</b>	3.208	3.22	3.275	3.2337	3.22	3.291
<b>Cu(1)-CN (Å)</b>	1.965(3)	1.9657(18)	1.968(3)	1.955(3)	1.967(4)	1.951(4)
<b>Cu(2)-NC (Å)</b>	1.987(3)	1.9648(17)	1.965(3)	1.962(3)	1.990(4)	1.960(4)
<b>Cu(1)'-N<sub>Py</sub> (Å)</b>	2.117(3)	2.1426(16)	2.133(2)	2.137(2)	2.156(4)	2.149(4)
<b>Cu(1)-P(11) (Å)</b>	2.2499(9)	2.2628(7)	2.2985(10)	2.2615(8)	2.2517(13)	2.2692(14)
<b>Cu(1)-P(12) (Å)</b>	2.2835(10)	2.2888(9)	2.2575(10)	2.2769(8)	2.2668(12)	2.2738(14)
<b>Cu(2)-P(21) (Å)</b>	2.2421(10)	2.2611(8)	2.2575(9)	2.2553(8)	2.2768(16)	2.2591(13)
<b>Cu(2)-P(22) (Å)</b>	2.2548(10)	2.2546(8)	2.2566(9)	2.2529(8)	2.2989(14)	2.2661(13)
<b>Cu(1)-Cu(2)' (Å)</b>	5.079	5.068	5.072	5.077	5.096	5.082
<b>Cu(2)-Cu(1)- Cu(2)' (°)</b>	48.6	54.81	54.49	49.54	49.49	50.77
<b>Cu(1)-Cu(2)- Cu(1)' (°)</b>	131.4	125.19	125.51	130.35	130.51	139.23
<b>Cu(1)-Cu(1) (Å)</b>	12.693	13.525	15.56	19.932	20.179	25.099

On observe un changement significatif de la distance intermétallique dans le composé  $C_1$  par rapport à celle observée dans le précurseur  $A_1$  (Tableau IV-2). En effet, la distance intermétallique au sein du composé  $C_1$  est de 3.199 Å contre 2.866 Å dans le précurseur  $A_1$ .

Cela est dû à la coordination du ligand  $D_1$  sur l'un des centres métalliques, ce qui entraîne la modification de sa sphère de coordination, de trigonale distordue à tétragonale et impose un réarrangement structural au sein du métallacycle. Ce changement de distance intermétallique s'accompagne de la disparition de l'interaction métalophile au sein du polymère  $C_1$  comparé au précurseur  $A_1$  (L'interaction cuprophile étant généralement considérée par des distances intermétalliques de l'ordre de 2.9 Å ou moins). On observe aussi un « écrasement » du métallacycle dans le polymère  $C_1$  par rapport au précurseur  $A_1$ . L'angle obtus (Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>2</sub>-Cu<sub>1</sub>') du métallacycle est ainsi supérieur dans le polymère  $C_1$  comparé au précurseur  $A_1$  (128.13° contre 122.66°), tandis que la distance entre deux dimères de cuivre (Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>2</sub>') est peu modifiée entre les deux composés (5.007 Å dans  $A_1$  contre 5.070 Å dans  $C_1$ ). La distance qui sépare deux métallacycles voisins (séparés par le ligand  $D_1$ ) est de 13.3 Å dans  $C_1$ .

### Les composés $C_{2a}$ et $C_{2b}$

Le composé  $C_{2a}$ , cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique tandis que  $C_{2b}$  cristallise dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique.

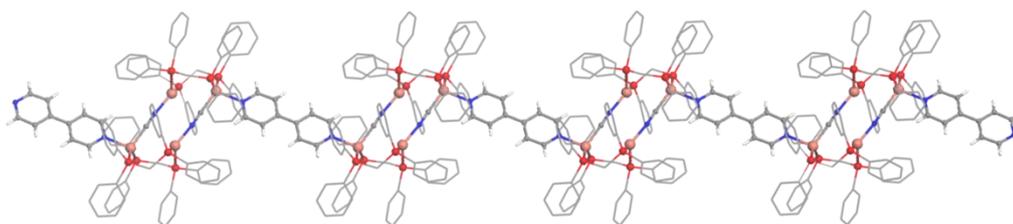
Leurs caractéristiques structurales sont similaires à celles observées dans la structure  $C_1$ . La structure étendue est formée en connectant les unités de répétition Cu<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>2</sub> de telle sorte que se forme un polymère unidimensionnel connectant des métallacycles tétramétalliques [Cu<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-dppm)<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> par des ligands connecteurs ditopiques (Figure IV-5). Le Tableau IV-4 montre la comparaison de la distance intermétallique dans le composé  $C_{2a}$  par rapport à celle observée dans le composé  $C_{2b}$  (Tableau IV-3).

Tableau IV- 3. Mesures de distances et angles sélectionnés dans les composés  $C_{2a}$  et  $C_{2b}$ .

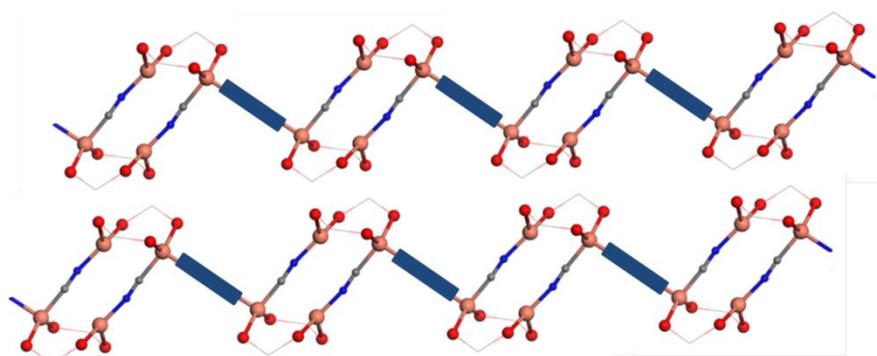
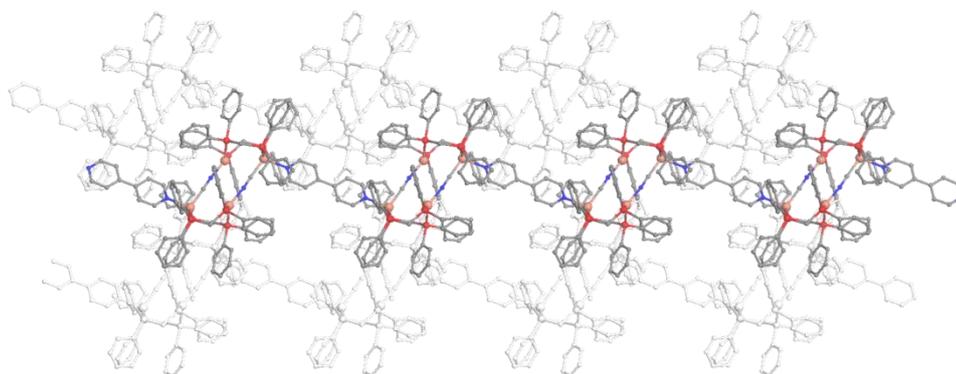
	$C_{2a}$	$C_{2b}$
Groupe d'espace	P-1	P21/n
Cu(1)-Cu(2) (Å)	3.314	3.206
Cu(1)-CN (Å)	1.966(3)	1.969(3)
Cu(2)-NC (Å)	1.977(3)	1.979(3)
Cu(1)'-N <sub>Py</sub> (Å)	2.135(3)	2.132(3)
Cu(1)-P(11) (Å)	2.2716(10)	2.292(1)
Cu(1)-P(12) (Å)	2.2800(10)	2.264(1)
Cu(2)-P(21) (Å)	2.2491(10)	2.258(1)
Cu(2)-P(22) (Å)	2.2631(10)	2.252(1)
Cu(1)-Cu(2)' (Å)	5.091	5.091(8)
Cu(2)-Cu(1)- Cu(2)' (°)	52.88	51.62(1)
Cu(1)-Cu(2)- Cu(1)' (°)	127.12	128.38(1)
Cu(1)-Cu(1) (Å)	11.409	11.385(2)

Dans l'empilement cristallin, les polymères de coordination  $C_{2a}$  sont globalement linéaire et est orientés de manière parallèle dans le cristal sans partager d'interactions particulières. Dans l'empilement cristallin, les polymères de coordination  $C_{2b}$  (qui est

structurellement très similaire à  $C_{2a}$  au niveau de l'organisation de la chaîne polymérique) se propagent des directions parallèles mais orientés de manière opposée d'un polymère à son voisin.



$C_{2a}$



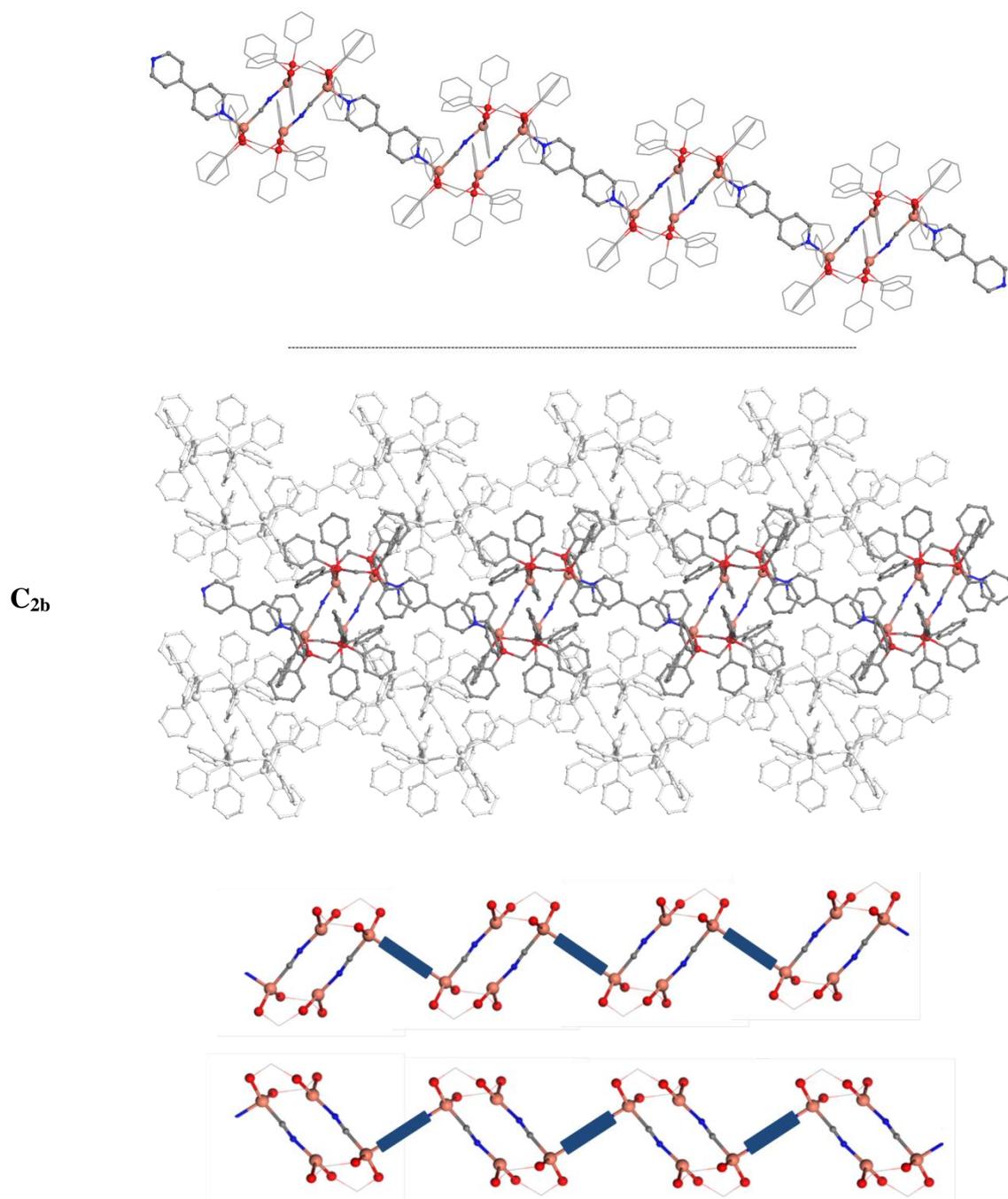
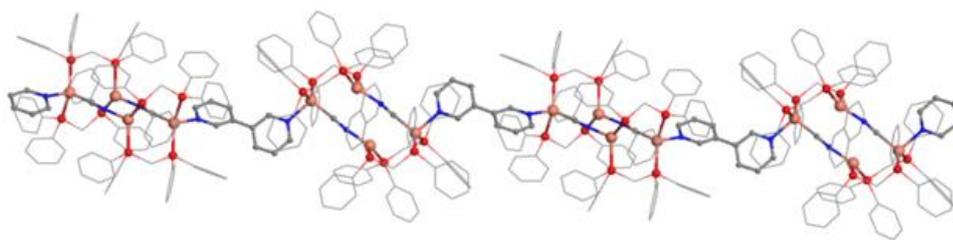


Figure IV-5. Vue de la structure moléculaire des composés  $C_{2a}$  et  $C_{2b}$  obtenue par diffraction des rayons X sur monocristaux et représentation schématique de l'orientation de deux chaînes polymériques voisines.

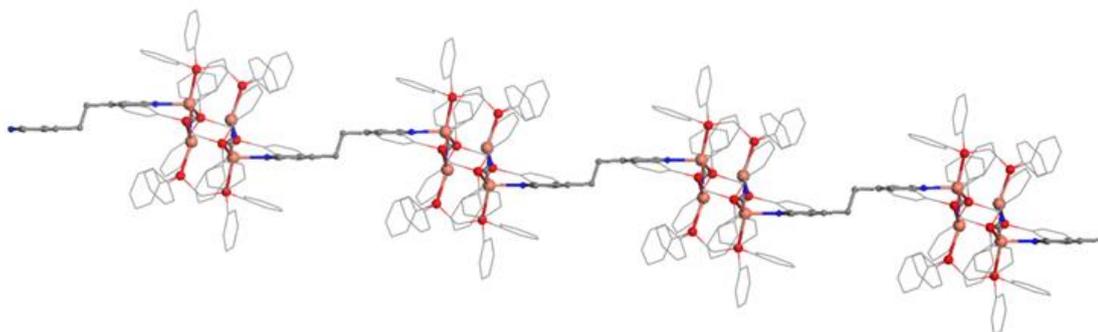
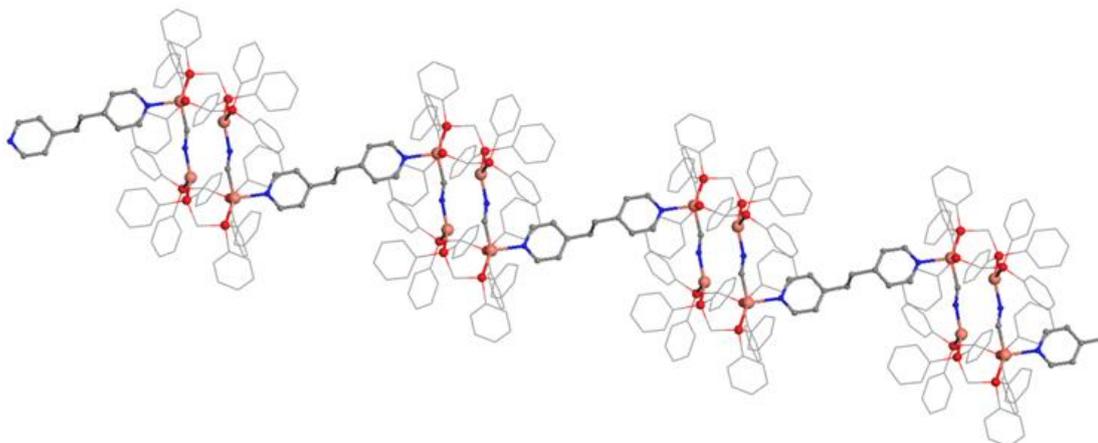
### Les composés $C_3$ - $C_{10}$

Les autres composés  $C_3$ - $C_{10}$  présentent des caractéristiques structurales similaires : ce sont des polymères de coordination monodimensionnels, et ils présentent aussi un allongement de la distance intermétallique au sein du dimère de Cu(I), ainsi qu'un écrasement du métallacycle par rapport au précurseur  $A_1$ . Les vues des structures étendues des dérivés  $C_n$  et sont représentées dans la Figure IV-6. Les tables cristallographiques correspondantes sont en annexe (Annexe).

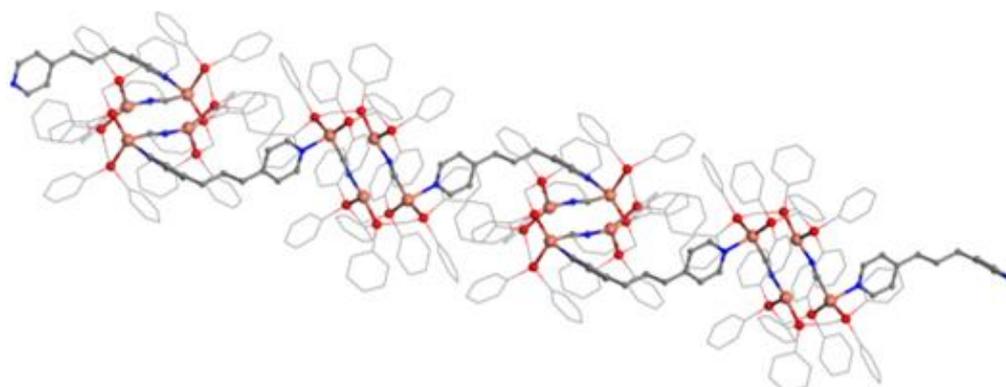
C<sub>3</sub>



C<sub>4</sub>



C<sub>5</sub>



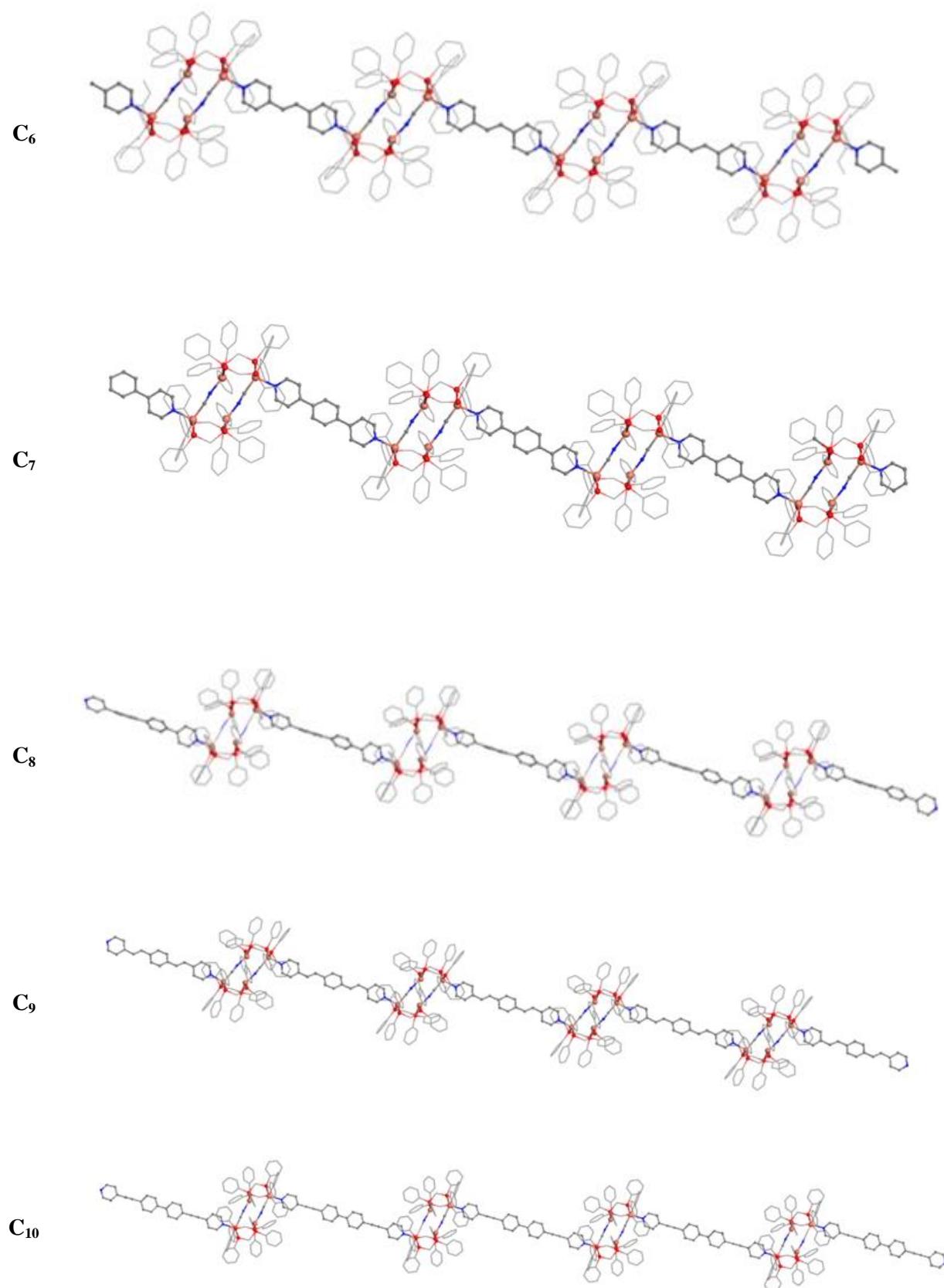


Figure IV- 6. Vues des structures des composés C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux.

### IV.2.3 Caractérisation des polymères $C_n$ par spectroscopie IR

Le précurseur  $A_1$  présente en particulier dans son spectre infrarouge (IR) une vibration  $\nu_{(CN)}$  à  $2117\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de la présence du fragment cyano au sein de ce métallacycle.

L'allure générale du spectre IR des polymères  $C_n$  est maintenue ce qui suggère que la structure globale du précurseur est conservée dans ces nouveaux édifices, avec en particulier un seul type de ligand cyano dans une structure moléculaire ayant une symétrie comparable à celle du précurseur. Cette vibration  $\nu_{(CN)}$  est aussi présente dans le spectre IR des composés  $C_n$ , mais elle est obtenue à des valeurs de nombres d'ondes différentes, ce qui est attendu sur la base des structures moléculaires déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux (avec notamment la modification de la sphère de coordination d'un des centres Cu(I) sur lequel les ligands cyano sont liés). Pour le composé  $C_1$ , cette vibration est présente à  $\nu_{(CN)} = 2102\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-7). D'autre part, l'aspect global du spectre infrarouge est conservé entre le précurseur  $A_1$  et le composé  $C_1$  ce qui est en accord avec la conservation du motif cyclique  $[Cu_4(dppm)_4(CN)_2]$  (les bandes observées en dessous de  $1500\text{ cm}^{-1}$  étant associées à des vibrations résidant sur les ligands organiques).

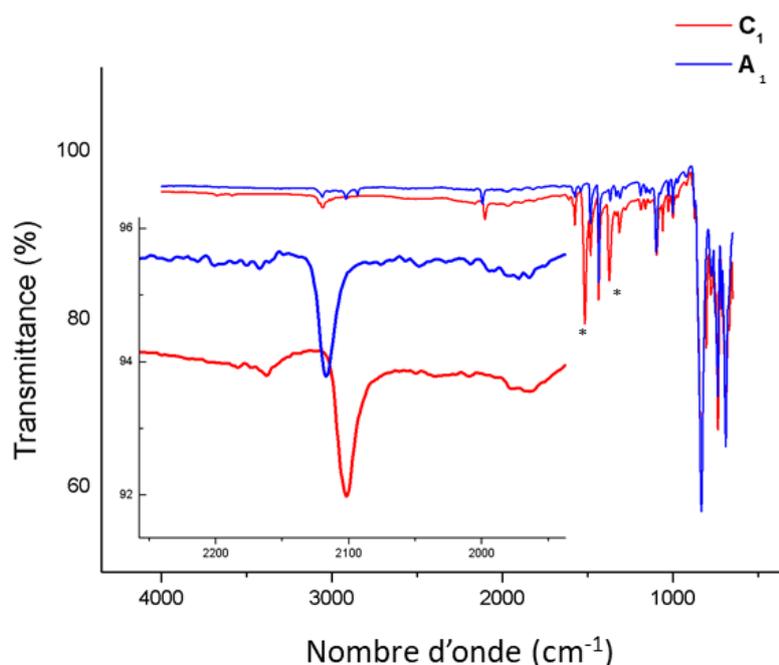


Figure IV- 7. Spectres IR du précurseur  $A_1$  et du composé  $C_1$ . insert : zoom sur la zone où la vibration  $\nu_{CN}$  est observée, \* : bandes caractéristiques du ligand  $D_T$ .

La variation observée de la valeur de  $\nu_{(CN)}$  dans  $C_1$  vis-à-vis de celle de  $A_1$  se retrouve également dans  $C_2$ - $C_{10}$ , ce qui est en accord avec leur similarité structurale observée dans les structures par diffraction des rayons X. Les spectres infrarouges des composés  $C_2$  à  $C_{10}$  sont disponibles en annexe.

Tableau IV- 4. Valeurs de vibration  $\nu_{CN}$  des composés  $A_1$  et  $C_1$ - $C_{10}$

Composé	$A_1$	$C_1$	$C_{2a}$	$C_{2b}$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$
$\nu_{CN}(\text{cm}^{-1})$	2117	2102	2105	2107	2103	2102	2095	2100	2096	2088	2098	2089

## IV.2.4 Propriétés d'émission de ces polymères $C_n$

### IV.2.4.1 Propriétés optiques du spectre d'absorption des composés

Les composés obtenus sont tous présents à l'état solide sous la forme d'une poudre polycristalline de couleur blanche ou légèrement jaune.

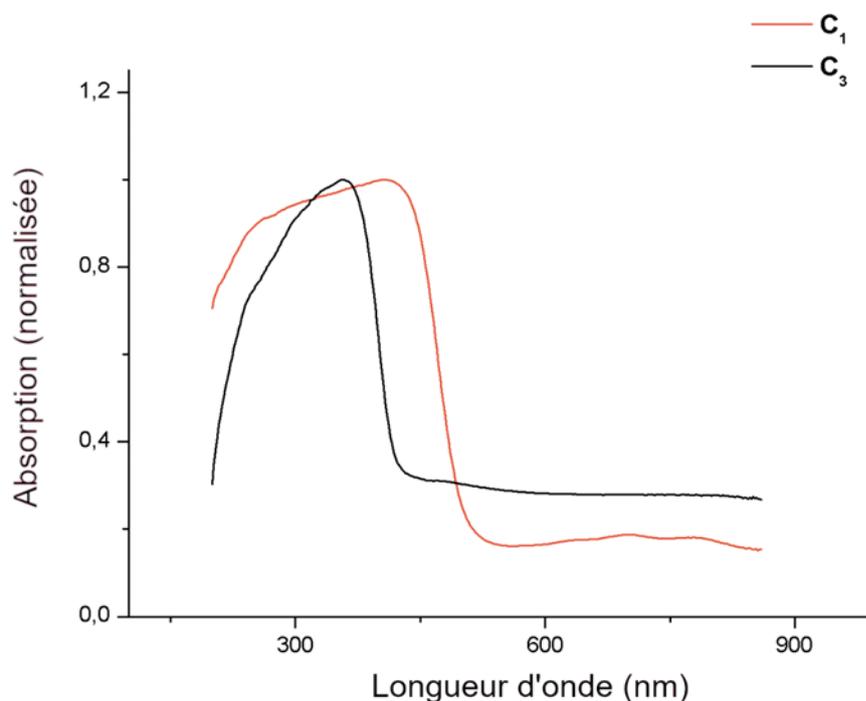


Figure IV- 8. Spectre d'absorption UV-Visible des composés  $C_1$  et  $C_3$ .

Ainsi, le composé  $C_1$  possède dans son spectre d'absorption une bande large de forte intensité ayant un maximum d'absorption à 404 nm, absorbant donc dans la zone du spectre de la lumière visible. Cela est en accord avec la couleur jaune du composé  $C_1$  à l'état solide. Cette bande est associée essentiellement à des transitions  $\pi-\pi^*$  centrée sur les ligands organiques aromatiques.

A l'opposé, par exemple le composé  $C_3$  se présente sous la forme d'une poudre polycristalline blanche. On voit ainsi que son spectre d'absorption UV-Visible montre une bande large d'absorption possédant un maximum d'intensité à 358 nm. Le composé  $C_3$  n'absorbe donc pas dans le domaine de la lumière visible et ce spectre est donc cohérent avec la couleur observée du composé  $C_3$ .

Les spectres d'absorption des autres composés sont reproduits dans la figure suivante et sont très similaires à ceux de  $C_1$  et  $C_3$ , ces derniers constituant des extrêmes en terme de  $\lambda_{\max}$  mesurés dans les spectres d'absorption sur cette série de composés.

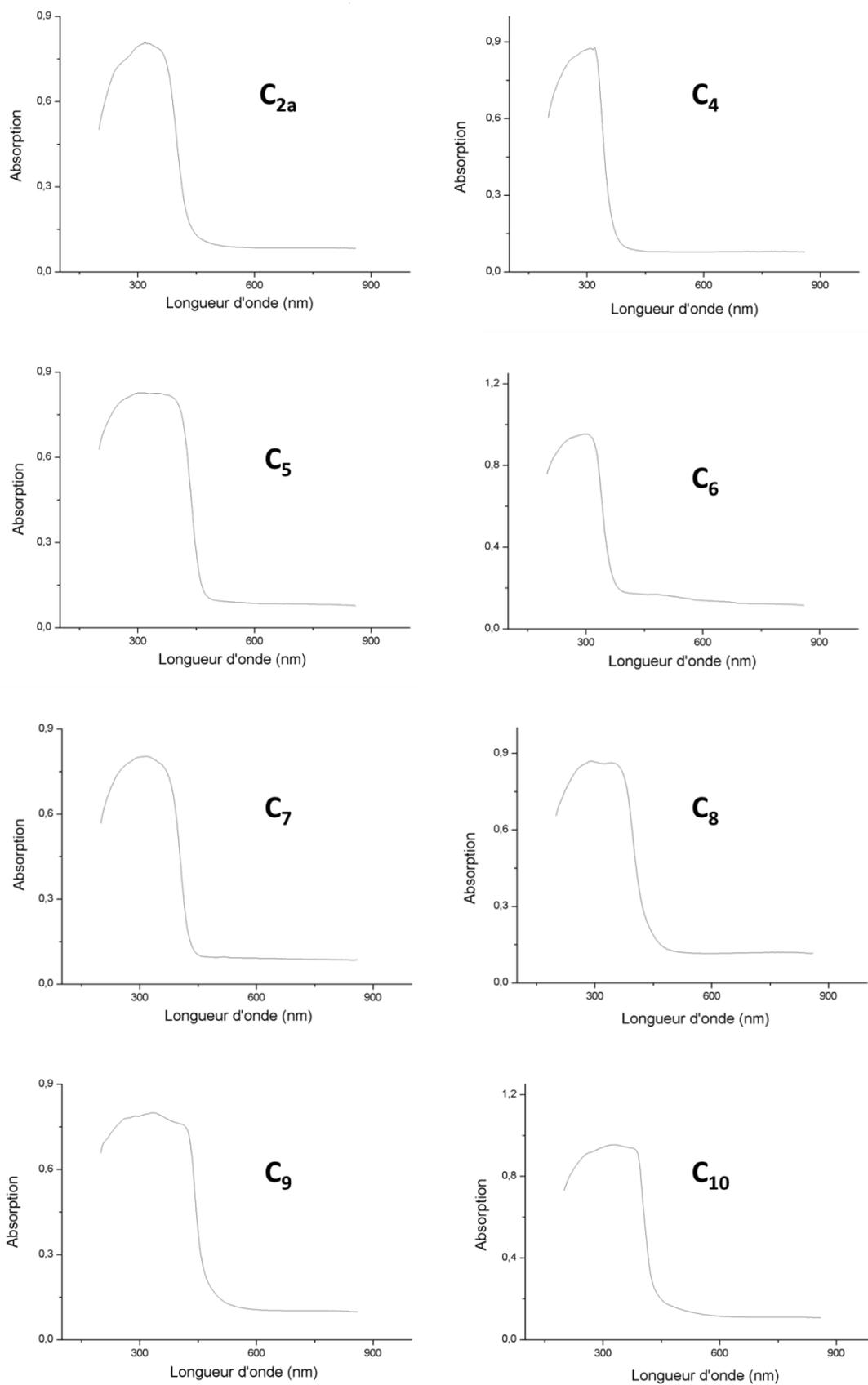
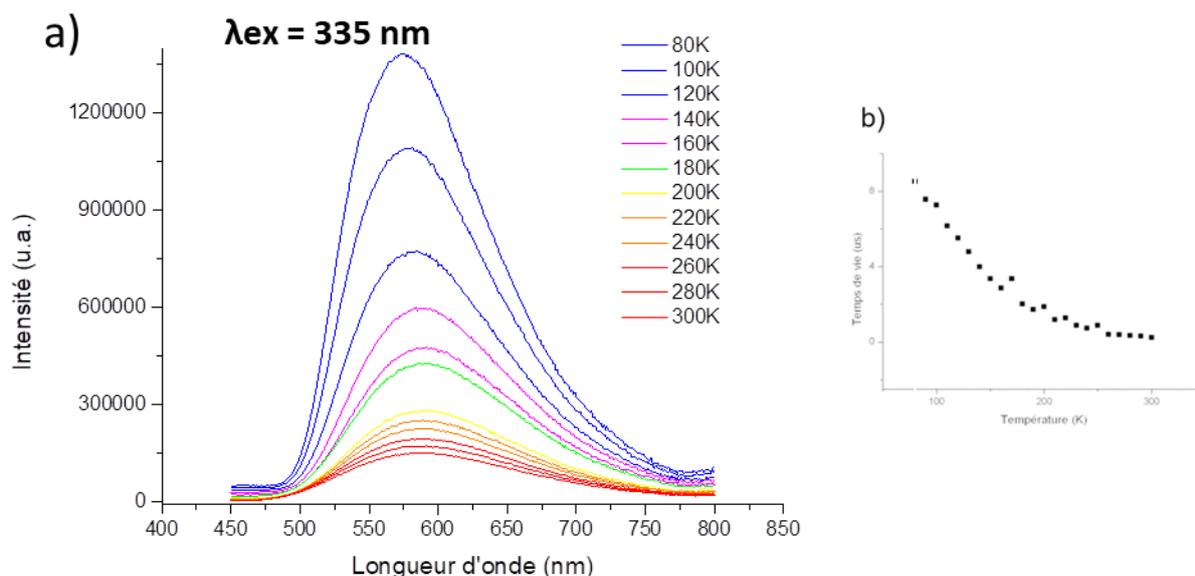


Figure IV- 9. Spectre d'absorption UV-Visible des composés C<sub>2a</sub> et C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

#### IV.2.4.2 Propriétés d'émission des composés $C_n$

(Les études de luminescence à l'état solide ont été effectuées pour les composés  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ , et  $C_8$ )

D'une manière générale, les composés  $C_n$  que nous avons obtenus présentent tous une luminescence à l'état solide sous l'excitation d'une lumière UV qui est notoirement différente de la lumière bleue issue du précurseur  $A_1$ . Ces propriétés de luminescence ont été étudiées par la mesure à l'état solide et en fonction de la température des spectres d'émission de ces composés.



**Figure IV- 10. a)** Spectre d'émission du polymère  $C_1$  en fonction de la température ; **b)** Variation du temps de vie de l'état excité en fonction de la température.

Le composé  $C_1$  possède un maximum d'émission  $\lambda_{max}$  situé à 593 nm à 300K, ce qui est cohérent avec sa couleur observée comme étant jaune-orangée sous l'excitation d'une lumière UV. Son spectre d'émission est caractérisé par une bande large dont l'intensité augmente lorsque la température diminue. La coordination du ligand  $D_1$  sur  $A_1$  induit donc un large déplacement du spectre de luminescence vers le rouge associé à l'état solide à 300K (à 300 K,  $\lambda_{max(A_1)} = 457$  nm ;  $\lambda_{max(C_1)} = 593$  nm). A 80K, cette bande présente un  $\lambda_{max}$  à 576 nm ce qui correspond à un léger déplacement hypsochrome. Le rendement quantique de photoluminescence  $\phi_{pl}$  est de 15% à température ambiante ce qui est plus faible que celui du précurseur  $A_1$ . Cela est attendu du fait du déplacement vers le rouge du spectre d'émission. Egalement, l'allure de la variation thermique des temps de vie de l'état excité du  $\tau$  de  $C_1$  est totalement différente de celle de  $A_1$  (Figure II-5c) avec des valeurs de  $\tau$  qui sont nettement plus courts et qui traduisent une variation notable des processus photophysiques responsables des propriétés de luminescence dans  $C_1$  par rapport à  $A_1$ .

Certains composés  $C_n$  présentent une allure de spectre d'émission similaire, mais avec notamment une luminescence assez peu perceptible à température ambiante mais qui est

fortement amplifiée lorsque l'échantillon solide est refroidi. Le composé  $C_5$  présente ce genre de comportement comme vu dans la Figure IV-11.

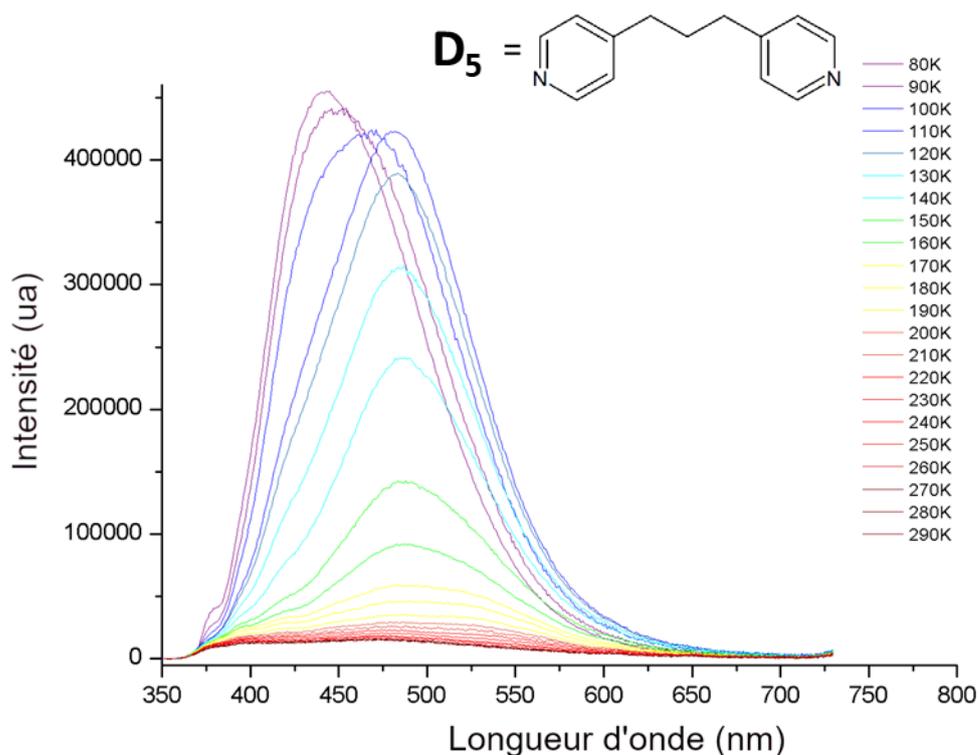
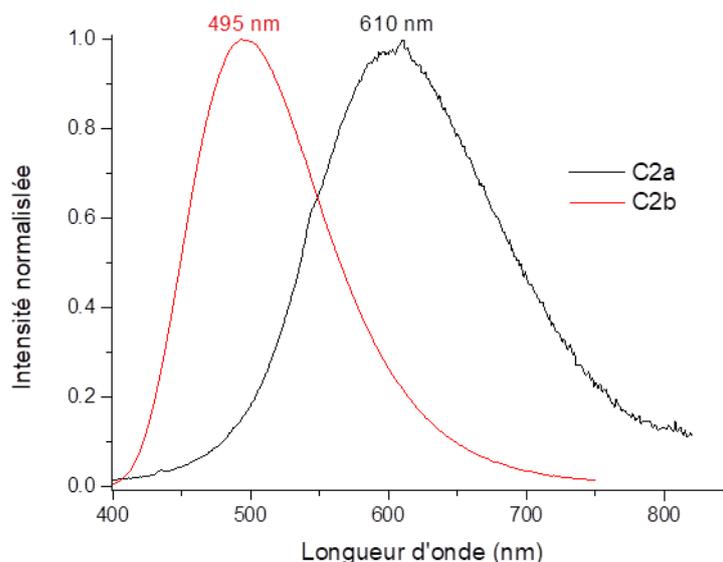


Figure IV- 11. Spectres d'émission du composé  $C_5$  en fonction de la température.

Dans le cas de  $C_5$ , le déplacement de la bande large caractéristique du spectre d'émission par rapport à celle de  $A_1$  se fait dans une mesure moindre que celui observé avec  $C_1$ . (à 300 K,  $\lambda_{\max(A1)} = 457 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\max(C5)} = 488 \text{ nm}$ ).

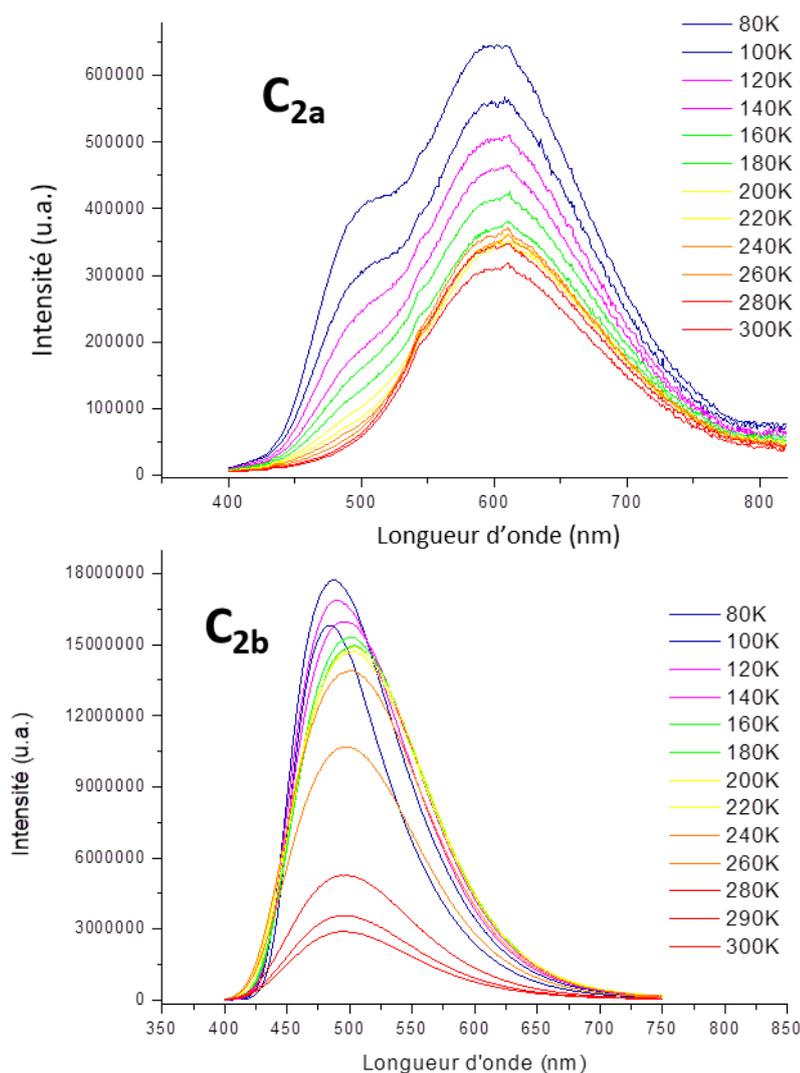
De plus, ce composé présente également un comportement thermochromique de son spectre d'émission avec une variation de la longueur d'onde du  $\lambda_{\max}$  en fonction de la température. A une température de 80K, la longueur d'onde du maximum d'émission est de 443 nm alors que la longueur d'onde du maximum d'émission à 300K est de 488 nm. Cela représente un décalage de +45 nm vers les hautes longueurs d'ondes.  $C_5$  présente donc un déplacement hypsochrome du  $\lambda_{\max}$  du spectre d'émission lorsque la température diminue. Enfin, le composé  $C_5$  présente un rendement quantique de photoluminescence  $\phi_{pl}$  de 9% à 300K.

De manière très intéressante, le polymère  $C_{2a}$  présente ainsi à température ambiante un spectre d'émission remarquablement décalé vers le bleu par rapport au spectre d'émission de son isomère  $C_{2b}$  avec un maximum d'émission à 495 nm (Figure IV-12).



**Figure IV- 12.** Spectres d'émission à l'état solide des dérivés  $C_{2a}$  (en noir) et  $C_{2b}$  (en rouge) à température ambiante pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 335$  nm.

Le spectre d'émission à l'état solide à 300 K de l'assemblage supramoléculaire  $C_{2b}$  (Figure IV-12) présente une large bande intense centrée à  $\lambda_{em} = 495$  nm pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 335$  nm. Son rendement quantique d'émission à température ambiante mesuré à une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 335$  nm est de l'ordre de 15 % (à titre de comparaison, pour  $C_{2a}$ ,  $\phi$  est de l'ordre 11 %). A 80 K, son spectre d'émission à l'état solide présente quant à lui une bande beaucoup plus intense (intensité multipliée par 30) à  $\lambda_{em} = 488$  nm pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 335$  nm, caractérisant l'émission perçue de couleur orange lorsque le composé  $C_{2b}$  est plongé dans de l'azote liquide, sous irradiation UV. Par contre, le composé  $C_{2a}$  voit apparaître à basse température une seconde bande ayant un maximum d'intensité à 503 nm.



**Figure IV- 13.** Spectres d'émission des composés  $C_{2a}$  et  $C_{2b}$  en fonction de la température.

Une variation thermique similaire des spectres d'émissions des composés  $C_{2a}$  et  $C_3$  est observée avec une amplitude moindre de variation de l'intensité des bandes larges d'émission et un déplacement systématique vers le rouge de ces bandes à 300K vis-à-vis de la bande observée pour  $A_1$  (Tableau IV-5).

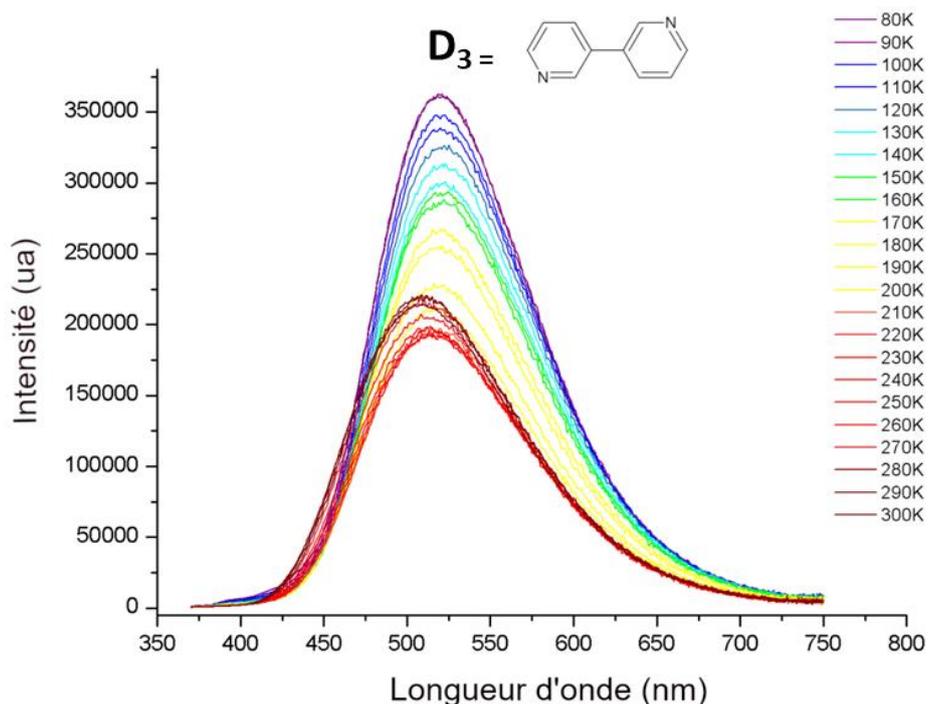


Figure IV- 14. Variation du spectre d'émission du composé  $C_3$  en fonction de la température.

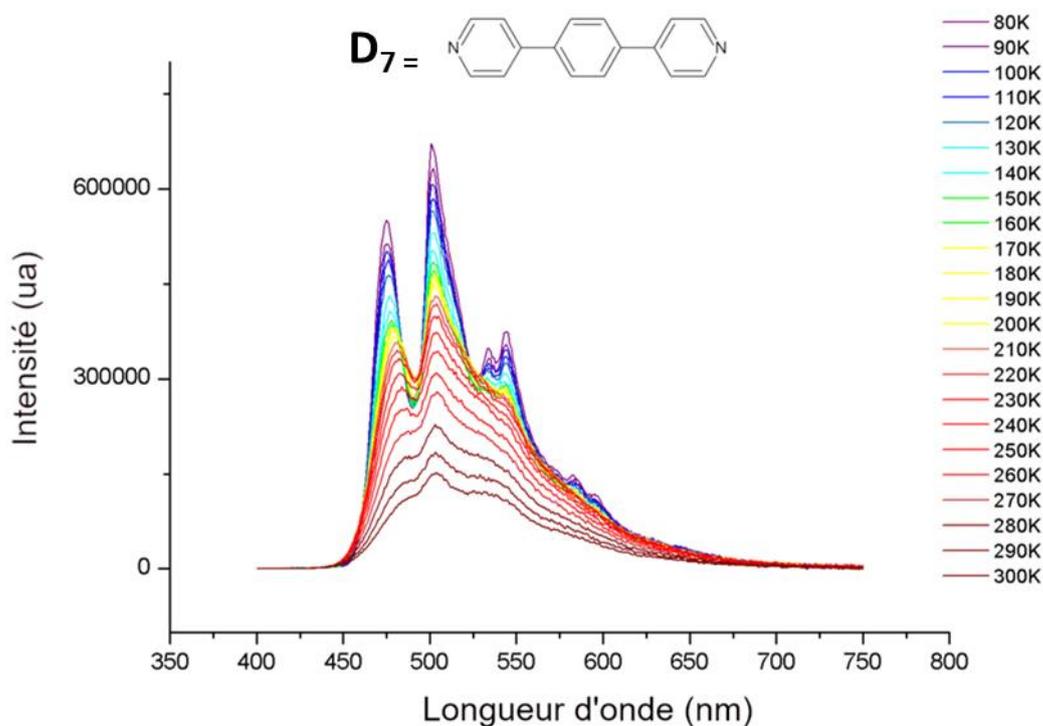
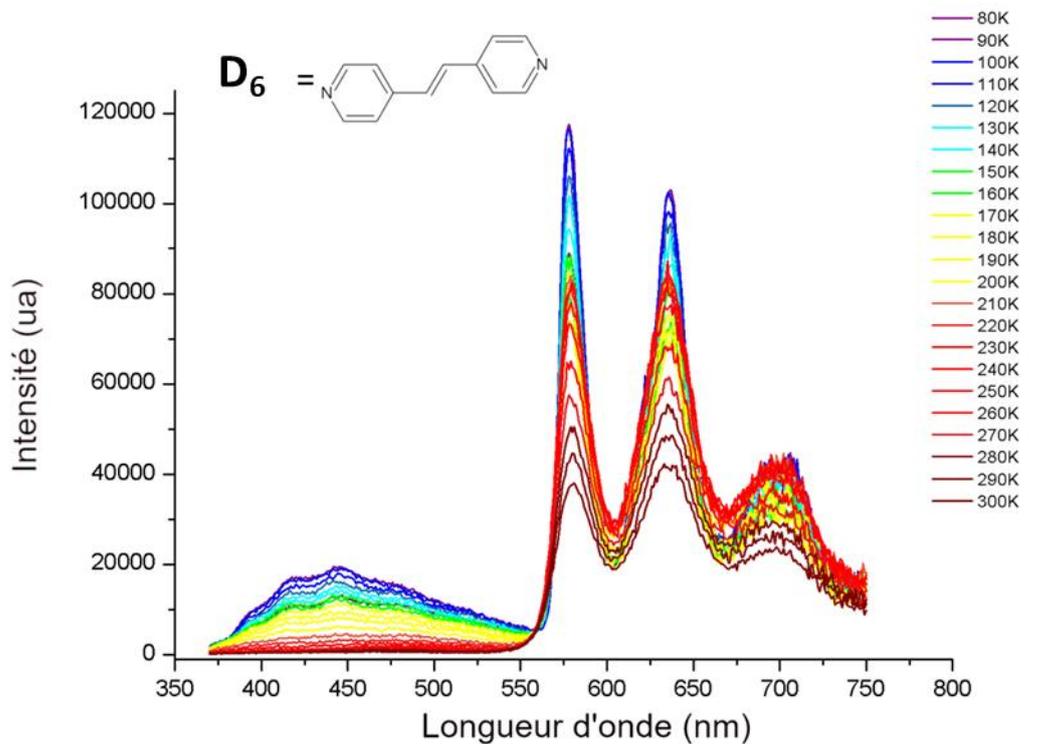
Tableau IV- 5.  $\lambda_{\max}$  des spectres d'émissions en fonction de la température, ainsi que couleurs correspondantes des lumières perçues par l'œil (les rendements quantiques d'émissions à l'état solide à température ambiante sont indiqués lorsqu'ils ont été mesurés).

$C_n$	$\lambda_{\max}$ 80K	$\lambda_{\max}$ 300K	Couleur perçue à 80K	Couleur perçue à 300K	Rendement quantique $\phi_{pl}$
$C_{2a}$	608 nm	611 nm	Jaune	Jaune	11%
	503 nm				
$C_{2b}$	488 nm	495 nm	Orange	Orange	15%
$C_3$	521 nm	508 nm	Vert	Vert	7%
$C_6$	445 nm	581 nm	Rouge	Rouge	/
	578 nm	635 nm			
	637 nm	698 nm			
	706 nm				
$C_7$	475 nm	504 nm	Vert	Vert	/
	501 nm				
	533 nm				
	544 nm				
$C_8$	478 nm	515 nm	Vert	Non émissif	0.4%
	511 nm				
	542 nm				

Ainsi, une variation très notable des allures des spectres d'émissions et de leur variation thermique peut être observée en fonction de la nature du ligand connecteur  $D_n$  utilisé. Alors que les composés  $C_1$  et  $C_5$  présentent une seule bande large non structurée dans leur spectre d'émissions, le composé  $C_{2a}$  voit apparaître une seconde bande dans son spectre à basse température.

Cela se retrouve dans les composés  $C_6$ ,  $C_7$  et  $C_8$  qui présentent un spectre d'émission où une structure vibronique plus ou moins complexe apparaît lors de l'abaissement de la température. De plus, le composé  $C_6$  à basse température présente l'apparition d'une nouvelle

bande large et structurée à une énergie bien plus haute que celle de la bande observée à température ambiante ( $\lambda_{\max} = 445 \text{ nm}$ ) (Tableau IV-5). Tous ces différents comportements montrent une grande variété des propriétés photophysiques des polymères de coordination obtenus par coordination de ligand polytopiques à terminaisons pyridyle sur le précurseur **A**<sub>1</sub>.



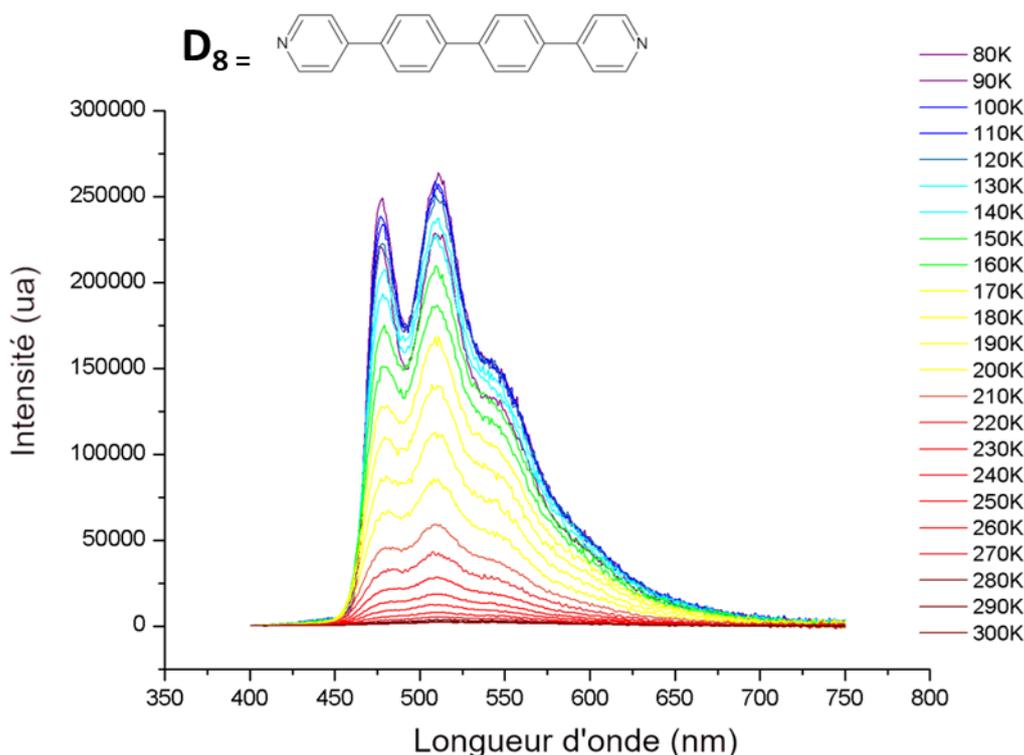


Figure IV- 15. Spectres d'émission des composés  $C_6$ ,  $C_7$  et  $C_8$  en fonction de la température pour des longueurs d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 325, 325$  et  $320$  nm, respectivement.

### IV.3 Comportement thermique des composés $C_n$

Certains de ces composés présentent une propriété unique de thermochromisme en luminescence irréversible à l'état solide à haute température (150 °C à 200 °) qui se réalise sans dégradation thermique du solide moléculaire. Celle-ci est associée avec la décoordination à ces températures des ligands ditopiques sur les centres métalliques conduisant à la reformation du métallacycle tétramétallique présent dans  $A_1$ . Cela ouvre pour ces dérivés des perspectives d'applications potentielles dans le cadre du suivi à postériori du vécu thermique de substrats sur lesquels ces composés seraient déposés.

Ainsi lors du suivi ATG-DSC du comportement thermique de  $C_1$  de la température ambiante jusqu'à 300°C, on voit clairement pour le composé  $C_1$  (Figure IV-16) un pic endothermique aux alentours de 190°C qui ne s'accompagne pas de perte de masse de la part du composé  $C_1$ . Une observation du résidu obtenu après ATG sous la lumière d'une lampe UV montre que cette transition s'accompagne d'un changement des propriétés optiques du solide étudié puisque celui émit à température ambiante sous excitation UV une lumière bleu, alors qu'elle était perçue par l'œil comme étant jaune avant la transition thermique (le suivi ATG-DSC de  $C_1$  de la température ambiante à 1000°C montre que celui-ci commence à se dégrader thermiquement vers 300°C avec des pertes de masse importantes lorsque cette température est franchie, voir Annexe, Figure IV-28).

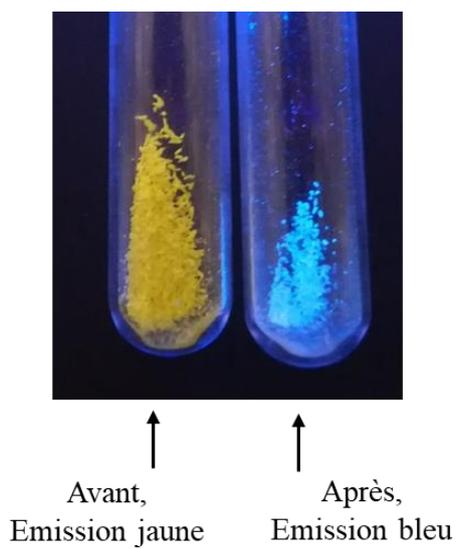
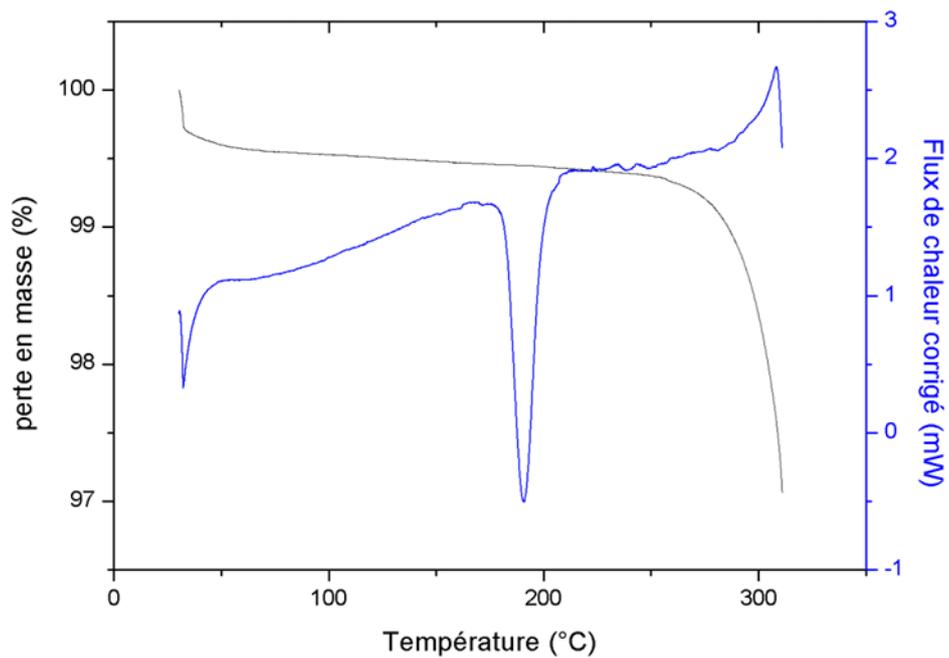
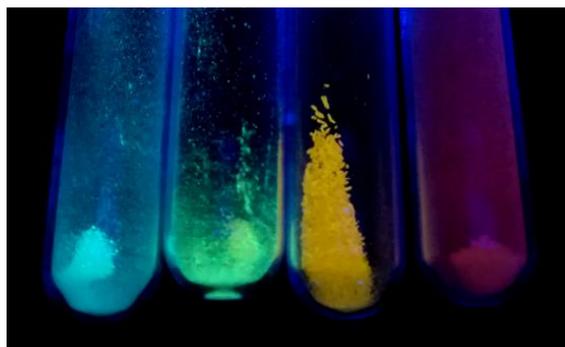


Figure IV- 16. Mesures ATG-DSC du composé  $C_1$ . Photographie de cristaux de  $C_1$  avant et après traitement thermique sous UV.

#### IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous reportons la synthèse de nouveaux polymères de coordination unidimensionnels  $C_n$  obtenus par la réaction de  $A_1$  avec les ligands  $D_n$  jouant le rôle de connecteurs ditopiques (Figure IV-3). Ces nouveaux dérivés présentent des propriétés d'émission à l'état solide différentes de celle observées pour leur précurseur  $A_1$ .

Cette approche synthétique simple donne aussi accès à des dérivés avec grande une variété de spectres de luminescence, balayant le spectre de la lumière visible pour la couleur de la lumière émise telle que perçue par l'œil (Figure IV-19).



*Figure IV- 17. Photographie des composés (de gauche à droite)  $C_5$ ,  $C_3$ ,  $C_1$  et  $C_6$  à l'état solide sous irradiation UV montrant les couleurs des lumières émises.*

Cette étude va être complétée prochainement par des mesures fines de la variation du spectre d'émission et du temps de vie des états excités en fonction de la température. Cela va permettre d'évaluer l'impact, à l'état solide, de la variation de la distance entre les métallacycles  $A_1$  sur les propriétés photophysiques des dérivés obtenus. Des relations structure propriété vont pouvoir être établies pour comprendre ces propriétés. Suite à cela, il va être possible de prédire les propriétés photophysiques d'un polymère conçu à partir de  $A_1$  et de nouveaux connecteurs ditopiques à terminaison pyridyl, et aussi concevoir des matériaux moléculaires à propriétés vouées.

**Référence**

- (1) Pal, S. Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes. *Pyridine* **2018**.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.76986>.

## **Experimental part of the Chapter IV**



## 1. Synthesis of compounds

(Derivative  $A_1$ /linker  $D_n$  ratio has been optimized to allow obtaining  $C_n$  without traces of  $A_1$ ).

**Synthesis of  $C_1$ :** To a dichloromethane solution (20 ml) the derivative  $A_1$  (0.1 g, 0.0468 mmol) was added a dichloromethane solution (10 ml) of  $D_1$  (2,4,6-tri (4pyridyl) - 1,3,5-triazine) (0.015 g, 0.0468 mmol)(1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the  $C_1$  polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.089 g of the polymer  $C_1$  are obtained (yield: 78 %).

**Synthesis of  $C_2$ :** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative  $A_1$  (0.04 g, 0.0468 mmol) was added a dichloromethane solution (4 ml) of  $D_2$  (4,4'-bipyridine) (0.014 g, 0.0187 mmol)(1:5). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the polymer  $C_2$  (0.033 g, 77 % yield) as an air-stable colorless solid.

**Synthesis of  $C_3$ :** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative  $A_1$  (0.04 g, 0.0187mmol) was added a dichloromethane solution (3 ml) of  $D_3$  (3,3'-Bipyridine) (0.0059g, 0.0187 mmol)(1:2). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the polymer  $C_3$  (0.032 g, 74 % yield) as an air-stable colorless solid.

**Synthesis of  $C_4$ :** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative  $A_1$  (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (3 ml) of  $D_4$  (0.0034 g, 0.0187 mmol) (1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the  $C_4$  polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.036 g of the polymer  $C_4$  are obtained (yield: 83 %).

**Synthesis of  $C_5$ :** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative  $A_1$  (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (3 ml) of  $D_5$  ((1,3-bis(4-pyridyl)propane) (0.0037 g, 0.0187 mmol) (1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapor diffusion under argon, affording after crystallization the polymer  $C_5$  (0.021 g, 47 % yield) as an air-stable colorless solid.

**Synthesis of  $C_6$ :** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative  $A_1$  (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (4 ml) of  $D_6$  (4,4'-Bipyridylethylene) (0.0041 g, 0.0187 mmol)(1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the  $C_6$  polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.019 g of the polymer  $C_6$  are obtained (yield: 43 %).

**Synthesis of  $C_7$ :** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative  $A_1$  (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (4 ml) of  $D_7$  (1,4-bis(4-pyridyl)benzene)

(0.0043 mg, 0.0187 mmol)(1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the **C<sub>7</sub>** polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.027 g of the polymer **C<sub>7</sub>** are obtained (yield: 60 %).

**Synthesis of C<sub>8</sub>:** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (10 ml) of **D<sub>8</sub>** (1,4-bis(4-pyridyl)biphenyl) (0.0058 g, 0.0187 mmol)(1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the **C<sub>8</sub>** polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.02 g of the polymer **C<sub>8</sub>** are obtained (yield: 49 %).

**Synthesis of C<sub>9</sub>:** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (5 ml) of **D<sub>9</sub>** (1,4-bis(4-pyridyl)ethylenebenzene) (0.0053 g, 0.0187 mmol)(1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the **C<sub>9</sub>** polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.023 g of the polymer **C<sub>9</sub>** are obtained (yield: 49 %).

**Synthesis of C<sub>10</sub>:** To a dichloromethane solution (10 ml) the derivative **A<sub>1</sub>** (0.04 g, 0.0187 mmol) was added a dichloromethane solution (8 ml) of **D<sub>10</sub>** (1,4-bis(4-pyridyl)acetylenebiphenyl) (0.0067 g, 0.0187 mmol)(1:1). Both solutions are pooled and the stirring is stopped. The resulting solution is left standing for 48 hours. Crystals of the **C<sub>10</sub>** polymer appeared. The crystals are dried and recovered and 0.014 g of the polymer **C<sub>10</sub>** are obtained (yield: 30 %).

## 2. X-ray Crystallographic Study

Tableau IV- 6. Crystal data and structure refinement at 150 K for derivatives C<sub>1</sub>, C<sub>2a</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> after the 'squeeze' treatment

	C <sub>1</sub>	C <sub>2a</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> *
Molecular formula	C <sub>120</sub> H <sub>100</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> P <sub>10</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>5</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>5</sub>	C <sub>114</sub> H <sub>100</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>10</sub>
CCDC number				
Molecular weight	2445.94	1484.60	1144.89	2317.8
<i>a</i> (Å)	23.594(1)	15.384(2)	34.355(6)	15.934(7)
<i>b</i> (Å)	30.804(2)	15.917(2)	18.703(4)	23.7640(5)
<i>c</i> (Å)	18.242(2)	16.839(2)	18.816(4)	16.7961(7)
$\alpha$ (°)	90	104.401(4)	90	90
$\beta$ (°)	97.462(2)	99.518(4)	110.418(5)	96.028(4)
$\gamma$ (°)	90	118.275(5)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	13145.8(18)	3317.7(8)	11331(4)	6324.8(5)
<i>Z</i>	4	2	8	2
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.236	1.486	1.342	1.217
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	P-1	C2/c	P21/n
Temperature (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.17 * 0.15 * 0.11	0.25 * 0.11 * 0.08	0.20 * 0.16 * 0.06	0.2 * 0.15 * 0.01
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.823	1.140	0.948	0.850
<i>F</i> (000)	5000	1506	4680	2372
$\theta$ limit (°)	2.17 – 27.53	2.39 – 27.42	2.14 – 27.73	3.4203 – 32.3235
Index ranges <i>hkl</i>	-30 < <i>h</i> < 30 -40 < <i>k</i> < 40 -23 < <i>l</i> < 23	-19 < <i>h</i> < 19 -20 < <i>k</i> < 20 -21 < <i>l</i> < 18	-44 < <i>h</i> < 44 -23 < <i>h</i> < 17 -24 < <i>l</i> < 24	-23 < <i>h</i> < 23 -32 < <i>k</i> < 32 -25 < <i>l</i> < 25
Reflections collected	156767	72551	62203	48057
Independant reflections	15112	15200	11822	20013
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	12312	9976	8385	12686
Data/restraints/parameters	15112 / 0 / 696	15200 / 0 / 777	11822 / 0 / 635	20013 / 0 / 649
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020	1.009	1.095	0.942
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0427 wR2 = 0.0914	R1 = 0.0563 wR2 = 0.1088	R1 = 0.0682 wR2 = 0.1701	R1 = 0.0621 wR2 = 0.1438
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0588 wR2 = 0.0972	R1 = 0.1003 wR2 = 0.1171	R1 = 0.0961 wR2 = 0.1828	R1 = 0.1024 wR2 = 0.1602
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.377 and -0.341	1.149 and -0.097	1.051 and -1.605	0.960 and -0.678

\* : Measurement carried out at the University of Regensburg

Tableau IV- 7. Crystal data and structure refinement for  $C_{2b}$  (before and after « squeeze » treatment).

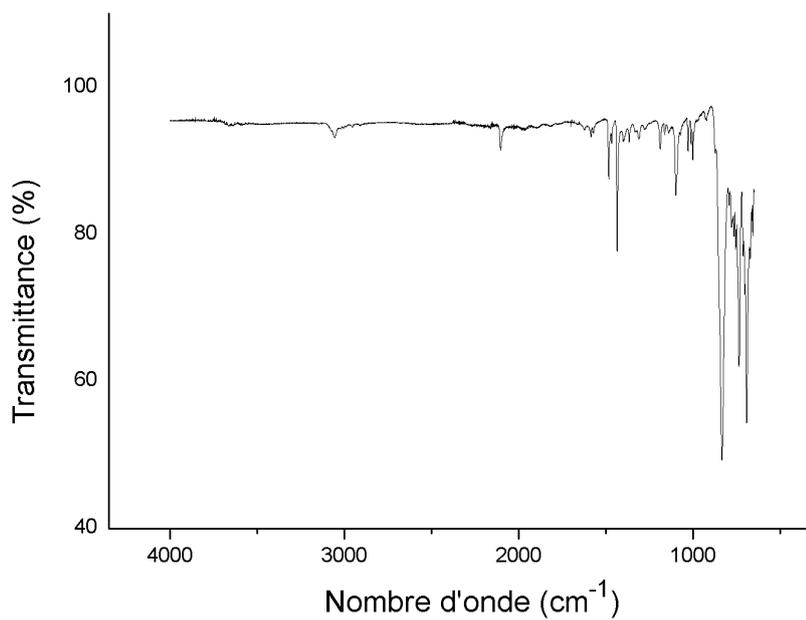
	$C_{2b}\cdot 4CH_2Cl_2$	$C_{2b}$
	$C_{60}H_{56}Cl_8Cu_2F_6N_2P_5$	$C_{56}H_{48}Cu_2F_6N_2P_5$
Molecular formula		
CCDC number		
Molecular weight	1484.60	1144.89
$a$ (Å)	16.143(5)	16.1426(29)
$b$ (Å)	19.793(5)	19.7934(29)
$c$ (Å)	20.793(5)	20.7929(28)
$\alpha$ (°)	90.000(5)	90
$\beta$ (°)	94.755(5)	94.7551(61)
$\gamma$ (°)	90.000(5)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6621(3)	6620.8(19)
$Z$	4	4
$D_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.489	1.149
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/n	P21/n
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo- $K\alpha$ (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.25 * 0.1 * 0.08	0.25 * 0.1 * 0.08
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.142	0.812
$F(000)$	3012	2340
$\theta$ limit (°)	2.28 – 27.53	2.28 – 27.53
Index ranges $hkl$	-20 < h < 20 -25 < k < 23 -26 < l < 27	-20 < h < 20 -25 < k < 23 -26 < l < 27
Reflections collected	63986	63986
Independent reflections	15182	15182
Reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]	9744	9673
Data/restraints/parameters	15182 / 0 / 748	15182 / 0 / 640
Goodness-of-fit on $F^2$	1.016	0.930
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0797 wR2 = 0.1339	R1 = 0.0641 wR2 = 0.1064
$R$ indices (all data)	R1 = 0.1918 wR2 = 0.2247	R1 = 0.1381 wR2 = 0.1529
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	3.110 and -1.478	0.856 and -1.079

Tableau IV- 8. Crystal data and structure refinement at 150 K for derivatives C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and C<sub>7</sub> after the 'squeeze' treatment

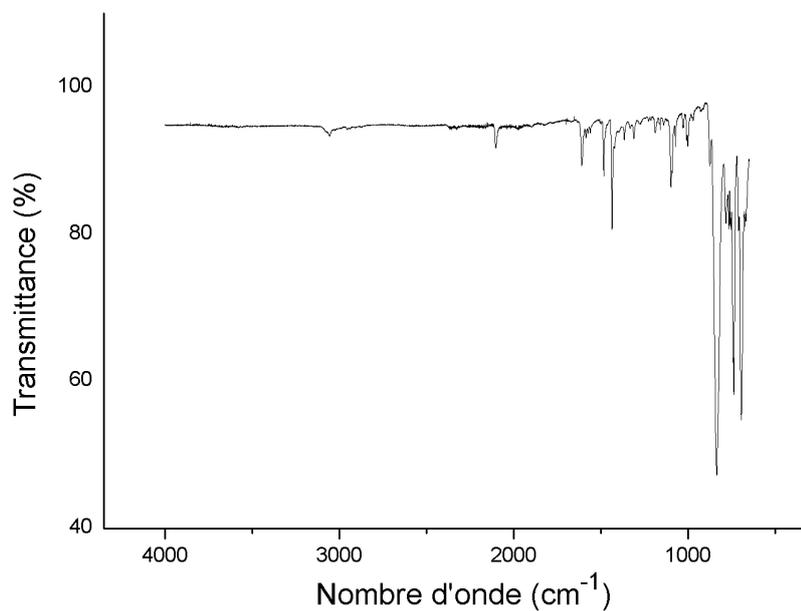
	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
Molecular formula	C <sub>115</sub> H <sub>102</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>10</sub>	C <sub>57</sub> H <sub>49</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>5</sub>	C <sub>59</sub> H <sub>50</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>5</sub>
CCDC number			
Molecular weight	2331.87	1157.91	1182.94
<i>a</i> (Å)	18.690(2)	13.003(2)	13.131(2)
<i>b</i> (Å)	19.489(2)	14.326(2)	14.318(5)
<i>c</i> (Å)	19.737(2)	18.407(2)	18.268(2)
$\alpha$ (°)	78.743(3)	67.527(4)	105.585(4)
$\beta$ (°)	62.797(4)	71.071(4)	98.707(4)
$\gamma$ (°)	76.283(3)	77.265(4)	103.710(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6180.2(11)	2978.8(7)	3128.0(7)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.253	1.291	1.256
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
Temperature (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.3 * 0.11 * 0.10	0.2 * 0.16 * 0.11	0.11 * 0.09 * 0.08
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.871	0.903	0.861
<i>F</i> (000)	2388	1184	1210
$\theta$ limit (°)	2.16 – 27.52	2.15 – 27.56	2.18 – 27.59
Index ranges <i>hkl</i>	-24 < <i>h</i> < 24 -25 < <i>k</i> < 24 -25 < <i>l</i> < 25	-16 < <i>h</i> < 16 -18 < <i>k</i> < 18 -23 < <i>l</i> < 23	-17 < <i>h</i> < 17 -18 < <i>k</i> < 18 -23 < <i>l</i> < 23
Reflections collected	143965	51085	67298
Independant reflections	28422	13714	14401
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	18482	12123	11724
Data/restraints/parameters	28422 / 0 / 1310	13714 / 0 / 651	14401 / 0 / 668
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.946	1.101	1.080
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0523 wR2 = 0.1136	R1 = 0.0352 wR2 = 0.0993	R1 = 0.0523 wR2 = 0.1511
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0899 wR2 = 0.1270	R1 = 0.0392 wR2 = 0.1017	R1 = 0.0628 wR2 = 0.1606
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.501 and -0.713	0.622 and -0.554	1.784 and -0.920

Tableau IV- 9. Crystal data and structure refinement at 150 K for derivatives C8, C9 and C10 after the 'squeeze' treatment

	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
Molecular formula	C <sub>124</sub> H <sub>103</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>10</sub>	C <sub>61</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>5</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>52</sub> Cu <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>5</sub>
CCDC number			
Molecular weight	2440.96	1208.98	1245.01
<i>a</i> (Å)	14.0761(12)	14.268(2)	19.877(4)
<i>b</i> (Å)	25.029(3)	14.720(2)	22.062(5)
<i>c</i> (Å)	19.674(2)	17.303(2)	20.092(5)
$\alpha$ (°)	90	108.223(5)	90
$\beta$ (°)	91.509(4)	107.617(5)	118.701(7)
$\gamma$ (°)	90	96.153(5)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6928.9(12)	3207.1(7)	7729(3)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.170	1.252	1.070
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P21	P-1	P21/n
Temperature (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength Mo-K $\alpha$ (Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.2 * 0.13 * 0.11	0.32 * 0.23 * 0.10	0.32 * 0.28 * 0.16
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.780	0.841	0.700
<i>F</i> (000)	2498	1238	2548
$\theta$ limit (°)	2.07 – 30.57	2.33 – 27.93	2.18 – 27.53
Index ranges <i>hkl</i>	-20 < <i>h</i> < 16 -35 < <i>k</i> < 35 -28 < <i>l</i> < 28	-18 < <i>h</i> < 18 -19 < <i>k</i> < 19 -19 < <i>l</i> < 22	-25 < <i>h</i> < 25 -25 < <i>k</i> < 28 -26 < <i>l</i> < 26
Reflections collected	206897	73961	64751
Independant reflections	41941	15281	17296
Reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	30390	10225	10354
Data/restraints/parameters	41941 / 1 / 1388	15281 / 0 / 718	17296 / 0 / 712
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.997	1.038	1.016
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0544 wR2 = 0.1077	R1 = 0.0766 wR2 = 0.1679	R1 = 0.0795 wR2 = 0.1894
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0845 wR2 = 0.1155	R1 = 0.1155 wR2 = 0.1853	R1 = 0.1292 wR2 = 0.2112
Largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.882 and -0.502	0.926 and -0.719	0.724 and -0.547

**3. IR spectra of compounds**

*Figure IV- 18. IR spectrum of C<sub>3</sub> in solid state.*



*Figure IV- 19. IR spectrum of C<sub>4</sub> in solid state.*

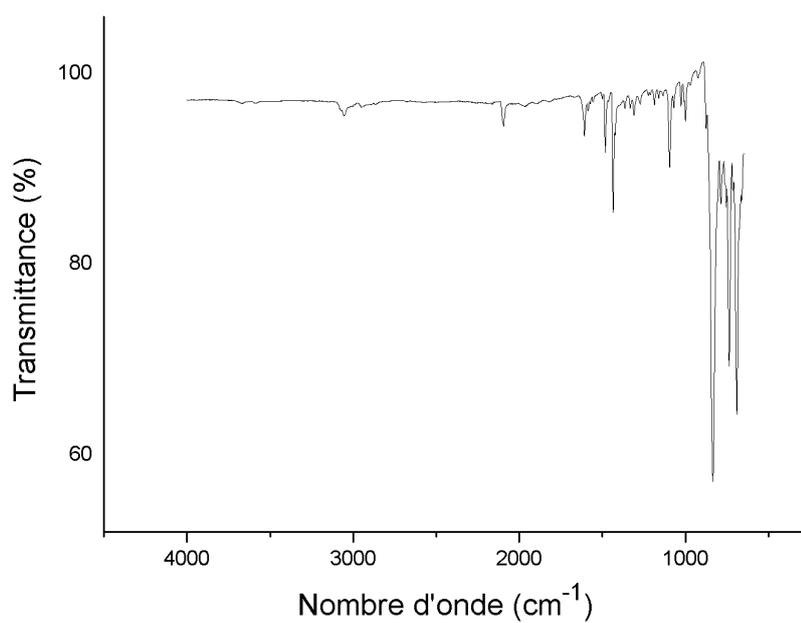


Figure IV- 20. IR spectrum of  $C_5$  in solid state.

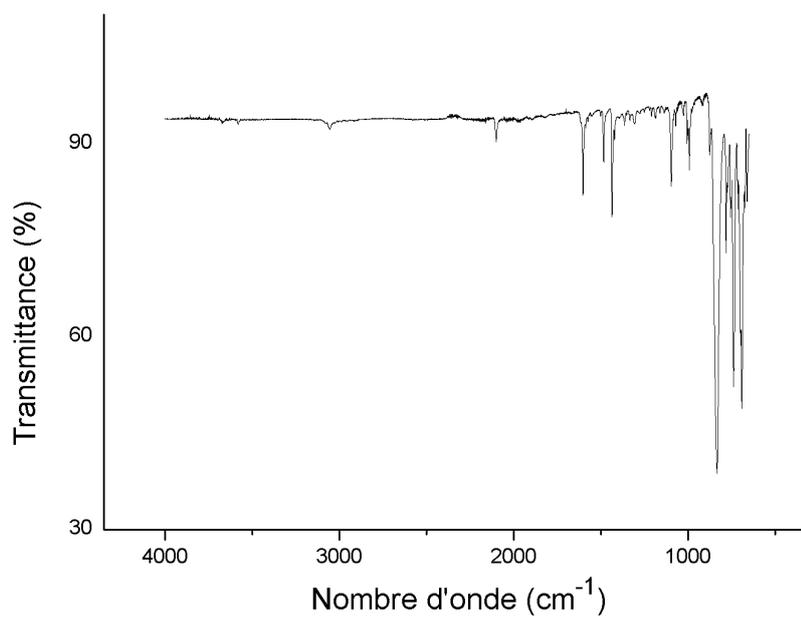


Figure IV- 21. IR spectrum of  $C_6$  in solid state.

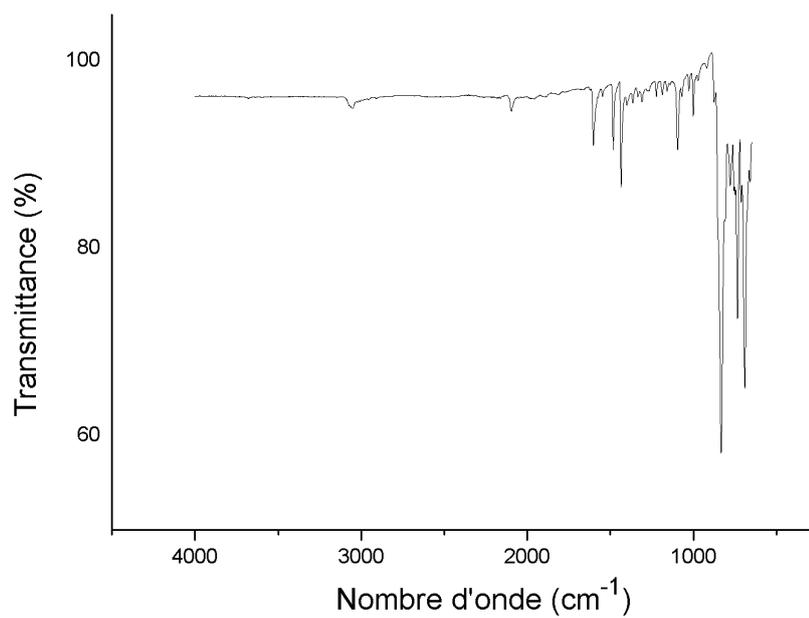


Figure IV- 22. IR spectrum of  $C_7$  in solid state.

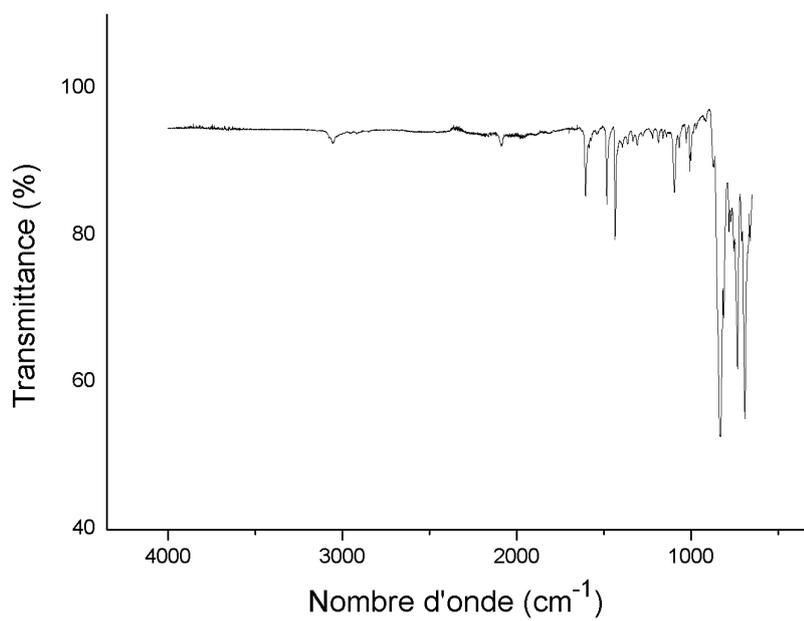


Figure IV- 23. IR spectrum of  $C_8$  in solid state.

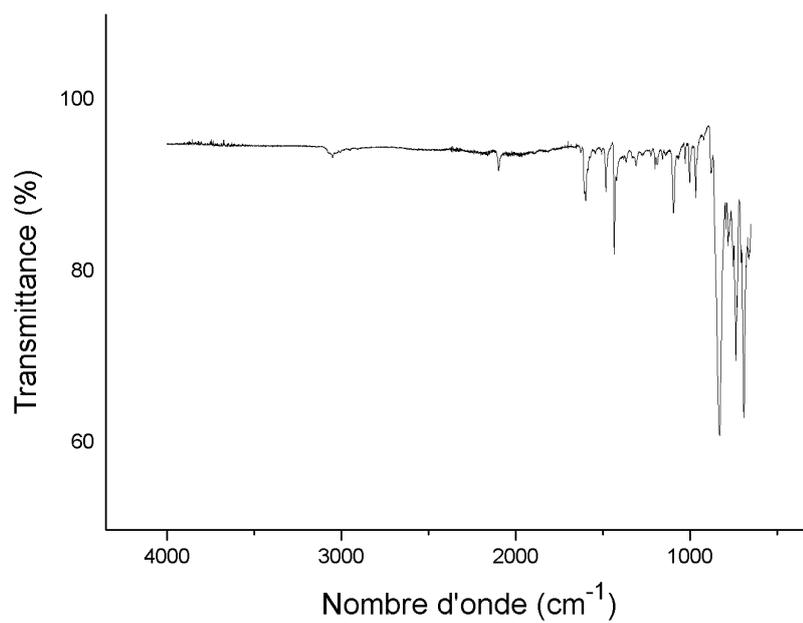


Figure IV- 24. IR spectrum of  $C_9$  in solid state.

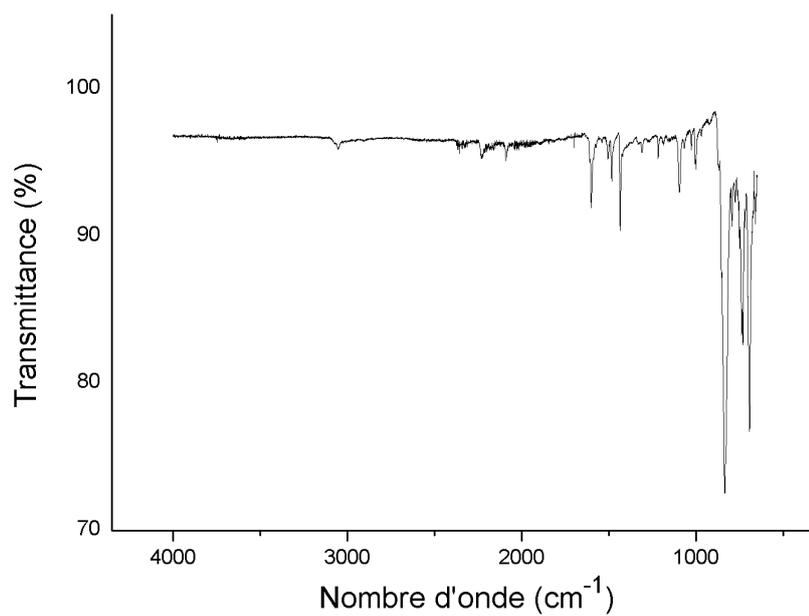


Figure IV- 25. IR spectrum of  $C_{10}$  in solid state.

#### 4. Thermogravimetric analyzes

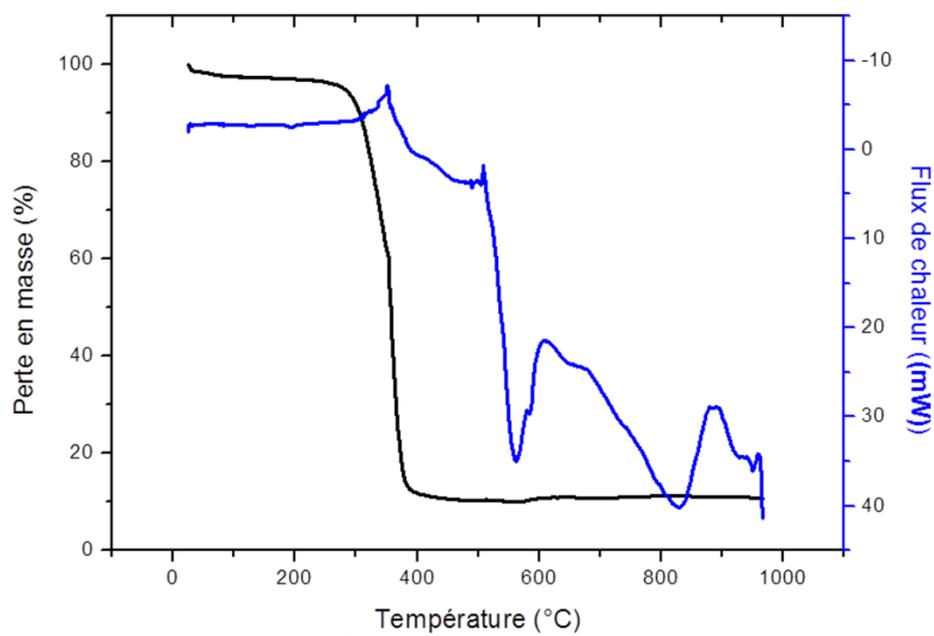


Figure IV- 26. ATG-DSC measurement of compound C<sub>1</sub> from 25°C to 1000°C.



# **CONCLUSION GENERALE**



Dans ce manuscrit, nous avons pu étudier en détail la réactivité du précurseur **A<sub>1</sub>** basé sur des ions de Cu(I). Cette réactivité utilise pleinement les concepts de chimie supramoléculaire guidée par la chimie de coordination (CDS), ce qui permet d'obtenir un grand nombre des assemblages supramoléculaires assez complexes et variés de Cu(I). Ces édifices ont été élaborés à partir de synthèses simples et présentant une grande variété de caractéristiques structurales. De plus, il a été remarqué que ces complexes possédaient des propriétés de luminescence de manière assez systématique, et de nombreuses études photophysiques ont été effectuées dans le but de comprendre ces phénomènes.

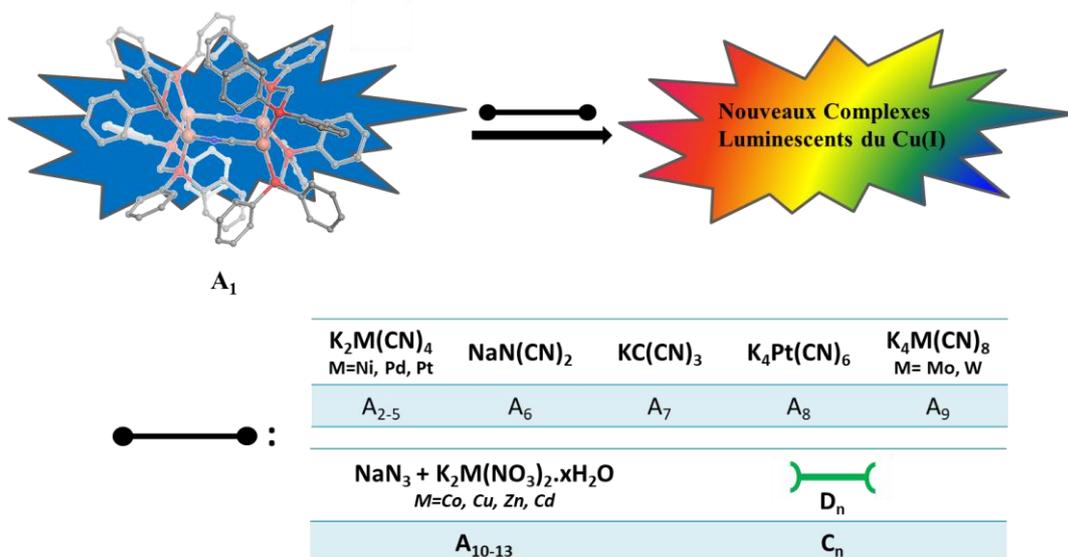


Figure C- 1. Schéma général pour les dérivés obtenus.

Dans le chapitre II, l'étude révèle que la réactivité du précurseur moléculaire **A<sub>1</sub>** avec des sources de ligands cyano  $CN^-$  est très riche et complexe. En effet, elle donne accès à des dérivés polymétalliques présentant des architectures variées : métallacycles en forme de rectangle (**A<sub>2-4</sub>**, **A<sub>6-7</sub>**), de cercle (**A<sub>5</sub>**, **A<sub>8-9</sub>**). Ces dérivés présentent systématiquement des propriétés d'émission à l'état solide très variées à température ambiante et à basse température (présence de thermochromisme en luminescence pour les dérivés **A<sub>2-4</sub>**, **A<sub>5</sub>**, **A<sub>6-7</sub>**). L'originalité et la complexité des architectures supramoléculaires obtenues et du comportement photophysique observé mettent en évidence le potentiel de l'approche synthétique adoptée, utilisant un précurseur pré-assemblé de Cu(I) pour diriger des synthèses supramoléculaires sélectives vers de nouveaux dérivés polymétalliques émissifs à l'état solide.

La suite de ce travail, consiste à synthétiser des assemblages cycliques identiques à partir de différents métaux grâce à une synthèse facile à mettre en œuvre. De plus, tous les composés obtenus sont stables à sec à température ambiante et possèdent des propriétés optiques très différentes selon le métal central (**A<sub>10-13</sub>**). Les composés à partir de nitrate de Cu(II), de Zn(II), de Co(II) et de Cd(II) ont été décrits en détail mais la synthèse peut être étendue à d'autres métaux. En effet, de premiers résultat encourageant ont pu être obtenus notamment sur le Cr(II), le Fe(III), le Mn(II), etc... Ces résultats laissent à penser que cette synthèse peut s'adapter à d'autres métaux et potentiellement donner d'autres composés luminescents.

Dans le dernier chapitre, l'objectif est la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques de différents composés obtenus à partir de la réaction le précurseur **A<sub>1</sub>** et des ligands polytopiques à terminaisons pyridine. Cette réaction emploie pleinement les principes de chimie supramoléculaire et permet d'obtenir facilement une grande gamme de composés caractérisés comme étant des polymères de coordination unidimensionnels. Ces composés présentent systématiquement des propriétés de luminescence à l'état solide variées : un déplacement vers le rouge de la couleur de la lumière émise (parcourant tout le spectre visible du bleu au rouge) est observé par rapport à celle émise par le précurseur **A<sub>1</sub>**. Ce déplacement peut être considérablement modulé en fonction de la nature du connecteur ditopique utilisé, ainsi que l'ensemble des propriétés photophysiques (allure du spectre d'émission, sa variation thermique et la variation thermique du temps de vie de l'état excité). De plus, une propriété inédite de transition thermique irréversible et non destructive a été identifiée. En ce qui concerne les travaux futurs, il est tout d'abord nécessaire de finaliser l'étude des composés obtenus en les étendant aux polymères **C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>**, notamment en ce qui concerne les études thermiques et photophysiques. Des réactions entre le précurseur **A<sub>1</sub>** et d'autres ligands polytopiques (à terminaisons pyridine ou non) sont aussi envisagées.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse mettent en évidence que l'étude des mécanismes de luminescence dans les dérivés supramoléculaires, les polymères de coordination et la découverte d'autres systèmes plus efficaces restent des objectifs d'actualité et peuvent présenter un grand intérêt pour des applications très diverses. Notamment, sur la base des polymères **C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>**, on peut envisager d'élaborer un matériau adapté permettant de réaliser des test de CND (Les Contrôles Non Destructifs) du suivi a posteriori du vécu thermique de supports technologique au sein desquels seraient intégrés de tels matériaux luminescents présentant des transitions thermochromes irréversibles activées thermiquement.

## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse:**

Assemblages polymétalliques luminescents de l'ION Cu(I)

**Nom Prénom de l'auteur : MOUSTAFA KHALIL ALI**

**Membres du jury :**

- Monsieur MASSUE Julien
- Monsieur IZZET Guillaume
- Madame MARVAUD Valérie
- Madame PERRUCHAS Sandrine
- Madame COSTUAS Karine
- Monsieur LESCOP Christophe

Président du jury : *COSTUAS Karine*

Date de la soutenance : 21 Novembre 2019

Reproduction de la these soutenue

- Thèse pouvant être reproduite en l'état  
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 21 Novembre 2019

Le Directeur,

M'hamed DRISSI



Signature du président de jury

*K. COSTUAS*

**Titre :** Assemblages polymétalliques luminescents de l'ion Cu(I)

**Mots clés :** Chimie supramoléculaire, chimie de coordination, ion Cu(I), luminescence, auto-assemblage, structure moléculaire.

**Résumé :** Ce manuscrit décrit en détail la réactivité du précurseur pré-organisé  $A_1$  de formule  $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CN)_2](PF_6)_2$ , basé sur des ions de Cu(I) avec différents types de ligands afin de synthétiser de nouveaux assemblages polymétalliques luminescents. Cette réactivité utilise pleinement les concepts de chimie supramoléculaire guidée par la chimie de coordination (CDS), ce qui permet d'obtenir un grand nombre d'assemblages supramoléculaires polymétalliques complexes et variés de l'ion Cu(I). Ils sont obtenus à partir de synthèses simples et présentent une grande variété de caractéristiques structurales. Sur la base de ce résultat, nous sommes intéressés de voir dans quelle mesure il est possible d'étendre l'approche synthétique originale de chimie supramoléculaire adaptative guidée par la coordination développée au laboratoire à l'utilisation de précurseurs présentant des fragments cyano, tels que

les fragments  $K_2M(CN)_4$  (M= Ni, Pd, Pt),  $K_2Pt(CN)_6$ ,  $K_4M(CN)_8$  (M= Mo et W) et des précurseurs inorganiques anioniques qui ne présentent pas de centre métallique, tels que le  $KC(CN)_3$ , le  $NaN(CN)_2$  et le  $NaN_3$ . Dans le dernier chapitre, le dérivé  $A_1$  a été mis à réagir avec des ligands polytopiques à terminaison pyridine ce qui a permis de caractériser de nouveaux polymères de coordination. Les nouveaux dérivés sont caractérisés en utilisant différentes techniques comme la RMN multinucléaire, des études de diffraction des rayons X sur monocristaux et sur poudre, les spectroscopies UV-Vis et IR. En outre, les propriétés photophysiques (spectre d'émission, mesures des rendements quantiques et des temps de vie des états excités) des matières émissives obtenues ont été étudiées en solution et à l'état solide à température ambiante et à basse température.

**Title :** Luminescent Cu(I) Polymetallic Assemblies

**Keywords:** Supramolecular chemistry, coordination chemistry, Cu(I) ion, luminescence, self-assembly, molecular structure.

**Abstract:** This manuscript describes in detail the reactivity of the pre-organized precursor  $A_1$ , whose molecular formula is  $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CN)_2](PF_6)_2$ , based on Cu(I) ions with different types of ligands in order to synthesize new luminescent polymetallic assemblies. Its reactivity makes full use of the concepts of supramolecular chemistry guided by coordination chemistry (CDS), which makes it possible to obtain a large intricate number and varied polymetallic supramolecular assemblies of the Cu(I) ion. They are obtained from simple syntheses and with a wide variety of structural characteristics. Based on this result, we are interested to see how it is possible to extend the original adaptive coordination driven supramolecular approach developed in our group to the use of precursors bearing cyano fragments,

such as  $K_2M(CN)_4$  (M= Ni, Pd, Pt),  $K_2Pt(CN)_6$ ,  $K_4M(CN)_8$  (M= Mo and W) and also anionic inorganic precursors that do not have a metal centre, such as  $KC(CN)_3$ ,  $NaN(CN)_2$  and  $NaN_3$ . In the last chapter, the  $A_1$  derivative has been reacted with pyridine-terminated polytopic ligands, which has made it possible to characterize novel coordination polymers. The new derivatives are characterized using different techniques such as multinuclear NMR, single-crystal and powder X-ray diffraction studies, UV-Vis and IR spectroscopies. In addition, the photophysical properties (emission spectrum, measurements of quantum yields and life times of the excited states) of the emissive materials obtained have been studied in solution and in the solid state at room temperature and at low temperature.