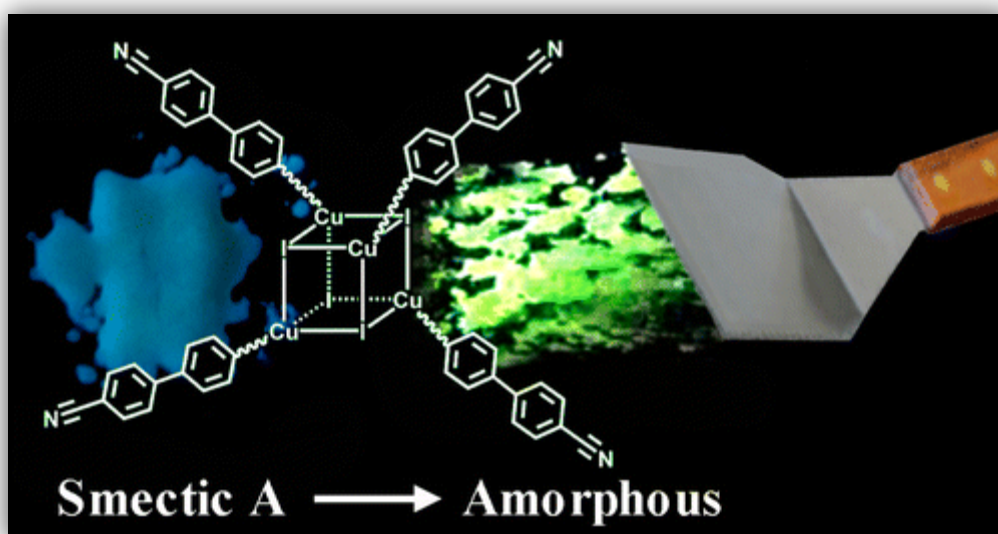


Mechanochromic luminescence and liquid Crystallinity of Molecular Copper Clusters

En chimie, on appelle « cluster » un édifice moléculaire présentant au moins une liaison entre deux atomes métalliques. La famille de clusters étudiée ici, celle des cubanes d'iodure de cuivre, est connue pour ses propriétés de luminescence extrêmement dépendante du milieu environnant. Cette classe de matériau présente en effet du thermochromisme de luminescence (changement de la couleur de luminescence avec la température), du mécanochromisme de luminescence (changement de la couleur de luminescence lorsque le matériau est sollicité mécaniquement), du solvatochromisme de luminescence (changement de la couleur de luminescence en présence de solvant), etc ... Les cubanes d'iodure de cuivre sont composés de 4 atomes de cuivre, 4 atomes d'iode et 4 molécules organiques appelées ligands. Ces dernières offrent de nombreuses possibilités au niveau de la chimie ce qui nous a permis d'y greffer des groupements dit « mésogènes », c'est à dire qui apportent des propriétés de cristal liquide au matériau. En ajoutant les groupements mésogènes, on combine les propriétés de luminescence du cluster avec les propriétés du cristal liquide ce qui permet par exemple au composé étudié de présenter du mécanochromisme de luminescence spontanément réversible à température ambiante.



Abstract :

Molecular copper iodide clusters with the $[Cu_4I_4]$ cubane core have been functionalized by phosphine ligands carrying protomesogenic gallate-based derivatives bearing either long alkyl chains (C8, C12, and C16) or cyanobiphenyl (CBP) fragments. The mesomorphic properties of the functionalized clusters were studied by combining differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM), and small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments. Whereas clusters

functionalized solely with long alkyl chains present amorphous or crystalline states, the cluster carrying CBP fragments displays liquid crystal properties with the formation of a smectic A mesophase from room temperature up to 100 °C. Temperature-dependent photoluminescence measurements show that the CBP derivative displays an unusual luminescence thermochromism which is possibly due to a resonance energy transfer mechanism between the emissive [Cu₄I₄] inorganic and CBP moieties. The emission properties of this original cluster are also sensitive to variation of local order of the molecular assembly. Moreover, the liquid crystalline properties imported on the inorganic core allow for a facile deformation of its local environment, leading to mechanochromic properties related to modulation of intramolecular interactions. Indeed, mechanical constraints on the molecularly self-assembled structure induce changes at the molecular level by modification of the [Cu₄I₄] inorganic cluster core geometry and in particular of the strength of the cuprophilic interactions.

Brendan Huitorel