



# Étude théorique de complexes inorganiques et de clusters métalliques de taille nanométrique : interprétation de leurs structures et de leurs propriétés

Camille Latouche

## ► To cite this version:

Camille Latouche. Étude théorique de complexes inorganiques et de clusters métalliques de taille nanométrique : interprétation de leurs structures et de leurs propriétés. Autre. Université de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013REN1S121 . tel-00968790

**HAL Id: tel-00968790**

**<https://theses.hal.science/tel-00968790>**

Submitted on 1 Apr 2014

**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.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Chimie*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Camille Latouche**

Préparée à l'unité de recherche 6226 ISCR  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière (SPM)

---

**ETUDE THEORIQUE  
DE COMPLEXES  
INORGANIKES ET DE  
CLUSTERS METALLIQUES  
DE TAILLE  
NANOMETRIQUE :  
INTERPRETATION DE  
LEURS STRUCTURES ET  
DE LEURS PROPRIETES**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 30 septembre 2013**

devant le jury composé de :

**Santiago ALVAREZ**

Professeur (Barcelone) / *rapporteur*

**Ilaria CIOFINI**

D. R. CNRS (Paris) / *rapporteur*

**Denis JACQUEMIN**

Professeur (Nantes) / *examineur*

**Marc FOURMIGUE**

D. R. CNRS (Rennes) / *examineur*

**Jean-Yves SAILLARD**

Professeur (Rennes) / *directeur de thèse*

**Abdou BOUCEKKINE**

Professeur (Rennes) / *co-directeur de thèse*



## **Remerciements**

Une thèse, c'est une période de la vie. Ce sont trois années de plaisirs, de galères, d'aides, de tristesses, de joies, d'obstinations. Et comme toute période, il y a des gens qui l'accompagnent. Ces gens m'ont permis de me dépasser, au-delà du prétendu possible. Ce sont tous ces gens que je souhaite remercier.

Dans un premier temps je remercie grandement M. J.-Y. SAILLARD de m'avoir proposé cette thèse, accueilli au sein du laboratoire qu'il dirigeait, encadré à la fois avec douceur et fermeté pour me former et extraire le maximum qu'il pouvait de moi. En plus d'être un scientifique plus délocalisé qu'un électron (preuve de son excellence), il a toujours su répondre à mes questions, me prodiguer des conseils avisés dans bien des domaines, scientifiques ou non. Enfin, trois choses me manqueront particulièrement vous concernant : nos discussions scientifiques, nos rencontres fortuites dans les salons viticoles et votre barbe.

La deuxième personne qui a contribué à ces trois années extraordinaires c'est M. A. BOUCEKKINE, homme d'une sagesse extrême, toujours à l'écoute des gens, d'une gentillesse que personne ne peut égaler. Je vous remercie, chef, pour l'homme que vous êtes. Pour le directeur de thèse exceptionnel que vous êtes. Pour votre disponibilité, comme J.-Y., en toutes circonstances. Pour nos moments d'échanges scientifiques intenses et productifs. Et pour bien des choses que seuls nous savons. Merci du fond du cœur pour ces trois merveilleuses années. Egalement avec vous, trois choses me manqueront : nos discussions de tous les jours, nos collaborations scientifiques et votre calme en toutes circonstances.

D'autres personnes m'ont été d'un soutien indéfectible dans le groupe de Chimie Théorique Inorganique. Mon encadrante Mme S. KAHLAL, toujours prête à discuter de tout et de rien, de sciences comme de la vie. Que nos collaborations restent et demeurent. Mon « père » spirituel, M. J.-F. HALET, je te remercie de nos discussions d'homme à homme sur mes interrogations scientifiques, sur mon devenir, sur les technologies, sur tout en général. Je te remercie également pour ton soutien dans toutes les circonstances. Juste un conseil Jeff, stop MAC !

Je remercie de même Mme H. SAHNOUNE, doctorante durant la même période que moi, pour nos trois années de voisinage, de copinage, d'échanges et d'amitiés. Merci également à mon pote Krishna, de sa présence et de nos discussions quotidiennes. Thx dude. Enfin, j'aurais une pensée pour une personne qui contribue au bon déroulement des choses dans le

groupe, une personne sans qui les choses ne tourneraient pas rond, il s'agit de Mme S. NOGUES, notre gestionnaire.

CTI est un groupe fantastique et j'ai eu la chance d'avoir très majoritairement des interactions liantes avec les gens qui le composent. A toutes ces personnes, merci d'être présentes pour contribuer à la bonne humeur du groupe et à la vie de celui-ci.

Je tiens également à remercier les gens extérieurs de l'environnement de travail. Eux aussi, bien trop souvent oubliés, ont permis la continuité de ce travail.

Premièrement mes amis proches, Kaz, Kurt, Clec, Benny, Mathilde, Vlady, je vous remercie pour votre soutien. Sans vous, la vie me serait bien fade. Et comme le dit Jean Boccace, « *plus étroits que ceux du sang et de la famille sont les liens de l'amitié* ».

Deuxièmement, ma famille. Frère, sœurs, parents, tous avez été présents dans ma vie mais plus particulièrement durant ces trois années.

Enfin, il ne reste plus que toi, mon toi à moi. Toi qui sais tout de moi. Toi qui es en moi. Toi qui fais que je suis moi.



# Table des matières

|                                                                                                                                                                          |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>                                                                                                                                             | <b>1</b>      |
| <b>1. Bibliographie</b>                                                                                                                                                  | <b>11</b>     |
| <br><b>INTRODUCTION PREMIERE PARTIE : ETUDE DES CLUSTERS<br/>INORGANQUES DU CUIVRE(I) ET DE L'ARGENT(I) STABILISES PAR DES<br/>LIGANDS DITHIO ET DISELENO CHELATANTS</b> | <br><b>16</b> |
| <b>1. Bibliographie</b>                                                                                                                                                  | <b>18</b>     |
| <br><b>CHAPITRE 1 : CLUSTERS OCTANUECLAIRES DU CUIVRE(I) ET DE<br/>L'ARGENT(I) A LIGAND DICHALCOGENOPHOSPHATE</b>                                                        | <br><b>20</b> |
| <b>1. Introduction</b>                                                                                                                                                   | <b>20</b>     |
| <b>2. Méthodes de calculs</b>                                                                                                                                            | <b>22</b>     |
| <b>3. Analyse des structures simulées</b>                                                                                                                                | <b>22</b>     |
| <i>a. Clusters du cuivre</i>                                                                                                                                             | <i>22</i>     |
| <i>b. Clusters de l'argent</i>                                                                                                                                           | <i>31</i>     |
| <i>c. Clusters mixtes Cu<sub>4</sub>/Ag<sub>4</sub></i>                                                                                                                  | <i>32</i>     |
| <b>4. Caractérisation des clusters contenant un fluorure encapsulé</b>                                                                                                   | <b>35</b>     |
| <b>5. Analyse de la liaison</b>                                                                                                                                          | <b>36</b>     |
| <b>6. Comportement dynamique des espèces contenant l'hydrure</b>                                                                                                         | <b>44</b>     |
| <b>7. Conclusion</b>                                                                                                                                                     | <b>47</b>     |
| <b>8. Bibliographie</b>                                                                                                                                                  | <b>48</b>     |
| <br><b>CHAPITRE 2 : CLUSTERS HEXA- ET HEPTANUCLEAIRES DU CUIVRE(I) ET DE<br/>L'ARGENT(I) A LIGAND DICHALCOGENOPHOSPHATE</b>                                              | <br><b>52</b> |
| <b>1. Introduction</b>                                                                                                                                                   | <b>52</b>     |
| <b>2. Méthodes de calculs</b>                                                                                                                                            | <b>53</b>     |
| <b>3. Analyse structurale des espèces heptanucléaires</b>                                                                                                                | <b>54</b>     |
| <i>a. Les clusters Ag<sub>7</sub>(H)[E<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> (E = S, R = Et ; E = Se, R = <sup>i</sup>Pr)</i>                                        | <i>54</i>     |
| <i>b. Les séries de clusters [Cu<sub>7</sub>(X)(E<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>q</sup> (X = □, H, F, Cl, Br, O, S)</i>                                    | <i>58</i>     |

|                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. Analyse structurale des espèces hexanucléaires <math>[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q</math></b> | <b>62</b> |
| <b>5. Analyse de la liaison</b>                                                                                          | <b>66</b> |
| <i>a. Les clusters <math>[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q</math></i>                                   | 66        |
| <i>b. Les clusters <math>[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q</math></i>                                   | 68        |
| <b>6. Commentaires généraux et conclusion</b>                                                                            | <b>69</b> |
| <b>7. Bibliographie</b>                                                                                                  | <b>72</b> |

### **CHAPITRE 3 : CLUSTERS UNDECA- ET DODECANUCLEAIRES DU CUIVRE(I) ET DE L'ARGENT(I) A LIGAND DICHALCOGENOPHOSPHATE**

**76**

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introduction</b>              | <b>76</b> |
| <b>2. Méthodes de calculs</b>       | <b>77</b> |
| <b>3. Clusters undecanucléaires</b> | <b>78</b> |
| <b>4. Clusters dodecanucléaires</b> | <b>83</b> |
| <b>5. Conclusion</b>                | <b>86</b> |
| <b>6. Bibliographie</b>             | <b>87</b> |

### **CONCLUSION PREMIERE PARTIE**

**91**

### **INTRODUCTION SECONDE PARTIE : PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES ET DE LUMINESCENCE DE COMPLEXES INORGANQUES DE L'OR(I) ET DU PLATINE(II)**

**96**

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| <b>1. Bibliographie</b> | <b>96</b> |
|-------------------------|-----------|

### **CHAPITRE 4 : ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET SPECTROSCOPIQUES DE COMPLEXES INORGANQUES DE L'OR(I)**

**99**

|                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1. Introduction</b>                                                       | <b>99</b>  |
| <b>2. Méthodes de calculs</b>                                                | <b>100</b> |
| <b>3. Résultats et discussion</b>                                            | <b>100</b> |
| <i>a. Structures géométriques</i>                                            | 100        |
| <i>b. Structure électronique et propriétés spectroscopiques du composé 4</i> | 102        |

|                                                                                |                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| c.                                                                             | <i>Structure électronique et propriétés spectroscopiques des composés 1, 2 et 3</i>  | 105        |
| <b>4.</b>                                                                      | <b>Conclusion</b>                                                                    | <b>113</b> |
| <b>5.</b>                                                                      | <b>Bibliographie</b>                                                                 | <b>114</b> |
|                                                                                |                                                                                      |            |
| <b>CHAPITRE 5 : ETUDE DES PROPRIETES EMISSIVES DE COMPLEXES DE PLATINE(II)</b> |                                                                                      | <b>118</b> |
| <b>1.</b>                                                                      | <b>Introduction</b>                                                                  | <b>118</b> |
| <b>2.</b>                                                                      | <b>Méthodes de calculs</b>                                                           | <b>121</b> |
| <b>3.</b>                                                                      | <b>Propriétés structurales</b>                                                       | <b>122</b> |
| a.                                                                             | <i>Complexes <math>C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Ph-X</math> (a1-a5)</i>        | 122        |
| b.                                                                             | <i>Complexes <math>C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Py</math> (b1-b4)</i>          | 124        |
| <b>4.</b>                                                                      | <b>Structure électronique et spectres d'absorption UV-Visible</b>                    | <b>126</b> |
| a.                                                                             | <i>Complexes <math>C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Ph-X</math> (a1-a5)</i>        | 126        |
| b.                                                                             | <i>Complexes <math>C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Py</math> (b1-b4)</i>          | 130        |
| c.                                                                             | <i>Complexes <math>C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Ph-HCC-CN_2</math> (c1-c2)</i> | 135        |
| <b>5.</b>                                                                      | <b>Phosphorescence</b>                                                               | <b>140</b> |
| a.                                                                             | <i>Modulation de la couleur de phosphorescence</i>                                   | 140        |
| b.                                                                             | <i>Détection d'ions cyanures</i>                                                     | 142        |
| <b>6.</b>                                                                      | <b>Conclusion</b>                                                                    | <b>143</b> |
| <b>7.</b>                                                                      | <b>Bibliographie</b>                                                                 | <b>145</b> |
| <b>8.</b>                                                                      | <b>Annexes</b>                                                                       | <b>148</b> |
|                                                                                |                                                                                      |            |
| <b>CONCLUSION SECONDE PARTIE</b>                                               |                                                                                      | <b>160</b> |
|                                                                                |                                                                                      |            |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>                                     |                                                                                      | <b>162</b> |



# Introduction Générale

---

Le groupe de Chimie Théorique Inorganique au sein duquel j'ai préparé ma thèse, s'intéresse en particulier à l'application des méthodes de chimie quantique à la compréhension de la stabilité, de la structure et des propriétés des complexes inorganiques et organométalliques de métaux de transition. Les relations entre nombres d'électrons de valence et structure, ainsi qu'entre structure et propriétés sont par conséquent au cœur des problématiques de ce groupe qui s'est (entre-autre) spécialisé dans l'interprétation de structures moléculaires complexes et/ou inattendues. En effet, la stabilité thermodynamique et cinétique d'une molécule ainsi que ses propriétés physicochimiques sont intimement liées à sa structure moléculaire, laquelle dépend du nombre d'électrons de valence, et ceci d'autant plus fortement que la molécule est suffisamment stable pour être isolée au laboratoire dans les conditions les plus « ordinaires » possibles. On parle alors de molécule *viabile* au sens de Hoffmann, Schleyer et Schaefer.<sup>1</sup> Selon ces auteurs, une molécule est *viabile* si les critères suivants sont respectés : écart important entre l'orbitale moléculaire (OM) la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO), absence de fréquence de vibration imaginaire, plus basse fréquence suffisamment élevée ainsi que résistance à la fragmentation ou à l'isomérisation.

La plupart des molécules stables respectent ce que les anglo-saxons nomment le *closed-shell principle*, que l'on peut traduire par « principe de la couche fermée ». Selon ce principe, une molécule est (en général) stable lorsque l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO est important. Dans une telle situation, les orbitales occupées sont généralement les orbitales liantes et non liantes et les orbitales vacantes sont généralement les orbitales antiliantes. La présence de ce grand écart procure à la molécule une stabilité Jahn-Teller, et donc une stabilité thermodynamique, mais bien souvent aussi une stabilité cinétique à partir du moment où le principe de la couche fermée favorise une HOMO basse énergétiquement et une LUMO bien plus haute.<sup>2</sup>

Les relations entre le nombre d'électrons et la structure moléculaire découlent du principe de la couche fermée. En effet, si, à une molécule respectant ce principe, une (ou plusieurs) paire(s) d'électron(s) est (sont) formellement ajoutée(s) ou enlevée(s), alors le principe n'est plus respecté et le système considéré est instable. On peut voir cette instabilité comme étant de type Jahn-Teller (premier ou deuxième ordre). Celle-ci va entraîner une distorsion

conduisant à une nouvelle structure, qui va, quant à elle, satisfaire le principe de la couche fermée. Par conséquent, à une structure donnée correspond (en général) un compte électronique donné et inversement. Bien entendu, on trouve de nombreuses exceptions à cette loi (l'isomérisie par exemple), mais néanmoins cette relation structure/nombre d'électrons est très forte en chimie, y compris en chimie de l'état solide pourvu que la covalence ne soit pas trop faible.<sup>2,3</sup> Le but principal de la chimie structurale fondamentale est de dégager empiriquement ou théoriquement les règles qui décrivent ces relations structure/nombre d'électrons. Ces règles diffèrent en fonction des grands domaines de la chimie.

Si par exemple, on admet que la molécule considérée peut être décrite comme ayant un mode de liaisons localisées, c'est-à-dire que le nombre d'OMs liantes est égal au nombre d'OMs antiliantes et au nombre de liaisons (au sens de Lewis), mais aussi que le nombre de liaisons dans lesquelles est impliqué un élément ne peut excéder son nombre d'orbitales atomiques (OA) de valence, alors le principe de la couche fermée se ramène à la règle dite EAN (*Effective Atomic Number*).<sup>4</sup> Cette règle stipule que dans une molécule, tout atome doit avoir dans son environnement un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare le plus proche de sa période. Cette règle ne permet pas d'interpréter intégralement la structure moléculaire en fonction du nombre d'électrons, mais seulement une partie de celle-ci : la connectivité. Pour les éléments principaux, la règle EAN fixe le nombre d'électrons de valence à 8. C'est la règle de l'octet qui règne de façon quasi-hégémonique sur la chimie organique. Pour les éléments de transition, la règle EAN prévoit un compte de 18 électrons.<sup>5</sup> La règle des 18 électrons est largement respectée en chimie organométallique. On peut la déduire du diagramme d'interactions orbitales d'un complexe  $ML_n$  (M = métal de transition, L = ligand à 2 électrons) qui est représenté sur la Figure 1. Ce diagramme assume seulement que le principe de la couche fermée est respecté et que le mode de liaison est localisé (nombre d'OM liantes = nombre d'OM antiliantes =  $n \leq$  nombre d'OA de M, soit 9).

On peut expliquer la règle de l'octet d'une façon similaire, par exemple à partir du diagramme d'interaction d'une molécule  $AH_n$  (A = élément principal et  $n \leq$  nombre d'OA de A, soit 4).<sup>2</sup> Ainsi on peut voir sur la Figure 1 que le principe de la couche fermée implique l'occupation des  $n$  orbitales liantes et  $(9-n)$  orbitales non liantes, conduisant à un total de 18 électrons dans des OM à localisation métallique significative. Cependant, les exceptions à la règle des 18 électrons sont nombreuses. Ainsi, des pans entiers de la chimie de coordination dite « minérale », domaine dans lequel la covalence est souvent faible, échappent à cette règle. Mais il existe des familles de complexes, qui bien que très covalents, ne respectent pas

la règle des 18 électrons. Parmi ceux-ci figurent la plupart des composés qui sont étudiés dans cette thèse (Figure 2). Il s'agit des complexes plans ( $ML_4$  ou  $ML_3$ ) et des complexes linéaires  $ML_2$ . Dans ces cas spécifiques, parmi les  $(9 - n)$  orbitales métalliques non-liantes de la Figure 1, une (cas des complexes plans) ou deux (cas des complexes linéaires) d'entre elles sont des orbitales de valence  $p$ . Dans le cas des complexes plans, il s'agit d'une orbitale  $p_z$  perpendiculaire au plan.

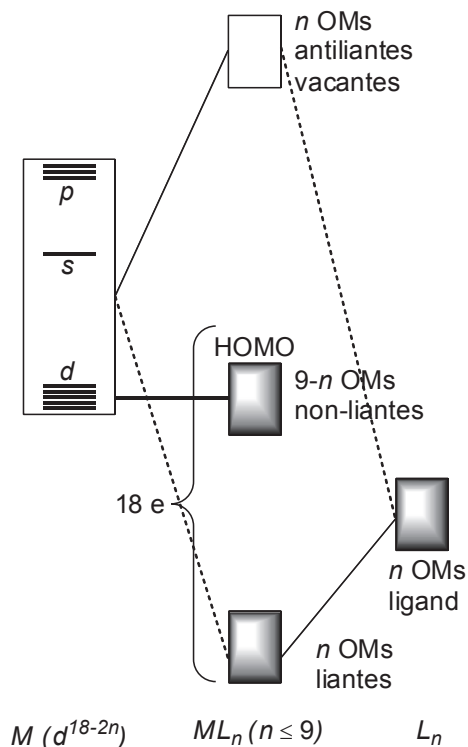


Figure 1. Diagramme d'interactions orbitales d'un complexe  $ML_n$  ( $M$  = métal de transition ;  $L$  = ligand à 2 électrons ;  $n \leq 9$ ). Cas général où les  $(9-n)$  orbitales non liantes sont à caractère  $d$ .

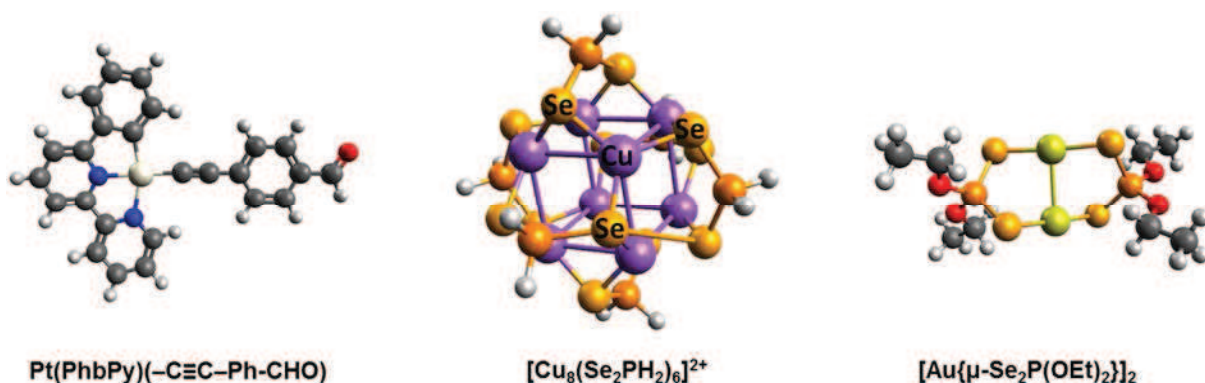


Figure 2. Exemples de composés étudiés. Complexe de platine  $ML_4$  (gauche), cluster de cuivre  $ML_3$  (centre) et complexes d'or  $ML_2$  (droite).

Dans le cas des complexes linéaires, il s'agit de deux orbitales  $p_\pi$  perpendiculaires à l'axe moléculaire. Dans les deux cas, ces OAs  $p$  sont rigoureusement non-liantes par symétrie. Du fait de la haute énergie de la sous-couche de valence  $p$ , ces orbitales ne sont pas « accessibles » aux électrons. En d'autres termes, le principe de la couche fermée est respecté lorsque ces OAs ne sont pas occupées, ce qui conduit respectivement à un compte favorable de 16 ou 14 électrons. Ces cas particuliers sont schématisés sur la Figure 3.

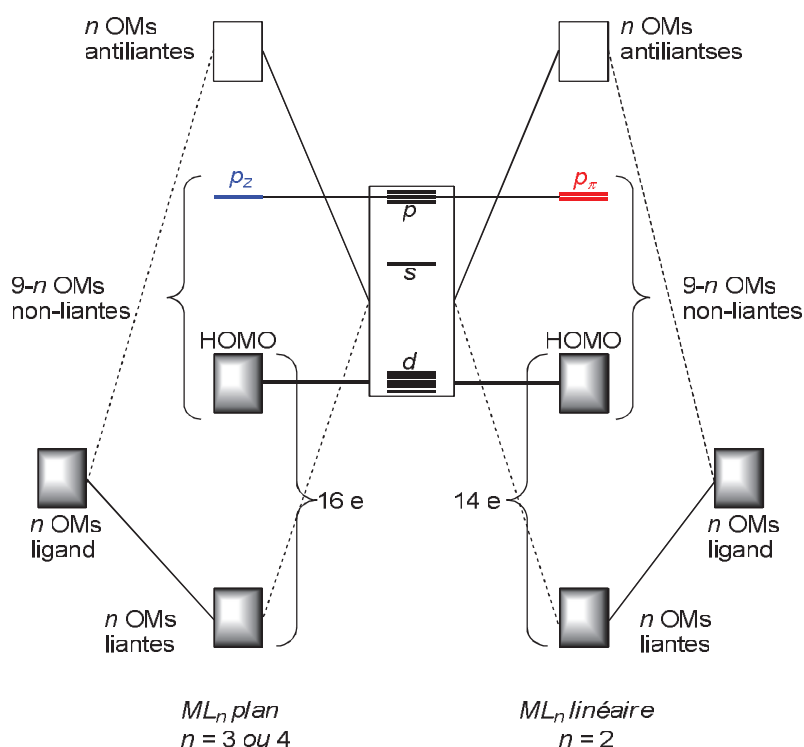


Figure 3. Diagrammes d'interactions de complexes plans (gauche) et linéaire (droite). L'axe principal est orienté selon  $z$ .

On notera que dans ces cas particuliers, le centre métallique dispose d'une (ou deux) orbitale(s) vacante(s) de relativement basse énergie, centrée(s) sur le métal et relativement diffuse(s). Cette situation peut conférer au composé des propriétés particulières. Nous aurons à revenir sur ce point dans les chapitres suivants.

Dans les composés où la connectivité entre les atomes devient plus grande que leur nombre d'orbitales atomiques, le mode de liaison ne peut plus être considéré comme de type localisé, et par conséquent la règle EAN n'est plus valide. C'est le cas de nombreux clusters (ou agrégats) moléculaires, qu'ils soient constitués d'atomes du groupe principal et/ou de métaux de transition. Le mot cluster a été défini dans les années 1960 par Cotton et s'appliquait à l'époque spécifiquement aux composés de métaux de transitions inorganiques.<sup>6</sup> Le cluster

était défini comme « un groupe fini d'atomes métalliques liés entre eux, bien que des atomes non métalliques peuvent être impliqués dans le cluster ». Depuis, le sens du mot cluster a été étendu à tous les éléments du tableau périodique et désigne un composé dans lequel un groupe d'atomes liés entre eux forme un arrangement polyédrique ou polygonal et auquel sont attachés des ligands situés à l'extérieur du polyèdre.<sup>7</sup> Outre l'aspect purement fondamental, l'intérêt pour ces composés repose sur diverses applications telles que la catalyse, les propriétés optiques et de luminescence.<sup>8</sup>

Si du fait de la grande connectivité présente dans de nombreux composés clusters, la règle EAN ne peut s'appliquer, la chimie structurale des clusters moléculaires viables obéit toujours au principe de la couche fermée.<sup>1</sup> Selon le type de cluster et la nature des liaisons qu'ils présentent, plusieurs modèles qualitatifs ont été développés pour décrire leur structure électronique et interpréter leur structure sur la base de comptes électroniques favorables qui satisfont au principe de la couche fermée.<sup>9,10</sup>

Les règles établies par Wade et Mingos sont sans doute les plus connues.<sup>11,12</sup> Ces règles ont d'abord été élaborées empiriquement pour les clusters boranes et carboranes avant d'être étendues aux clusters organométalliques, en se basant sur le concept de l'analogie isolobale.<sup>13</sup> Une justification théorique de ces règles, qui relie la structure géométrique (nature polyédrique) des clusters à leur nombre d'électrons a été apportée par Wales et Stone à l'aide de la théorie des tenseurs d'harmoniques de surface (*Tensor Surface Harmonics* ou TSH en anglais)<sup>14</sup> s'appuyant sur un modèle de l'électron sur une sphère. L'utilisation de la TSH a permis d'interpréter la chimie structurale d'un très grand nombre de familles de clusters inorganiques de métaux de transition, notamment en fonction du nombre et de la nature des orbitales frontières portées par les fragments  $ML_n$  qui composent la cage du cluster. L'ensemble cohérent des règles structure/nombre d'électrons qui en découlent est regroupé sous le terme de Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (Polyhedral Skeletal Electron Pair (PSEP) Theory en anglais).<sup>11,12,15,16</sup>

Ce type de modèle est particulièrement bien approprié à l'étude de clusters dans lesquels les électrons associés aux liaisons sont essentiellement délocalisés sur la surface de la cage sphérique. Pour des clusters plus compacts, dans lesquels les électrons sont délocalisés dans tout le volume du cluster, une autre approche qualitative est parfois utilisée, basée sur un modèle de l'électron dans une sphère. C'est le modèle du *Jellium*, ou du *super-atome*.<sup>17</sup> Ce modèle, provenant de la physique nucléaire s'est montré particulièrement efficace pour

rationaliser la stabilité de clusters nus en fonction de leur nucléarité. A cause de ses limites conceptuelles (positions atomiques non prises en compte, par exemple) cette approche n'est que d'une utilité limitée en chimie inorganique. Néanmoins, elle s'est avérée être un modèle efficace pour l'étude de nanoparticules d'or,<sup>18</sup> ainsi que de nanoclusters d'or protégés par des ligands et dans lesquels le degré d'oxydation moyen du métal est intermédiaire entre 0 et 1 (Figure 4). Il s'applique aussi à certains nanoclusters dont le squelette est constitué de gallium et d'aluminium.<sup>19</sup>

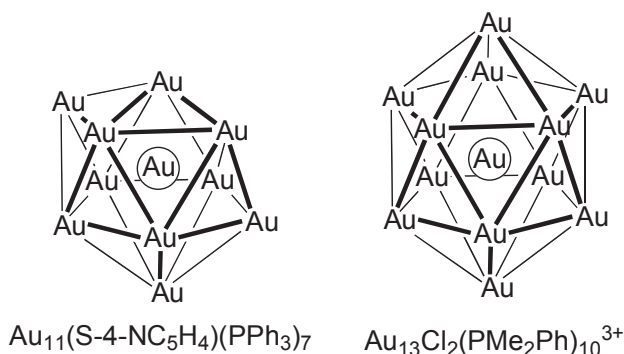


Figure 4. Exemples de clusters dont le nombre d'électrons est en accord avec celui prédit par le modèle du *Jellium*.<sup>20,21</sup>

Comme nous venons de le voir, les règles de la théorie PSEP ainsi que celles du modèle du *Jellium* s'appliquent à des clusters dans lesquels des électrons sont associés à des interactions liantes existant entre atomes constituant le squelette de la cage cluster. Du fait du mode de liaison généralement délocalisé entre ces atomes, l'ordre formel de liaison entre deux d'entre eux est compris entre 0 et 1. Il se trouve que ce n'est pas le cas des clusters du cuivre(I) et de l'argent(I) étudiés dans cette thèse. En effet, dans ces composés chacun des centres métalliques est dans une configuration locale que l'on peut presque toujours décrire en première approximation comme étant de type  $\text{ML}_3$  trigonale plane, donc stable à 16 électrons. Dans cette situation, l'ordre formel de liaison métal-métal vaut zéro et l'architecture métallique est maintenue par la charpente des liaisons M-L assurées par des ligands pontants. Il existe néanmoins entre les métaux de faibles interactions attractives de type  $d^{10}\text{-}d^{10}$  (couche fermée-couche fermée).<sup>22</sup> L'origine de ces interactions a été attribuée aux forces de dispersion,<sup>23</sup> au mélange entre les orbitales vacantes  $s/p$  et les orbitales occupées  $d$ ,<sup>24</sup> ou encore à des effets relativistes (dans le cas des métaux lourds).<sup>25</sup> L'action combinée de ces trois facteurs n'est pas exclue. Ce potentiel attractif, faible et mou, apporte une stabilité supplémentaire à la cage cluster et contribue à sa flexibilité structurale. Cet effet est toutefois

difficile à modéliser en méthode DFT. Remarquons que ce type d'interaction  $d^{10}-d^{10}$  n'est pas réservé aux interactions intramoléculaires, mais peut aussi être responsable d'associations intermoléculaires comme dans les complexes oligomériques de l'or(I) qui sont discutés dans cette thèse.

Différentes études portant sur les interactions  $d^{10}-d^{10}$  ont démontré que des composés de ce type présentent des propriétés émissives particulièrement intéressantes.<sup>26</sup> Certains des clusters du cuivre(I) et de l'argent(I) cités ci-dessus, ainsi que d'autres composés de métaux de transition, comme les complexes du platine(II) faisant l'objet du dernier chapitre de cette thèse, présentent aussi des propriétés de luminescences intéressantes.<sup>27</sup> On distingue généralement parmi les différents modes de luminescence deux voies d'émissions prépondérantes : la fluorescence et la phosphorescence que l'on peut expliquer à partir du diagramme de Jablonski (Figure 5).

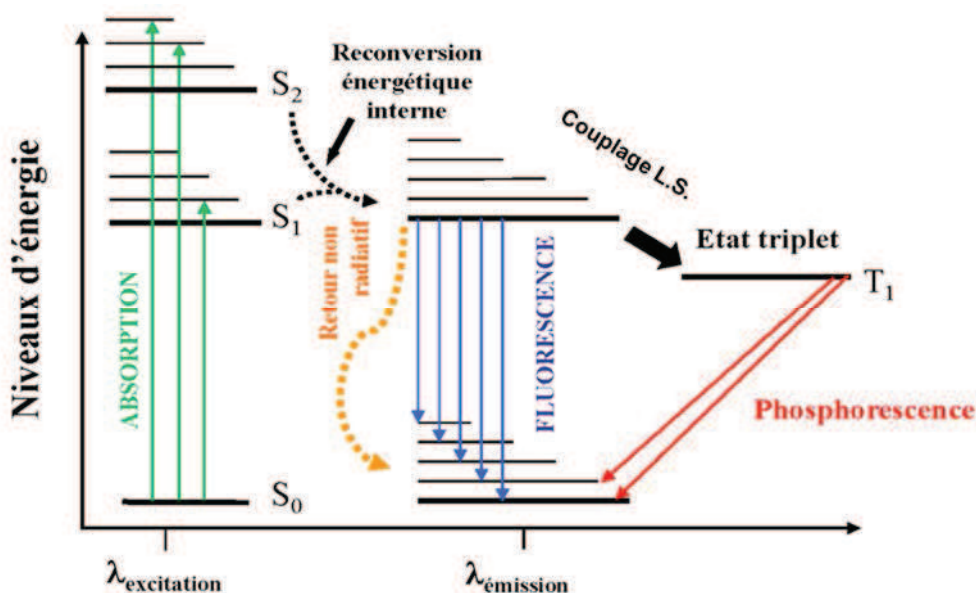


Figure 5. Diagramme de Jablonski simplifié.

Une molécule dite fluorescente a la propriété d'absorber un rayonnement lumineux (excitation) et de restituer très rapidement l'énergie absorbée sous la forme d'une émission lumineuse généralement de longueur d'onde plus grande que celle absorbée et d'une durée de l'ordre de la nanoseconde. Dans le cas d'une molécule non radicalaire, cette désexcitation s'effectue d'un état singulet excité vers l'état fondamental singulet. La multiplicité de spin est donc la même entre l'état excité et l'état fondamental.

A l'inverse, la phosphorescence est caractérisée par une émission lumineuse de plus longue durée (microseconde). L'excitation du système initialement dans son état fondamental singulet conduit à un état excité de même multiplicité de spin. Une transition non radiative interne rendue possible par l'existence du couplage spin-orbite permet d'accéder à un état triplet de plus basse énergie, à partir duquel se produira la phosphorescence. Les complexes de platine et d'iridium présentent bien souvent une telle propriété.<sup>28</sup>

Dans ce travail de thèse nous avons cherché à établir, avec l'aide d'outils de la chimie quantique, les différentes relations associant stabilité, structure, et propriétés optiques de complexes et clusters de métaux de transition de la droite du tableau périodique. Ce travail de chimie théorique appliquée s'est déroulé dans le cadre de collaborations très étroites avec des groupes de chimistes expérimentateurs. L'une a eu lieu avec le groupe du Pr. Chen-Wei Liu (National Dong-Hwa University, Taiwan) qui développe une chimie très riche sur des clusters et des complexes de métaux(I) du groupe 11 stabilisés par des ligands dithio- ou disélénio. D'autres collaborations dans le cadre de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes ont été effectuées avec les Drs. Jean-Luc Fillaut et Véronique Guerchais sur des complexes inorganiques émissifs du platine.

Dans la première partie, il sera discuté des composés des propriétés structurales de clusters du cuivre(I) et de l'argent(I) à ligand dichalcogéno et des composés qui en dérivent par insertion d'anions. La seconde partie de ce manuscrit s'articule autour de complexes de l'or(I) et du platine(II) pour leurs propriétés spectroscopiques, et dont les propriétés émissives sont particulièrement intéressantes pour des applications dans les OLEDs ou des capteurs chimiques par exemple.

Publications ayant un rapport direct avec ce qui est présenté dans ce manuscrit :

“Switching of excited states in cyclometalated platinum complexes incorporating pyridyl-acetylide ligands (Pt–CC–py): a combined experimental and theoretical study” C. Latouche, P.-H. Lanoë, J. A. G. Williams, V. Guerchais, A. Boucekkine and J. L. Fillaut *New J. Chem.*, **2011**, 35, 2196–2202.

“A  $\mu_9$ -Iodide in a Tricapped Trigonal-Prismatic Geometry” Y.-J. Li, C. Latouche, S. Kahlal, J.-H. Liao, R. S. Dhayal, J.-Y. Saillard and C.-W. Liu *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7439-7441.

“Structure and Spectroscopic Properties of Gold(I) Disélénophosph(in)ate Complexes: A Joint Experimental and Theoretical Study” C. Latouche, Y.-C. Lee, J.-H. Liao, E. Furet, J.-Y. Saillard, C.-W. Liu and A. Boucekkine *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 11851–11859.

“ $[Ag_7(H)\{E_2P(OR)_2\}_6]$  ( $E = Se, S$ ): Precursors for the Fabrication of Silver Nanoparticles” C.-W. Liu, Y.-R. Lin, C.-S. Fang, C. Latouche, S. Kahlal and J.-Y. Saillard *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 2070-2077.

“Switching of reverse charge transfers for a rational design of an OFF-ON phosphorescent chemodosimeter of cyanide anions” J.-L. Fillaut, H. Akdas-Kilig, E. Dean, C. Latouche and A. Boucekkine *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 4890-4897.

“Shape Modulation of Octanuclear Cu(I) or Ag(I) Dichalcogeno Template Clusters with Respect to the Nature of their Encapsulated Anions: A Combined Theoretical and Experimental Investigation” C. Latouche, S. Kahlal, E. Furet, P.-K. Liao, Y.-R. Lin, C.-S. Fang, J. Cuny, C.-W. Liu and J.-Y. Saillard *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 7752-7765.

“Cyclometalated Platinum(II) with Ethynyl-linked Azobenzene Ligands : a novel Switching mode” P. Savel, C. Latouche, T. Roisnel, H. Akdas-Kilig, A. Boucekkine and J.-L. Fillaut *soumis pour publication*.

“Anion Encapsulation and Shape Modulation in Hepta- and Hexa-nuclear Cu(I) Dichalcogeno Clusters: A Theoretical and Experimental Investigation” C. Latouche, S. Kahlal, E. Furet, C.-W. Liu and J.-Y. Saillard *soumis pour publication*.

Publications n'ayant pas un rapport direct avec ce qui est présenté dans ce manuscrit :

*“Rhenium complexes bearing phosphole–pyridine chelates: simple molecules with large chiroptical properties”* E. Takacs, A. Escande, N. Vanthuyne, C. Roussel, C. Lescop, E. Guinard, C. Latouche, A. Boucekkine, J. Crassous, R. Réau and M. Hissler *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6705-6707.

*“Mild uncatalyzed hydroamination of an electrophilic alkyne, ethynylcobalticinium”* Y. Wang, A. Rapakousiou, C. Latouche, J.-C. Daran, A. Singh, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J.-Y. Saillard and D. Astruc *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5862-5864.

*“Linear and Nonlinear Optical Properties of Novel Tris-Cyclometallated  $\pi$ -Conjugated 2-Phenylpyridine Ir(III) Complexes”* M. Zaarour, A. Singh, C. Latouche, J. A. Gareth Williams, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, A. Boucekkine, H. Le Bozec, V. Guerchais, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto and A. Valore *Inorg. Chem.* 10.1021/ic400541e.

*“Cyclometallated 4-styryl-2-phenylpyridine Pt(II) acetylacetonate complexes as second-order NLO building blocks for SHG active polymeric films”* A. Colombo, C. Dragonetti, D. Morinotto, S. Righetto, D. Roberto, S. Tavazzi, M. Escadeillas, V. Guerchais, H. Le Bozec, A. Boucekkine and C. Latouche *soumis pour publication*.

*“Functionalized styryl Iridium(III) complexes as active second-order NLO chromophores and building blocks for SHG polymeric films”* C. Dragonetti, A. Colombo, D. Marinotto, S. Righetto, A. Valore, M. Escadeillas, V. Guerchais, H. Le Bozec, A. Boucekkine and C. Latouche *soumis pour publication*.

## 1. Bibliographie

1. Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164-7167.
2. Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1985**.
3. (a) Burdett, J. K. *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, **1995**. (b) Iung, C.; Canadell, E. *Description orbitale de la structure électronique des solides*, Ediscience International, **1997**. (c) Canadell, E.; Doublet, M.-L.; Iung, C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*, Oxford University Press, **2012**. (d) Fehlner, T. P.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. *Molecular Clusters A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, **2007**.
4. (a) Sidgwick, N. V. *J. Chem. Soc.* **1941**, 433-443. (b) Laing, M. Effective Atomic Number and Valence-Shell Electron-Pair Repulsion 60 Years Later. *Coordination Chemistry, A Century of Progress*; Kauffman, G. B., Ed.; ACS Symposium Series: American Chemical Society: **1994**, Vol. 565, Chapitre 15; pp. 193-198.
5. (a) Sidgwick, N. V. *Trans. Faraday. Soc.*, **1923**, *19*, 469-475. (b) Tolman, C. A., *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, *1*, 337-353.
6. (a) Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217-1220. (b) Cotton, F. A. *Quart. Rev.* **1966**, *20*, 389-401. (c) Cotton, F. A. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 240-247.
7. Cotton, F. A.; *Chemical Application of Group Theory*, John Wiley & Sons: New York, **1990**, 3<sup>ème</sup> ed, p. 230.
8. (a) *Transition Metal Clusters*; Johnhson, B. F. G., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1980**. (b) *The Chemistry of Metal Cluster Compounds*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D., Eds.; VCH: New York, **1990**. (c) *Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Clusters*; Gonzalez-Moraga, G., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1993**. (d) *Clusters and Colloids – From Theory to Applications*; Schmid, G., Ed.; VCH: Weinheim, **1994**. (e) Early Transition Metal Clusters with  $\pi$ -Donor Ligands, M. H. Chisholm, Ed.; Wiley-VCH: New York, **1995**. (f) *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P.; Oro, L.; Raithby, P. R. Eds, Wiley-VCH:

- Weinheim, **1999**. (g) *Nanoparticles. From Theory to Application*; Schmid, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
9. Mingos, D. M. P.; Wales, D. J. *Introduction to Cluster Chemistry*; Englewood Cliffs: Prentice-Hall, **1990**.
10. (a) Pacchioni, G.; Krüger, S.; Rösch, N. *Electronic Structure of Naked, Ligated and Supported Transition Metal Clusters from "First Principles" Density Functional Calculations*. In *Metal Clusters in Chemistry*, Braunstein, P.; Oro, L.; Raithby, P. R. Eds, Wiley-VCH: Weinheim, **1999**, pp. 1392-1433. (b) Gautier, R.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. *Computational Methods: Transition Metals Clusters*. In *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Solomon, E. I.; Scott, R. A.; King, R. B. Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2009**, pp. 539-550. (c) Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y., *Theoretical Treatment of Ligated Clusters Containing Transition Metals*, *Comprehensive Inorganic Chemistry 2* (Reedijk, J.; Poeppelemeier, K. Eds), vol. 9: *Theory and Methods* (Alvarez, S. volume Ed.), Elsevier, **2013**, sous presse.
11. (a) Wade, K. *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1971**, 792-793. (b) Wade, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 559-562. (c) Wade, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 563-566. (d) Wade, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 823-827. (e) Wade, K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66. (f) Wade, K. Some Bonding Considerations. In *Transition Metal Clusters*; Johnson, B. F. G., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1980**, Chapitre 3; pp. 193-264.
12. (a) Mingos, D. M. P. *Nature Phys. Sci.* **1972**, 236, 99-102. (b) Rudolph, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 446-452.
13. Elian, M.; Chen, M. M.-L.; Mingos, D. M. P.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1148-1155.
14. (a) Stone, A. J. *Mol. Phys.* **1980**, 41, 1339-1354. (b) Stone, A. J.; Alderton, M. J. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2297-2302. (c) Wales, D. J.; Mingos, D. M. P. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2148-2154. (d) Wales, D. J.; Mingos, D. M. P.; Slee, T.; Lin, Z. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 17-22.
15. (a) Mason, R.; Thomas, K. M.; Mingos, D. M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3802-3804. (b) Mingos, D. M. P.; Johnston, R. L. *Struct. Bond.* **1987**, 68, 29-87. (c) Mingos, D. M. P.

- Pure & Appl. Chem.* **1991**, *63*, 807-812. Lipscomb, W. N. *Boron Hydrides*; Benjamin: New York, **1963**.
16. (a) Williams, R. E. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 210-214. (b) Williams, R. E. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 177-207.
17. (a) Knight, W. D.; Clemenger, K.; de Heer, W. A.; Saunders, W. A.; Chou, M. Y.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141-2143. (b) Clemenger, K. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1359-1362. (c) de Heer, W. A.; Knight, W. D.; Chou, M. Y.; Cohen, M. L., *Electronic shell structure and metal clusters*. In *Solid State Physics*, Seitz, F.; Turnbull, D. Eds; Academic Press: New York **1987**, vol. 40, pp. 93-182. (d) de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611-676. (e) Brack, M. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 676-732.
18. (a) Hakkinen, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1847-1859. (b) Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, R. L.; Grönbeck, H.; Häkkinen, H. *PNAS* **2008**, *105*, 9157-9162.
19. (a) Ahlrichs, R.; Elliott, S. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 13-21. (b) Clayborne, P. A.; Lopez-Acevedo, O.; Whetten, R. L.; Grönbeck, H.; Häkkinen, H. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094701. (c) Schebarchov, D.; Gaston, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21109-21115.
20. Nunokawa, K.; Onaka, S.; Ito, M.; Horibe, M.; Yonezawa, T.; Nishihara, H.; Ozeki, T.; Chiba, H.; Watase, S.; Nakamoto, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 638-642.
21. Briant, C. E.; Theobald, B. R. C.; White, J. W.; Bell, L. K.; Mingos, D. M. P.; Welch, A. *J. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 201-202.
22. (a) Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456. (b) Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4113-4130. (c) Pyykkö, P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967-1997. (d) Pyykkö, P.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458-1465.
23. Sculfort, S; Braunstein, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741-2760.
24. (a) Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187-2189. (b) Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749-757. (c) Alvarez, S.; Ramon, V.; Hoffman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6253-6277.
25. Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451-1457.

26. (a) Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098-1110. (b) Pyykkö, P.; Mendizabal, F. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3018-3025. (c) Puddephatt, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 313-332. (d) Hunks, W. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4590-4598. (e) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **1990**, *23*. (f) Schmidbaur, H. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391-400. Hollatz, C.; (g) Schier, A.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8115-8116. (h) Shieh, S.-J.; Hong, X.; Peng, S.-M.; C.-M., C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3067-6068. (i) Tzeng, B.-C.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Chem. Commun* **1996**, 1681-1682.
27. (a) Irwin, M. J.; Jia, G.; Payne, N. C.; Puddaphatt, R. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 51-57. (b) You, H.-J.; Fang, C.-S.; Lin, J.-L.; Sun, S.-S.; Liu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7641-7643. (c) Lee, Y. A.; McGarrah, J. E.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10662-10663. (d) Hao, L.-J.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4616-4617.
28. (a) Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Guerchais, V.; Le Bozec, H.; Williams, J. A. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *8*, 1255-1259. (b) Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Le Bozec, H.; Guerchais, V. *Chem. Commun.* **2008**, 4333-4335. (c) Lanoë, P.-H.; Le Bozec, H.; Williams, J. A. G.; Fillaut, J.-L.; Guerchais, V. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 707-710. (d) Chang, Y.-Y.; *et al.* *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5075-5084. (e) Yang, C.-H.; Cheng, Y.-M.; Chi, Y.; Hsu, C.-J.; Fang, F.-C.; Wong, K.-T.; Chou, P.-T.; Chang, C.-H.; Tsai, M.-H.; Wu, C.-C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2418-2421. (f) Chiu, Y.-C.; Hung, J.-Y.; Chi, Y.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C.; Cheng, Y.-M.; Yu, Y.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2221-2225.



# Introduction Première Partie : étude des clusters inorganiques du cuivre(I) et de l'argent(I) stabilisés par des ligands dithio et diséléno chélatants

---

Les travaux décrits dans ces chapitres s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. C.-W. Liu (National Dong Hwa University, Taiwan). Depuis plusieurs années cette équipe a développé une chimie de clusters et autres espèces polynucléaires du cuivre(I) et de l'argent(I) stabilisées par des ligands chélatants dichalcogéno. La chimie de ces clusters est relativement ancienne et particulièrement riche.<sup>1</sup> Les espèces tetra, hexa et octanucléaires par exemple sont connues depuis longtemps.<sup>2</sup> Actuellement cette chimie est toujours très productive, avec un développement en direction de clusters pouvant encapsuler des anions et de clusters de grande voire de très grande nucléarité (Figure 1).

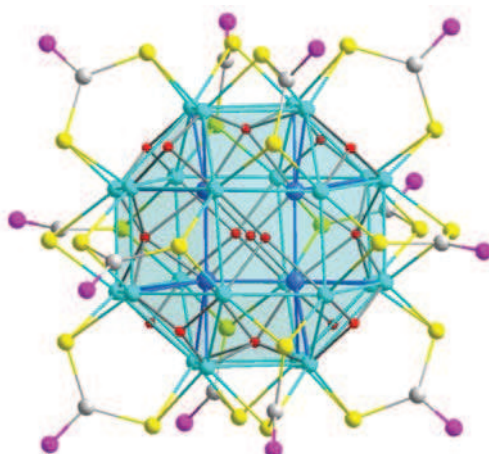


Figure 1: Exemple de cluster à grande nucléarité :  $[\text{Cu}_{28}(\text{H})_{15}(\text{dtc})_{12}]^+$  (dtc = dithiocarbamate).<sup>3</sup>

Il est important de préciser à ce stade que dans cette famille de composés, tous les métaux sont au degré d'oxydation +1, à l'inverse d'autres types de clusters de métaux du groupe 11 dans lesquels des valences mixtes sont présentes (degré d'oxydation moyen entre 0 et +1). C'est le cas par exemple des clusters d'or de la Figure 3 de l'Introduction Générale ou de composés issus de la chimie de Fenske, tels que  $\text{Cu}_{20}\text{Se}_{13}(\text{PEt}_3)_{12}$ .<sup>4</sup>

Ces clusters sont stables dans des conditions ordinaires de laboratoire (viable).<sup>5</sup> Comme nous l'avons déjà précisé dans notre introduction générale, ils ne présentent pas de liaison métal-métal formelle mais seulement des faibles interactions  $d^{10}$ - $d^{10}$  qui favorisent de « courtes » distances intermétalliques non-liantes. La cage métallique est maintenue par la

présence de ligands ponteurs, généralement dithio ou disélénio, comme illustré sur le Schéma 1. Les centres métalliques sont dans une configuration à 16 (voire 14) électrons et par conséquent présentent des orbitales acceptrices non-liantes. Du fait du caractère diffus de ces orbitales et de la proximité relative des atomes métalliques favorisée par les interactions  $d^{10}$ - $d^{10}$ , celles-ci interagissent significativement entre elles, générant des combinaisons liantes (mais vacantes) de basse énergie. Cette situation est favorable à l'observation de deux phénomènes : le premier est la luminescence, liée à l'existence d'un état excité relativement stable favorisé par l'occupation d'une LUMO liante. Le second est la possibilité d'encapsulation d'anions, liée à l'existence d'orbitales acceptrices de basse énergie et de plus favorisée par le fait que le cluster vide est souvent cationique. Les premiers clusters de cuivre et d'argent encapsulant un hydruure ont été ainsi synthétisés,<sup>6</sup> ouvrant la voie à une nouvelle famille potentielle de matériaux stockeurs d'hydrogène.

Dans les chapitres suivants, nous décrivons les études théoriques en méthode DFT de systèmes octanucléaires pouvant encapsuler des anions atomiques de diverses natures, puis de systèmes hepta- et hexanucléaires apparentés et enfin de clusters undeca- et dodécanucléaires stabilisés par encapsulation d'un iodure.

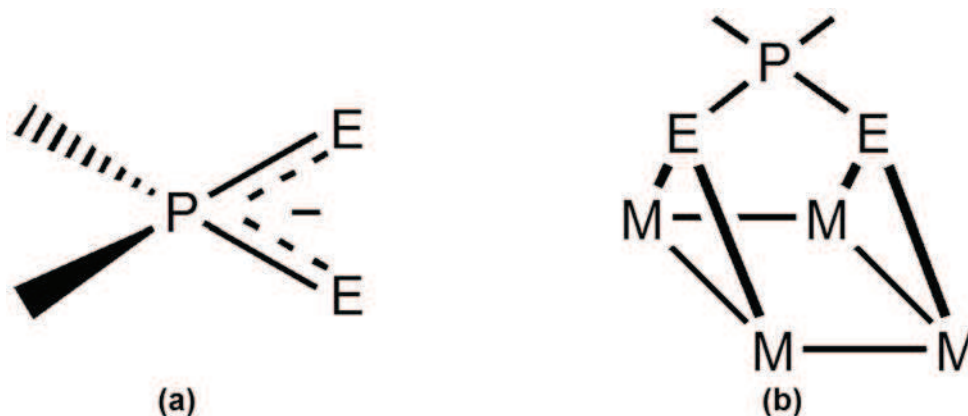


Schéma 1. Structures d'un ligand dichalcogénophosphate avant (a) et après (b) chélation.

## 1. Bibliographie

1. (a) McCandish, L. E.; Bissel, E. C.; Coucouvanis, D.; Fackler, J. P., Jr.; Knox, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7357-7359. (b) Hollander, F. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5646-5648. (c) Hollander, F. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6268-6280. (d) Dietrich, H. *Acta Crystallogr.* **1978**, *A32*, S26. (e) Dietrich, H.; Storck, W.; Manecke, G. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 2371. (f) Hanhui, Z.; Xiufen, Y. *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1989**, *8*, 132. (g) Liu, C. W.; Stubbs, T.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9778-9779. (h) Liu, C. W.; Irwin, M. D.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3950-3956.
2. (a) Fackler, J. P., Jr.; Staples, R. J.; Liu, C. W.; Stubbs, R. T.; Lopez, C.; Pitts, J. T. *J. Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 839-844. (b) Dance, I.; Fisher, K. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637-803.
3. Dhayal, R. S.; Liao, J.-H.; Lin, Y.-R.; Liao, P.-K.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4704-4707.
4. Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Scheer, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 93-97.
5. Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164-7167.
6. (a) Liu, C. W.; Sarkar, B.; Huang, Y.-J.; Liao, P.-K.; Wang, J.-C.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11222-11233. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Sarkar, B.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 468-475.



# Chapitre 1 : clusters octanucléaires du cuivre(I) et de l'argent(I) à ligand dichalcogénophosphate

---

## 1. Introduction

Les composés à base de Cu(I) et d'Ag(I) sont connus pour former des clusters et des polymères polynucléaires avec une grande variété de ligands ponteurs constitués des groupements chalcogènes donneurs.<sup>1</sup> La stabilité de ces architectures Cu<sub>n</sub> ou Ag<sub>n</sub> est principalement assurée par l'effet chélatant des ligands, même si une faible interaction liante d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> entre les métaux est également présente (voir introduction de la partie I). Ainsi, la cage métallique polynucléaire est assez flexible et peut facilement ajuster sa taille et sa forme pour encapsuler différents anions et se lier avec ceux-ci en formant des liaisons iono-covalentes.<sup>2-10</sup> De ce point de vue, l'utilisation de ligands monoanioniques dithio- et disélénophosphates ([E<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, E = S, Se) permet la formation de cages cluster cationiques qui sont particulièrement bien adaptées pour l'encapsulation d'anion.

Ainsi, les clusters octanucléaires cubiques pontés par des ligands dithio- et disélénophosphates de type [M<sub>8</sub>(E<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (M = Cu, Ag ; E = S, Se ; R = Alkyle) peuvent facilement piéger un halogénure, un chalcogénure ou un ion hydrure.<sup>7,8</sup> Alors qu'en général, l'incorporation d'un anion dans cette cage cubique hôte modifie sa taille mais pas sa forme, dans le cas de l'encapsulation de l'hydrure, la cage va également se déformer et former un tétraèdre tétracoiffé<sup>7-9</sup> (Schémas 1 gauche et 2) de telle manière que l'hydrure sera tétracoordiné, à savoir, [M<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-M)<sub>4</sub>(E<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.<sup>7,8</sup>

Des calculs précédents ont également montré que lorsqu'un ion fluorure est encapsulé, la cage va se distordre mais beaucoup plus faiblement que dans le cas de l'hydrure.<sup>7a</sup> Dans ce cas particulier, la distorsion prédite est faible et c'est pourquoi, il est délicat de la retrouver expérimentalement car elle se trouve mélangée à d'autres distorsions telles que les effets stériques ou les effets d'empilements dans le cristal.

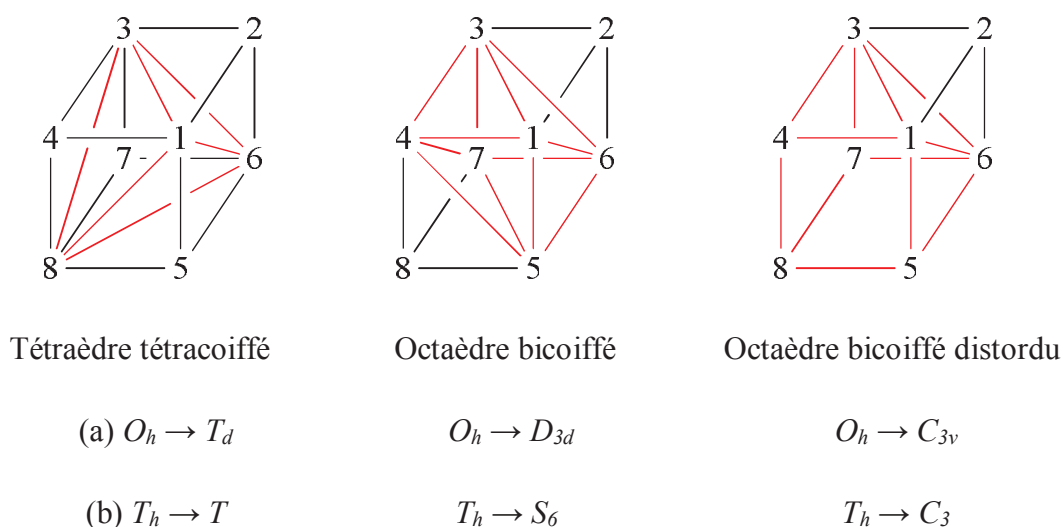


Schéma 1. Différentes distorsions envisageables pour un cube  $M_8$  ; (a) symétrie de la cage métallique ; (b) symétrie du composé  $[M_8(E_2P(OR)_2)_6]^{2+}$  entier.

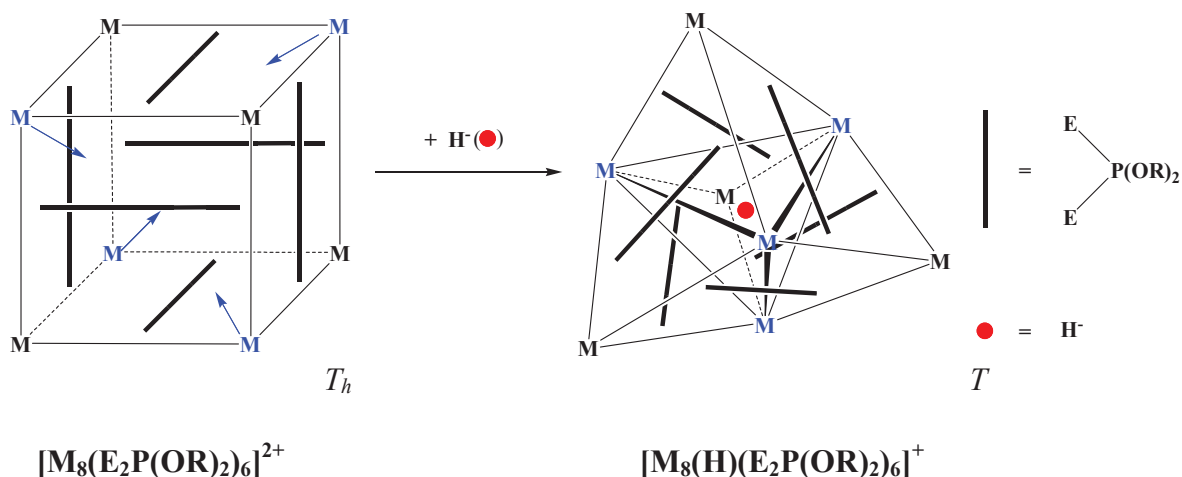


Schéma 2. Distorsion de la cage cluster  $[M_8(E_2P(OR)_2)_6]^{2+}$  ( $M = Cu, Ag$  ;  $E = S, Se$ ) après encapsulation de  $H^-$  à l'intérieur. Les arêtes de la cage sont toutes pontées par des ligands dichalcogéno ( $\mu_2, \mu_2$ ).

Comme de tels clusters sont susceptibles de piéger de nombreux anions différents qui vont conduire à une modification de la cage hôte, nous avons entrepris une étude de rationalisation théorique d'une série homogène de clusters octanucléaires de Cu(I) et d'Ag(I) pontés par des ligands dichalcogénophosphates encapsulant des anions du groupe 14 au groupe 17 mais également un hydrure. L'architecture de la cage cluster, la stabilité et le mode de liaisons sont analysés en fonction de la taille de l'anion, de l'effet de la charge et de la covalence. Le comportement dynamique de l'un d'entre eux a également été étudié. Les modèles monométalliques suivants ont été calculés :  $[M_8(X)(E_2PH_2)_6]^q$  ( $M = Cu, Ag$  ;  $X = \square$  (lacune),

$q = +2$  ;  $X = \text{H, F, Cl, Br}$ ,  $q = +1$  ;  $X = \text{O, S, Se}$ ,  $q = 0$  ;  $X = \text{N, P}$ ,  $q = -1$  ;  $X = \text{C}$ ,  $q = -2$  ;  $E = \text{S, Se}$ ). Mais également des modèles bimétalliques :  $[\text{Cu}_4\text{Ag}_4(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $X = \square, \text{H, F, Cl, Br, S, Se}$  ;  $E = \text{S, Se}$ ).

## 2. Méthodes de calculs

Les calculs DFT sont effectués au moyen du logiciel Gaussian 03<sup>11</sup> en utilisant la fonctionnelle BP86<sup>12</sup> associée à la base triplement-polarisée (Def2-TZVP) issue de l'EMSL Basis Set Exchange Library.<sup>13</sup> Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué un calcul de fréquences des modes normaux de vibration afin de nous assurer que la structure obtenue est un minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Cette fonctionnelle et ces bases orbitales ont été choisies à la suite de diverses études effectuées sur des espèces du cuivre(I) et de l'argent(I) et dont les résultats ont été comparés avec la structure expérimentale et ceux obtenus en méthode post-HF. Nous avons montré que bien que la fonctionnelle ne soit pas paramétrisée pour prendre en compte de manière efficace les interactions  $d^{10}$ - $d^{10}$ , elle fournit le meilleur ratio temps de calcul/précision. En particulier, nous avons trouvé que l'utilisation de fonctionnelle à séparation de portée et comportant des corrections pour la dispersion n'améliorent pas significativement la description des aspects structuraux et fournissent la même tendance de résultats pour ce qui est des énergies de liaison. Les calculs d'analyses des orbitales naturelles sont effectués par le programme NBO 5.0.<sup>14</sup>

## 3. Analyse des structures simulées

### a. Clusters du cuivre

Nous avons débuté par les composés  $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q$  avec le ligand dithio ( $E = \text{S}$ ). Comme illustré sur le Schéma 2, chaque face carrée du cube est pontée par un ligand dichalcogéno adoptant une coordination de type tétraconnectivité tétramétallique ( $\mu_2, \mu_2$ ). La présence des ligands va engendrer une diminution de la symétrie globale de la molécule.

Ainsi une molécule est de symétrie  $T_h$  (et non  $O_h$ ) dans le cas d'une charpente métallique cubique et de symétrie  $T$  (et non  $T_d$ ) lorsque l'on a un tétraèdre tétracoiffé. Après optimisation dans le cas de la cage vide ou de l'encapsulation d'un anion de la troisième période ( $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ou de la quatrième période ( $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ), le minimum énergétique a été obtenu avec un squelette cubique ( $T_h$ ). L'optimisation de ces composés en symétrie  $T$  donne la même structure qu'en symétrie  $T_h$  (Tableau 1). A titre d'exemple la structure optimisée du modèle

$[\text{Cu}_8(\text{Cl})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^+$  est représentée sur la Figure 1. Une telle structure a déjà été décrite comme étant un icosaèdre de chalcogène entourant le cube ou un dodécaèdre constitué à la fois des chalcogènes et des métaux.<sup>15</sup> Les données calculées pour les autres combinaisons M/E sont représentées dans les Tableaux 2-4.

Lorsque l'anion encapsulé est l'hydruure ou un anion de la seconde période, la structure optimisée obtenue en symétrie  $T_h$  conduit à plusieurs fréquences imaginaires (Tableau 1), indiquant que la structure cubique n'est pas un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Dans le cas de  $X = \text{H}$ ,  $\text{F}$  et  $\text{O}$ , la structure optimisée en symétrie  $T$  (Figure 1) donne un minimum énergétique avec une charpente métallique allant plus ou moins vers la forme d'un tétraèdre tétracoiffé. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes sur des clusters similaires ( $\text{Cu(I)}$  et  $\text{Ag(I)}$  avec des ligands diséléno) encapsulant des hydruures/halogénures.<sup>7a,8a</sup> Comme indiqué précédemment dans le cas où  $X = \text{H}$ , ces résultats sont en accord avec les structures obtenues par diffraction des rayons X connues.<sup>7-10</sup>

Toutefois, deux autres minima locaux ont été obtenus dans le cas de l'hydruure encapsulé. Ces minima ne sont pas présentés dans le Tableau 1 mais seront discutés plus loin dans ce chapitre. Dans le cas de l'hydruure, le minimum global de configuration  $T$  est plus stable de 0.42 eV que la structure de symétrie  $T_h$ . Cette différence énergétique, importante dans le cas de l'hydruure, se retrouve dans le cas du fluorure encapsulé mais avec une stabilisation de seulement 0.01 eV par rapport à la structure  $T_h$ . De façon concomitante, la distorsion tétraédrique est plus importante dans le cas de l'hydruure par rapport au fluorure.

Tableau 1. Données structurales calculées en fonction de l'anion encapsulé dans le cluster de cuivre avec le ligand E = S.

| q  | [Cu <sub>8</sub> (X)(Se <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> | Sym.           | Fréquences imaginaires<br>(cm <sup>-1</sup> )                           | ΔE (eV) <sup>a</sup> | Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>2</sub> (Å)<br>Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>3</sub> (Å) | Cu <sub>1</sub> -X (Å)<br>Cu <sub>2</sub> -X (Å) | DI (%) <sup>b</sup> |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| +2 | X = □                                                                              | T <sub>h</sub> | -                                                                       | -                    | 3.21<br>4.54                                                                 | -                                                | 0                   |
| +1 | X = H                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 2.69<br>2.90                                                                 | 1.77<br>2.69                                     | 81                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 356.i (t <sub>u</sub> ), 60.i (a <sub>u</sub> ), 36.i (t <sub>g</sub> ) | 0.42                 | 2.61<br>3.69                                                                 | 2.26                                             | 0                   |
|    | X = F                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 2.98<br>3.98                                                                 | 2.44<br>2.71                                     | 19                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 71.i (t <sub>u</sub> ), 32.i (a <sub>u</sub> )                          | 0.01                 | 2.97<br>4.21                                                                 | 2.58                                             | 0                   |
| 0  | X = Cl                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.16<br>4.47                                                                 | 2.74                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.22<br>4.55                                                                 | 2.79                                             | 0                   |
|    | X = O                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 2.78<br>3.36                                                                 | 2.05<br>2.68                                     | 50                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 65.i (a <sub>u</sub> ), 18.i (t <sub>g</sub> )                          | 0.18                 | 2.70<br>3.82                                                                 | 2.34                                             | 0                   |
| -1 | X = S                                                                              | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 2.84<br>4.02                                                                 | 2.46                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 2.95<br>4.17                                                                 | 2.55                                             | 0                   |
|    | X = N                                                                              | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*2.67, 6*2.75, 6*2.92                                                       | 6*1.92, 2*3.53                                   | -                   |
|    |                                                                                    | C <sub>3</sub> | -                                                                       | 1.20                 | 3*2.57, 3*2.58, 3*2.61,<br>3*2.66, 3*2.71                                    | 3*2.19, 3*2.00,<br>1*2.14, 1*3.35                | -                   |
| -2 | X = P                                                                              | T <sub>h</sub> | 60.i (a <sub>u</sub> ), 19.i (t <sub>g</sub> )                          | 1.49                 | 2.56<br>3.62                                                                 | 2.22                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 2.73<br>3.85                                                                 | 2.36                                             | 0                   |
|    | X = C                                                                              | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*2.76, 6*2.65, 6*2.80                                                       | 6*1.91, 2*3.36                                   | -                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 26.i (t <sub>g</sub> ), 24.i (t <sub>u</sub> ), 23.i (e <sub>u</sub> )  | 3.05                 | 2.49<br>3.52                                                                 | 2.16                                             | 0                   |

<sup>a</sup> Energie relative entre structures d'un même composé. <sup>b</sup> Indice de distorsion mesurant l'importance de la distorsion tétraédrique.

Tableau 2. Données structurales calculées en fonction de l'anion encapsulé dans le cluster de cuivre avec le ligand E = Se.

| q  | [Cu <sub>8</sub> (X)(Se <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> | Sym.           | Fréquences imaginaire<br>(cm <sup>-1</sup> )                            | ΔE (eV) <sup>a</sup> | Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>2</sub> (Å)<br>Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>3</sub> (Å) | Cu <sub>1</sub> -X (Å)<br>Cu <sub>2</sub> -X (Å) | DI (%) <sup>b</sup> |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| +2 | X = □                                                                              | T <sub>h</sub> | -                                                                       | -                    | 3.38<br>4.78                                                                 | 2.93                                             | 0                   |
| +1 | X = H                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 2.71<br>2.87                                                                 | 1.76<br>2.73                                     | 86                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 407.i (t <sub>u</sub> ), 67.i (a <sub>u</sub> ), 41.i (t <sub>g</sub> ) | 0.54                 | 2.60<br>3.68                                                                 | 2.25                                             | 0                   |
|    | X = F                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.03<br>3.87                                                                 | 2.37<br>2.84                                     | 33                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 79.i (t <sub>u</sub> ), 41.i (a <sub>u</sub> ), 21.i (t <sub>g</sub> )  | 0.04                 | 3.00<br>4.24                                                                 | 2.60                                             | 0                   |
|    | X = Cl                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.22<br>4.55                                                                 | 2.79                                             | 0                   |
| 0  | X = Br                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.28<br>4.64                                                                 | 2.84                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T              | -                                                                       | 0.00                 | 2.82<br>3.30                                                                 | 2.02<br>2.75                                     | 59                  |
|    | X = O                                                                              | T <sub>h</sub> | 75.i (a <sub>u</sub> ), 38.i (t <sub>g</sub> )                          | 0.33                 | 2.69<br>3.81                                                                 | 2.33                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 2.84<br>4.02                                                                 | 2.46                                             | 0                   |
|    | X = Se                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 2.96<br>4.19                                                                 | 2.56                                             | 0                   |
| -1 | X = N                                                                              | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*2.62, 6*2.75, 5*2.81                                                       | 6*1.97, 2*3.24                                   | -                   |
|    |                                                                                    | C <sub>3</sub> | -                                                                       | 0.01                 | 3*2.58, 3*2.59, 3*2.62,<br>3*2.65, 3*2.69                                    | 3*2.17, 3*2.01,<br>1*2.13, 1*3.39                | -                   |
|    | X = P                                                                              | T <sub>h</sub> | 72.i (a <sub>u</sub> ), 30.i (t <sub>g</sub> )                          | 0.45                 | 2.55<br>3.60                                                                 | 2.21                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 2.72<br>3.86                                                                 | 2.36                                             | 0                   |
|    | X = C                                                                              | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*2.65, 6*2.7, 6*2.78                                                        | 6*1.92, 2*3.31                                   | -                   |
| -2 |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 32.i (t <sub>u</sub> ), 24.i (t <sub>g</sub> )                          | 1.83                 | 2.49<br>3.53                                                                 | 2.16                                             | 0                   |

<sup>a</sup> Energie relative entre structures d'un même composé. <sup>b</sup> Indice de distorsion mesurant l'importance de la distorsion tétraédrique.

Tableau 3. Données structurales calculées en fonction de l'anion encapsulé dans le cluster d'argent avec le ligand E = S.

| q  | [Ag <sub>8</sub> (X)(S <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> | Sym.           | Fréquences imaginaires<br>(cm <sup>-1</sup> )                           | ΔE (eV) <sup>a</sup> | Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> (Å)<br>Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub> (Å) | Ag <sub>1</sub> -X (Å)<br>Ag <sub>2</sub> -X (Å) | DI (%) <sup>b</sup> |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| +2 | X = □                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | -                    | 3.53<br>4.99                                                                 | 3.06                                             | 0                   |
| +1 | X = H                                                                             | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.11<br>3.26                                                                 | 2.00<br>3.15                                     | 88                  |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | 208.i (t <sub>u</sub> ), 45.i (a <sub>u</sub> ), 28.i (t <sub>g</sub> ) | 0.59                 | 2.98<br>4.22                                                                 | 2.58                                             | 0                   |
|    | X = F                                                                             | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.23<br>4.17                                                                 | 2.55<br>3.01                                     | 30                  |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | 25.i (a <sub>u</sub> )                                                  | 0.03                 | 3.18<br>4.51                                                                 | 2.76                                             | 0                   |
| 0  | X = Cl                                                                            | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.42<br>4.83                                                                 | 2.96                                             | 0                   |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.45<br>4.87                                                                 | 2.98                                             | 0                   |
|    | X = O                                                                             | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.04<br>3.84                                                                 | 2.36<br>2.86                                     | 36                  |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | 28.i (a <sub>u</sub> )                                                  | 0.04                 | 2.98<br>4.21                                                                 | 2.58                                             | 0                   |
| -1 | X = S                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.16<br>4.47                                                                 | 2.74                                             | 0                   |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.25<br>4.58                                                                 | 2.81                                             | 0                   |
|    | X = N                                                                             | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*3.06, 6*3.16, 6*3.13                                                       | 6*2.20, 2*3.78                                   | -                   |
|    |                                                                                   | C <sub>3</sub> | -                                                                       | 0.98                 | 3*2.97, 3*2.91, 3*3.04,<br>3*2.96, 3*3.12                                    | 3*2.30, 3*2.44,<br>1*2.47, 1*3.80                | -                   |
| -2 | X = P                                                                             | T <sub>h</sub> | 30.i (a <sub>u</sub> )                                                  | 1.48                 | 2.90<br>4.09                                                                 | 2.51                                             | 0                   |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.05<br>4.32                                                                 | 2.64                                             | 0                   |
|    | X = C                                                                             | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*3.02, 6*3.15, 6*3.07                                                       | 6*2.18, 2*3.68                                   | -                   |
|    |                                                                                   | T <sub>h</sub> | 29.i (e <sub>u</sub> )                                                  | 3.21                 | 2.84<br>4.02                                                                 | 2.46                                             | 0                   |

<sup>a</sup> Energie relative entre structures d'un même composé. <sup>b</sup> Indice de distorsion mesurant l'importance de la distorsion tétraédrique.

Tableau 4. Données structurales calculées en fonction de l'anion encapsulé dans le cluster d'argent avec le ligand E = Se.

| q  | [Ag <sub>8</sub> (X)(Se <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> | Sym.           | Fréquences imaginaires<br>(cm <sup>-1</sup> )                           | ΔE (eV) <sup>a</sup> | Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> (Å)<br>Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub> (Å) | Ag <sub>1</sub> -X (Å)<br>Ag <sub>2</sub> -X (Å) | DI (%) <sup>b</sup> |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| +2 | X = □                                                                              | T <sub>h</sub> | -                                                                       | -                    | 3.62<br>5.12                                                                 | 3.14                                             | 0                   |
| +1 | X = H                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.14<br>3.24                                                                 | 1.98<br>3.18                                     | 92                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 244.i (t <sub>u</sub> ), 45.i (a <sub>u</sub> ), 30.i (t <sub>g</sub> ) | 0.66                 | 2.99<br>4.23                                                                 | 2.59                                             | 0                   |
|    | X = F                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.26<br>4.13                                                                 | 2.53<br>3.07                                     | 36                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 23.i (a <sub>u</sub> )                                                  | 0.04                 | 3.20<br>4.53                                                                 | 2.77                                             | 0                   |
| 0  | X = Cl                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.45<br>4.87                                                                 | 2.98                                             | 0                   |
|    | X = Br                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.49<br>4.93                                                                 | 3.02                                             | 0                   |
|    | X = O                                                                              | T              | -                                                                       | 0.00                 | 3.08<br>3.80                                                                 | 2.33<br>2.93                                     | 44                  |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 35.i (a <sub>u</sub> )                                                  | 0.09                 | 2.99<br>4.23                                                                 | 2.59                                             | 0                   |
| -1 | X = S                                                                              | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.18<br>4.50                                                                 | 2.76                                             | 0                   |
|    | X = Se                                                                             | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.27<br>4.62                                                                 | 2.83                                             | 0                   |
|    | X = N                                                                              | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*3.06, 6*3.12, 6*3.18                                                       | 6*2.21, 2*3.74                                   | -                   |
|    |                                                                                    | C <sub>3</sub> | -                                                                       | 0.39                 | 3*2.94, 3*2.96, 3*2.98,<br>3*3.07, 3*3.15                                    | 3*2.49, 3*2.31,<br>1*2.41, 1*3.78                | -                   |
| -2 | X = P                                                                              | T <sub>h</sub> | 34.i (a <sub>u</sub> )                                                  | 0.95                 | 2.91<br>4.11                                                                 | 2.52                                             | 0                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 3.06<br>4.33                                                                 | 2.65                                             | 0                   |
|    | X = C                                                                              | S <sub>6</sub> | -                                                                       | 0.00                 | 6*3.02, 6*3.16, 6*3.08                                                       | 6*2.19, 2*3.69                                   | -                   |
|    |                                                                                    | T <sub>h</sub> | 12.i (a <sub>u</sub> ), 7.i (e <sub>u</sub> )                           | 2.70                 | 2.85<br>4.04                                                                 | 2.48                                             | 0                   |

<sup>a</sup> Energie relative entre structures d'un même composé. <sup>b</sup> Indice de distorsion mesurant l'importance de la distorsion tétraédrique.

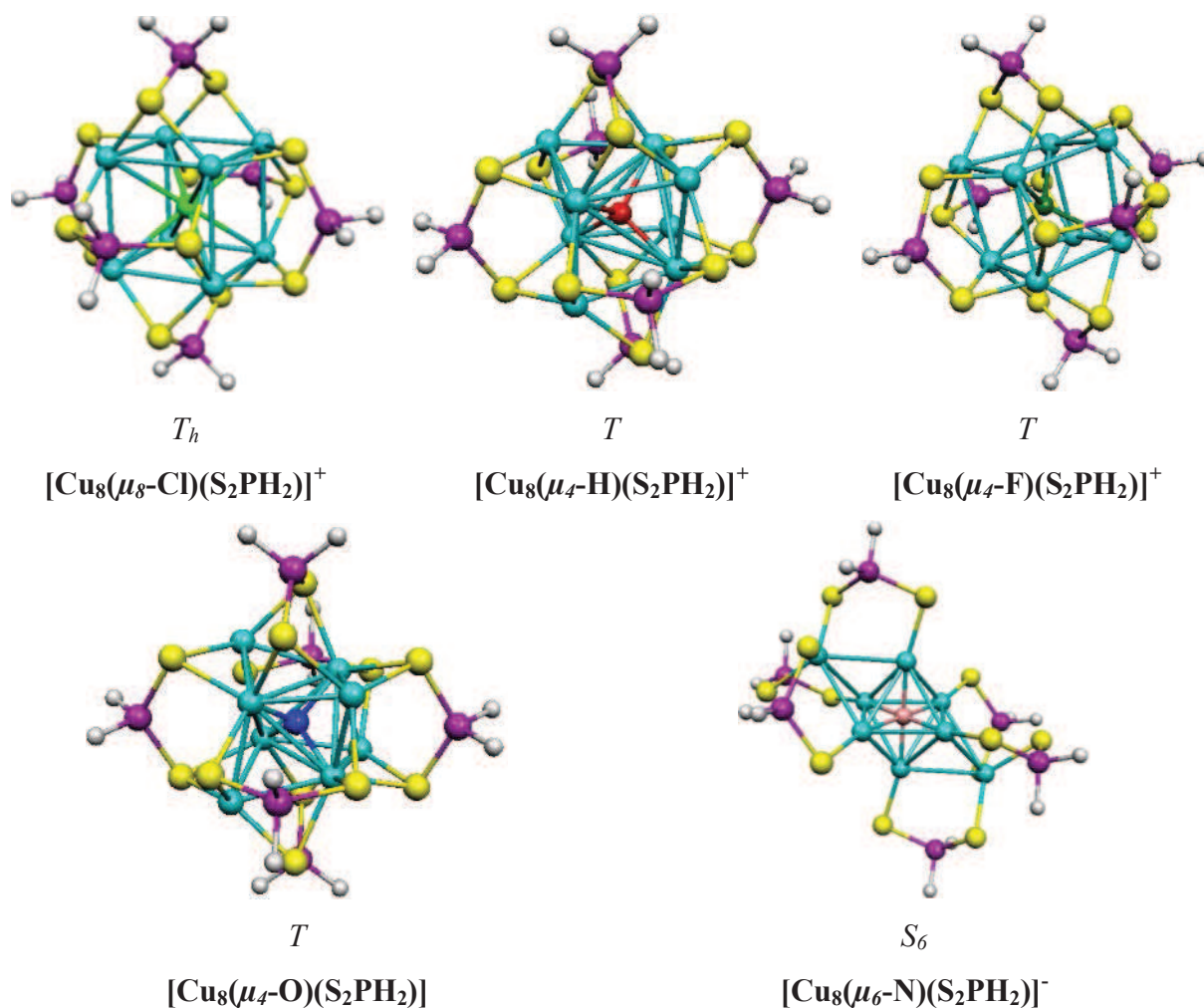


Figure 1. Exemples de structures optimisées à leurs minima énergétique.

Dans le but de quantifier cette distorsion, nous avons défini un indice de distorsion (DI) :

$$DI (\%) = (\sqrt{2} + 1) \left[ \sqrt{2} - \frac{d_{13}}{d_{12}} \right] * 100 \quad (1)$$

où  $d_{12}$  et  $d_{13}$  correspondent aux distances M1-M2 et M1-M3 respectivement (Schéma 1, côté gauche). Si la structure obtenue est cubique ( $T_h$ ), DI = 0 %. En revanche si la structure est un tétraèdre tétracoiffé idéal (un *tétraèdre étoilé* régulier, à savoir,  $d_{13} = d_{12}$ ) DI = 100 %.<sup>16</sup> A une exception près cette valeur idéale n'est jamais atteinte parmi les composés observés encapsulant un hydrure au centre d'un tétraèdre tétracoiffé avec des ligands dithio- et disélénophosphates autour de la cage. Dans ces cas, les valeurs de DI varient entre 55 % et 102 % (Tableau 5), avec probablement une sous-estimation dans le cas des plus basses valeurs de DI en raison de la présence d'un désordre important dans la structure cristalline.

Tableau 5. Valeurs de DI expérimentale approximative permettant de mesurer le degré de la distorsion tétraédrique lorsque le cluster contient un hydrure.

| Composé                                                                                                               | Référence | M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> (Å) <sup>a</sup><br>M <sub>1</sub> -M <sub>3</sub> (Å) | DI<br>(%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> P(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                   | 7b        | 2.731<br>3.002                                                                        | 76        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> (molecule 1)                    | 7b        | 2.749<br>2.977                                                                        | 80        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> (molecule 2)                    | 7b        | 2.719<br>3.121                                                                        | 64        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(Se <sub>2</sub> P(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                  | 7a        | 2.759<br>2.991                                                                        | 80        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(Se <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                                | 7a        | 2.718<br>2.934                                                                        | 81        |
| [Ag <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                                 | 8b        | 3.159<br>3.133                                                                        | 102       |
| [Ag <sub>8</sub> (H)(Se <sub>2</sub> P(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                  | 8a        | 3.034<br>3.163                                                                        | 90        |
| [Ag <sub>8</sub> (H)(Se <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                                | 8a        | 3.108<br>3.129                                                                        | 98        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> CC(CN) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>5-</sup> (molecule 1)                   | 9a        | 2.600<br>3.031                                                                        | 60        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> CC(CN) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>5-</sup> (molecule 2)                   | 9a        | 2.592<br>3.074                                                                        | 55        |
| [Ag(H)(S <sub>2</sub> CC(CN) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>5-</sup> (molecule 1)                                 | 9a        | 2.894<br>3.290                                                                        | 67        |
| [Ag <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> CC(CN) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>5-</sup> (molecule 2)                   | 9a        | 2.897<br>3.210                                                                        | 74        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> CN <sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                     | 9b        | 2.613<br>2.926                                                                        | 71        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>                                   | 9b        | 2.586<br>2.929                                                                        | 68        |
| [Cu <sub>8</sub> (H)(Se <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> | 9c        | 2.736<br>2.912                                                                        | 84        |

<sup>a</sup> Distance moyenne expérimentale (d'après la diffraction des rayons X).

Dans le cas où X = H, la valeur calculée de DI vaut 81 %, indiquant clairement une déformation de la cage cluster du cube vers un tétraèdre tétracoiffé avec l'hydrure lié à quatre atomes de cuivre (Cu-H = 1.77 Å). En revanche si l'anion encapsulé est le fluorure, l'indice de distorsion est relativement faible (19 %) soulignant une faible tétraédralisation. Le fluorure est ainsi pseudo-octacoordiné ( $\mu_8$ ) avec des distances Cu-F différentes, quatre courtes (2.44 Å) et quatre longues (2.71 Å). Le cas de l'encapsulation de O<sup>2-</sup> est assez surprenant. Bien que plus gros et plus covalent que F<sup>-</sup> et H<sup>-</sup>, la structure optimisée en symétrie *T* est un minimum énergétique et demeure significativement plus stable que celle optimisée en symétrie *T<sub>h</sub>*, laquelle n'est pas un minimum. De manière concomitante, l'indice de distorsion calculé est

relativement important (50 %). Les quatre distances Cu-O courtes (2.05 Å) et les quatre distances longues (2.68 Å) confirment la tétracoordination de l'oxygène dans cette structure (Figure 1). De manière similaire au cas où  $X = O$ , l'optimisation en symétrie  $T$  lorsque  $X = N$  conduit à une structure plus stable (0.10 eV) qu'en symétrie  $T_h$ . Cependant, dans le cas de l'encapsulation de  $N^{3-}$ , ni  $T$  ni  $T_h$  ne sont des minima. Le suivi des déplacements atomiques associés aux fréquences imaginaires de la structure de symétrie  $T$  conduit à un octaèdre bicoiffé avec l'anion  $N^{3-}$  au centre de l'octaèdre, lié aux six métaux formant l'octaèdre ( $\mu_6$ ) (Figure 1 et Schéma 1, milieu). Il est important de noter que la présence des ligands ponteurs fait descendre la symétrie de la molécule entière de  $D_{3d}$  à  $S_6$ . L'ion nitrure est au centre d'un site octaédrique dont les six sommets métalliques sont maintenant liés à un seul ligand. Il est également intéressant de souligner qu'une optimisation de géométrie a été effectuée en symétrie  $C_3$  (un sous-groupe de  $S_6$ ) donnant un autre minimum mais substantiellement plus haut énergétiquement (1.20 eV) que le minimum  $S_6$ . Dans cette configuration, l'azote n'est plus au centre d'un octaèdre mais est déplacé le long de l'axe  $C_3$  vers un des métaux coiffant l'octaèdre (8 sur le Schéma 1), alors que les trois arêtes formées par les cuivres 4-5-7 s'ouvrent (Schéma 1, droite). L'azote encapsulé est maintenant lié à sept métaux ( $\mu_7$ ), représentés en rouge sur la droite du Schéma 1.

Pour  $X = C$  le minimum énergétique est également obtenu avec l'anion encapsulé dans un octaèdre bicoiffé ( $S_6$ ). A la différence de  $X = N$ , l'encapsulation du carbure ne conduit pas à un autre minimum. Cette découverte inattendue de minima avec un squelette octaédrique bicoiffé pour les anions  $C^{4-}$  et  $N^{3-}$  nous a poussé à vérifier s'il était possible d'encapsuler d'autres anions dans cette géométrie. Un unique autre minimum a été trouvé dans le cas de  $X = O$ . Cet isomère de symétrie  $S_6$  est moins stable de 1.92 eV par rapport à la structure de symétrie  $T$ .

Des résultats similaires sont obtenus lorsqu'on substitue le ligand dithio par le ligand diséléno (Tableau 6). La cage vide optimisée est plus grande avec le groupement diséléno (3.38 Å) qu'avec le groupement dithio (3.21 Å). L'encapsulation des anions de la troisième et quatrième période a conduit à des structures légèrement dilatées lorsque  $E = Se$ , à l'exception du cas où  $X = P$ . Dans le cas de l'encapsulation d'anion de la seconde période, les distorsions vers des cages tétraédriques sont plus marquées avec une stabilisation énergétique plus importante. En revanche, une différence notable apparaît pour l'anion  $N^{3-}$ . Contrairement au cas du ligand dithio, lorsque  $E = Se$  la structure de symétrie  $C_3$  (l'anion est  $\mu_7$ ) est très proche énergétiquement ( $\Delta E = 0.01$  eV) de celle de symétrie  $S_6$  (l'anion est  $\mu_6$ ). Cela est

probablement dû à une cage plus flexible dans le cas de ligand diséléno comparé au ligand dithio.

Tableau 6. Valeurs énergétiques et structurales significatives correspondant au minima énergétique des composés :  $[M_8(X)(E_2PH_2)_6]^q$  (M = Cu, Ag ; E = S, Se ; X = □ (vide), H, F, Cl, Br, O, S, Se, N, P, C).

| q  | X  | Sym   | M-X (Å)                          |                                  |                                  |                                  | $\Delta E$ (eV) |       |      |       | DI (%) |       |      |       |
|----|----|-------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------|------|-------|--------|-------|------|-------|
|    |    |       | Cu/S                             | Cu/Se                            | Ag/S                             | Ag/Se                            | Cu/S            | Cu/Se | Ag/S | Ag/Se | Cu/S   | Cu/Se | Ag/S | Ag/Se |
| +2 | □  | $T_h$ | 2.78                             | 2.93                             | 3.06                             | 3.14                             | -               | -     | -    | -     | 0      | 0     | 0    | 0     |
| -1 | H  | $T$   | 1.77<br>2.69                     | 1.76<br>2.73                     | 2.00<br>3.15                     | 1.98<br>3.18                     | 0.42            | 0.54  | 0.59 | 0.66  | 81     | 86    | 88   | 92    |
|    | F  | $T$   | 2.44<br>2.71                     | 2.37<br>2.84                     | 2.55<br>3.01                     | 2.53<br>3.07                     | 0.01            | 0.04  | 0.03 | 0.04  | 19     | 33    | 30   | 36    |
|    | Cl | $T_h$ | 2.74                             | 2.79                             | 2.96                             | 2.98                             | -               | -     | -    | -     | 0      | 0     | 0    | 0     |
|    | Br | $T_h$ | 2.79                             | 2.84                             | 2.98                             | 3.02                             | -               | -     | -    | -     | 0      | 0     | 0    | 0     |
| 0  | O  | $T$   | 2.05<br>2.68                     | 2.02<br>2.75                     | 2.36<br>2.86                     | 2.33<br>2.93                     | 0.18            | 0.33  | 0.04 | 0.09  | 50     | 59    | 36   | 44    |
|    | S  | $T_h$ | 2.46                             | 2.46                             | 2.74                             | 2.76                             | -               | -     | -    | -     | 0      | 0     | 0    | 0     |
|    | Se | $T_h$ | 2.55                             | 2.56                             | 2.81                             | 2.83                             | -               | -     | -    | -     | 0      | 0     | 0    | 0     |
| -1 | N  | $S_6$ | 6*1.92<br>2*3.53                 | 6*1.97<br>2*3.24                 | 6*2.20<br>2*3.78                 | 6*2.21<br>2*3.74                 | 1.49            | 0.45  | 1.48 | 0.95  | -      | -     | -    | -     |
|    |    | $C_3$ | 3*2.19<br>3*2.00<br>2.14<br>3.35 | 3*2.17<br>3*2.01<br>2.13<br>3.39 | 3*2.30<br>3*2.44<br>2.47<br>3.80 | 3*2.49<br>3*2.31<br>2.41<br>3.78 | 1.20            | 0.01  | 0.98 | 0.39  | -      | -     | -    | -     |
|    | P  | $T_h$ | 2.36                             | 2.36                             | 2.64                             | 2.65                             | -               | -     | -    | -     | 0      | 0     | 0    | 0     |
|    | C  | $S_6$ | 6*1.91<br>2*3.36                 | 6*1.92<br>2*3.31                 | 6*2.18<br>2*3.68                 | 6*2.19<br>2*3.69                 | 3.05            | 1.83  | 3.21 | 2.70  | -      | -     | -    | -     |

### b. Clusters de l'argent

Les mêmes calculs ont été effectués en substituant le cuivre par de l'argent. Avec des distances Ag-Ag égales à 3.59 Å (E = S) et 3.62 Å (E = Se), la cage vide offre un espace plus grand (et une plus grande flexibilité) pour encapsuler des anions que son analogue au cuivre (Cu-Cu = 3.38 Å). Néanmoins, l'optimisation des géométries des clusters à base d'argent donne la même tendance de résultats que les clusters du cuivre (Tableaux 3-4), à savoir, les anions de la troisième et quatrième période donnent des molécules de symétrie  $T_h$  avec un squelette métallique cubique, alors que les anions de la seconde période vont conduire à des géométries avec des distorsions tétraédriques ( $T$ ) pour X = H, F et O et des distorsions octaédriques ( $S_6$ ,  $C_3$ ) pour X = N et C.

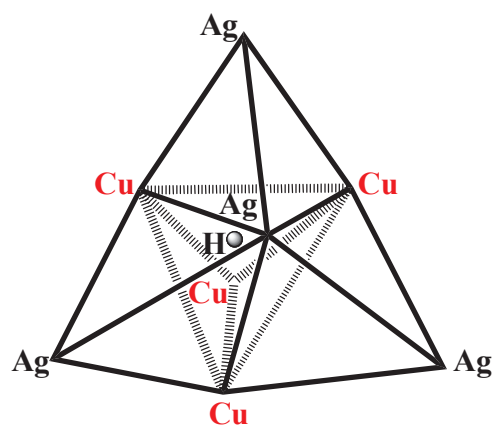
La stabilisation de la distorsion en symétrie  $T$  dans le cas de l'oxo est plus faible que dans le cas d'une cage de cuivre et par conséquent des valeurs de DI plus basses (Tableau 6). Cet effet est d'autant plus surprenant que la distorsion est favorisée (avec une augmentation de DI) dans le cas où l'on encapsule un hydruure ou un fluorure dans cette cage d'argent par rapport à la cage de cuivre.

Si l'anion encapsulé est un nitrure ou un carbure, le minimum dans nos modèles est obtenu lorsque la cage métallique adopte une géométrie octaédrique bicoiffée dans la symétrie  $S_6$ . Une nouvelle fois, il est important de souligner la présence d'un minimum secondaire dans le cas où le nitrure est heptacoordiné avec une symétrie globale de la molécule qui est  $C_3$ . La différence d'énergie entre les deux minima ( $S_6$  et  $C_3$ ) reste substantielle (0.98 eV et 0.39 eV pour E = S et Se, respectivement).

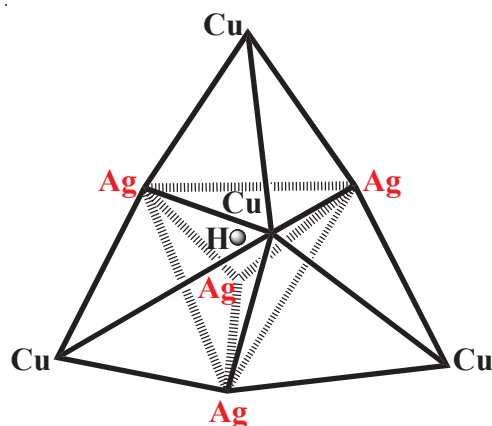
*c. Clusters mixtes  $Cu_4/Ag_4$*

En partant de la structure stable du composé  $[Cu_8(H)(Se_2P(OR)_2)_6]^+$  ( $T$ ) et en remplaçant formellement quatre cuivres par quatre argents de la manière la plus symétrique possible, on peut obtenir deux arrangements tout en gardant la symétrie  $T$  (Schéma 3) :

- Un tétraèdre de cuivre tétracoiffé par un tétraèdre d'argent, à savoir,  $\{Cu_4(\mu_4-H)(\mu_3-Ag)_4[Se_2P(OR)_2]_6\}^+$
- Un tétraèdre d'argent tétracoiffé par un tétraèdre de cuivre, à savoir,  $\{Ag_4(\mu_4-H)(\mu_3-Cu)_4[Se_2P(OR)_2]_6\}^+$



$T(Cu_4)$



$T(Ag_4)$



Schéma 3. Arrangements possibles de clusters mixtes.

Ces deux structures sont de potentielles candidates pour un cluster octanucléaire mixte pour encapsuler un anion. En revanche, il est possible d'anticiper que les clusters contenant un ion de la troisième ou de la quatrième période, qui sont de symétrie  $T_h$  pour la série des homométalliques, vont correspondre dans le cas des bimétalliques à un seul minimum énergétique où l'anion X est octacoordiné. La question du nombre de minimum de symétrie  $T$  est en revanche moins évidente dans le cas où  $X = O$  ou  $F$  car une distorsion tétraédrique, plus ou

moins importante, est présente dans le cas des composés homométalliques. Afin de fournir une réponse à cette problématique, nous avons donc étudié pour chacun des anions encapsulés les deux possibilités (tétraèdre interne de cuivre ou tétraèdre interne d'argent). Nous avons porté notre attention sur les éventuelles encapsulations des ions  $H^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  ainsi que sur la structure vide (Tableau 7).

Tableau 7. Données structurales significatives des minima énergétiques des composés :  $[Cu_4Ag_4(X)(Se_2PH_2)_6]^q$  ( $X = \square, H, F, Cl, Br, O, S, Se$ ).  $T(Cu_4)$  et  $T(Ag_4)$  font référence aux deux tetracoordinations pour  $X^-$ , comme représentées pour l'hydrure sur le Schéma 3.

| q  | $[Cu_4Ag_4(X)(Se_2PH_2)_6]^q$ | Sym.                                            | $Cu_1-Ag_1(\text{\AA})$<br>$Cu_1-Cu_2(\text{\AA})$<br>$Ag_1-Ag_2(\text{\AA})$ | $Cu-X(\text{\AA})$<br>$Ag-X(\text{\AA})$ |
|----|-------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| +2 | $X = \square$                 | $T$                                             | 3.45<br>5.04<br>4.70                                                          | 3.09<br>2.88                             |
| +1 | $X = H$                       | $T(Cu_4)$<br>( $\Delta E = 0.50$ ) <sup>a</sup> | 2.90<br>2.91<br>4.81                                                          | 1.79<br>2.95                             |
|    |                               | $T(Ag_4)$<br>( $\Delta E = 0.00$ ) <sup>a</sup> | 2.97<br>4.87<br>3.21                                                          | 2.98<br>1.97                             |
|    | $X = F$                       | $T(Ag_4)$                                       | 3.22<br>4.98<br>4.02                                                          | 3.06<br>2.46                             |
|    | $X = Cl$                      | $T$                                             | 3.38<br>4.88<br>4.65                                                          | 2.99<br>2.85                             |
|    | $X = Br$                      | $T$                                             | 3.41<br>4.71<br>4.93                                                          | 2.88<br>3.02                             |
| 0  | $X = O$                       | $T(Cu_4)$                                       | 2.93<br>3.31<br>4.73                                                          | 2.02<br>2.90                             |
|    | $X = S$                       | $T$                                             | 3.05<br>3.84<br>4.69                                                          | 2.36<br>2.87                             |
|    | $X = Se$                      | $T$                                             | 3.13<br>4.09<br>4.72                                                          | 2.51<br>2.89                             |

<sup>a</sup> Energie relative entre structures d'un même composé.

Un unique minimum a été trouvé dans le cas du cluster vide  $[\text{Cu}_4\text{Ag}_4(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  ( $X = \square$ ), avec, de manière surprenante, le tétraèdre  $\text{Ag}_4$  plus petit que le tétraèdre  $\text{Cu}_4$  malgré des distances Ag-Ag assez élevées (4.70 Å). Dans le cas où  $X = \text{H}$ , deux tétraèdres tétracoiffés isomères avec l'hydruire tétracoordiné au centre de la cage métallique sont obtenus. L'isomère le plus stable (0.50 eV) est obtenu lorsque l'hydruire est lié aux quatre atomes d'argent. Dans le cas où  $X = \text{F}$  et  $\text{O}$ , un minimum unique a été obtenu où  $X$  est respectivement tétracoordiné aux Ag et aux Cu. Ces préférences seront discutées ultérieurement. A la suite de nos prédictions, notre collègue taïwanais a réussi à synthétiser et caractériser la première encapsulation d'ion  $\text{O}^{2-}$  dans un cluster octanucléaire (Figure 2).

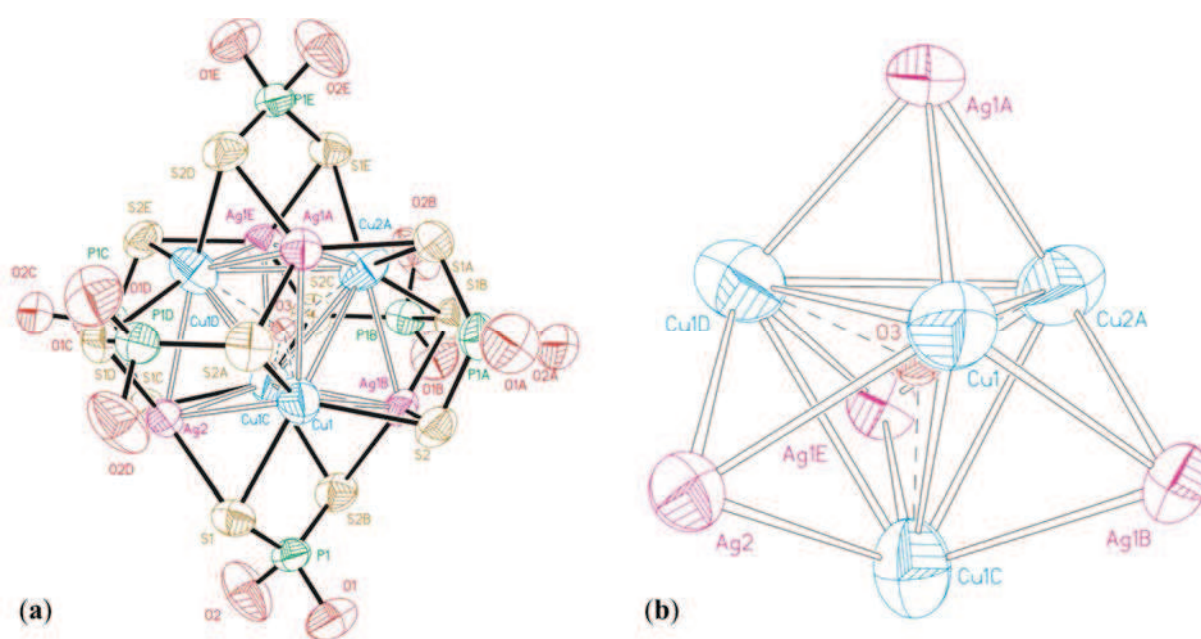


Figure 2. Dessins ORTEP du composé  $\text{Cu}_4\text{Ag}_4(\text{O})(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6$  (a) (les groupements éthyloxy ont été supprimés pour clarifier) et de sa cage métallique avec  $\text{O}^{2-}$  encapsulé (b) (C.-W. Liu).

En accord avec nos prédictions, le petit tétraèdre est formé des quatre cuivres alors que le tétraèdre formant les coiffes est formé par les argents. Les distances Cu-O et Ag-O observées et calculées sont relativement proches : 2.07 Å et 2.85 Å observées vs. 2.02 Å et 2.90 Å calculées pour respectivement Cu-O et Ag-O. Les distances Cu-Cu, Ag-Ag et Cu-Ag observées (respectivement 3.39 Å, 4.66 Å et 2.92 Å) sont également en bon accord avec les valeurs obtenues par nos calculs (respectivement 3.31 Å, 4.73 Å et 2.93 Å). Ces résultats indiquent clairement une tendance à la distorsion tétraédrique lorsque l'ion  $\text{O}^{2-}$  est encapsulé dans une telle cage.

Enfin, si on compare les distances M-X entre les composés à métaux mixtes et leurs homologues homo-métalliques on remarque que les liaisons Ag-X sont plus fortes que Cu-X pour X = Cl, S et Se. Cette différence est particulièrement marquée dans le cas où X = Cl indiquant une tendance à la tétracoordination.

#### 4. Caractérisation des clusters contenant un fluorure encapsulé

Plusieurs structures obtenues par diffraction des rayons X de clusters dithio- ou diséléno-phosphate du cuivre ou de l'argent, encapsulant Cl, Br, S ou Se, sont connues.<sup>4,5</sup> Ces structures montrent une nette tendance à former un cube (symétrie  $T_h$ ) avec un anion octacoordiné, résultat qui est en accord avec les calculs. A l'inverse lorsque X = H, une forte distorsion tétraédrique de la cage apparaît expérimentalement. Ce résultat a également été prédit par nos calculs. Le cas du fluorure est moins évident, malgré une distorsion calculée, faible mais néanmoins significative (DI ~ 20%), ainsi qu'une légère stabilisation énergétique par rapport à la structure calculée cubique de symétrie  $T_h$ . Cette distorsion, faible, est de l'ordre de grandeur énergétique d'autres distorsions présentes dans le cristal. Il est donc délicat d'observer cette distorsion tétraédrique lorsque le fluorure est encapsulé. C'est pourquoi le groupe du Pr. Liu a synthétisé et caractérisé trois nouveaux clusters encapsulant un fluorure, à savoir,  $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)_6](\text{PF}_6)$  [R =  $i\text{Pr}$ , Et] et  $[\text{Ag}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6](\text{PF}_6)$ , puis a comparé ces résultats avec ceux obtenus précédemment. Parmi les trois nouvelles espèces caractérisées, seule la seconde montre une distorsion tétraédrique dans l'état solide (Figure 3).

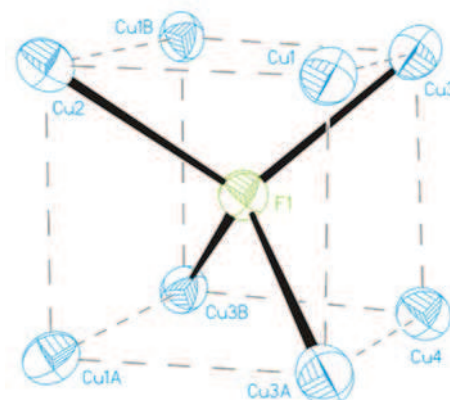


Figure 3. Dessin ORTEP de la cage cluster du composé  $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6](\text{PF}_6)$  (C.-W. Liu).

En résumé, parmi les six structures moléculaires (RX) connues à ce jour où un fluorure est encapsulé, (Tableau 8) il apparaît que trois d'entre elles, à savoir,  $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6]^+$ ,  $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6]^+$  et  $[\text{Ag}_8(\text{F})(\text{Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6]^+$ , montrent une distorsion tétraédrique. L'indice de distorsion est faible pour ces trois structures (10 %, 8 % et 29 %) et n'est présent qu'avec le ligand dichalcogénophosphate et  $\text{R} = \text{Et}$  (Tableau 8). L'existence de la distorsion tétraédrique dans le cas du fluorure encapsulé est donc prouvée expérimentalement, même si seulement la moitié des structures caractérisées le montrent à l'état solide. Ces résultats confirment que, même faible, la force qui conduit à la distorsion tétraédrique lorsque le fluorure est encapsulé existe et domine parfois d'autres distorsions, à savoir les effets d'empilements et/ou stériques. Cela donne confiance aux résultats de calculs sur des composés qui ne sont pas encore synthétisés.

Tableau 8. Données structurales des composés caractérisés du type  $[\text{M}_8(\text{F})(\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2)_6]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ).

| Composé                                                                   | Ref.     | Ecarts et moyenne des liaisons M-M <sup>a</sup> (Å) | Ecarts et moyenne des liaisons M-E <sup>b</sup> (Å) | DI (%) <sup>d</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|
| $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+$  | <i>c</i> | 3.001–3.050 (3.035)                                 | 2.257–2.268 (2.261)                                 | -                   |
| $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6]^+$           | <i>c</i> | 2.884–3.041 (2.971)                                 | 2.240–2.281 (2.265)                                 | 10                  |
| $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+$ | 3        | 2.970–3.086 (3.040)                                 | 2.354–2.377 (2.367)                                 | -                   |
| $[\text{Cu}_8(\text{F})(\text{Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6]^+$          | 3        | 2.911–3.130 (3.010)                                 | 2.334–2.392 (2.363)                                 | 8                   |
| $[\text{Ag}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{O}^n\text{Pr})_2)_6]^+$  | <i>c</i> | 3.108–3.238 (3.173)                                 | 2.496–2.528 (2.512)                                 | -                   |
| $[\text{Ag}_8(\text{F})(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_6]^+$           | 4        | 3.036–3.259 (3.129)                                 | 2.408–2.586 (2.510)                                 | 29                  |

<sup>a</sup>  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  ; <sup>b</sup>  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$  ; <sup>c</sup> Ce travail ; <sup>d</sup> Indice de distorsion mesurant l'importance de la distorsion tétraédrique.

## 5. Analyse de la liaison

Le caractère covalent de la liaison entre l'anion du groupe principal et sa cage hôte ( $[\text{M}_8(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  avec  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) dans la symétrie idéale  $T_h$  peut être comprise à partir des diagrammes d'OMs des Figures 4 et 5. Dans la cage vide, si l'on ne tient pas compte de la faible interaction  $\text{M(I)}-\text{M(I)}$  ( $d^{10}-d^{10}$ ), chaque métal est dans un environnement trigonal plan (type  $\text{ML}_3$ ) presque parfait et donc stable pour le compte électronique de 16 électrons. Dans une telle situation, il y a une orbitale non-liante basse en énergie inoccupée ( $p_z$ ) pour chacun des métaux qui est perpendiculaire au plan de coordination et qui pointe vers le centre du cube (Introduction Générale). A la distance M-M considérée, les huit orbitales  $p_z$

vont se recouvrir et interagir, donnant, en symétrie  $T_h$ , quatre combinaisons anti-liantes (de symétrie  $t_g$  et  $a_u$ ) et quatre combinaisons liantes (de symétrie  $a_g$  et  $t_u$ ) toutes vacantes (milieu de la Figure 4). Ces dernières constituent un jeu d'orbitales acceptrices basses en énergies avec les symétries adéquates pour interagir avec les orbitales de valence ( $s$  et  $p$ ) d'un anion encapsulé (Figure 5). Dans le cas de l'encapsulation de l'hydruire, seule l'orbitale la plus basse en énergie de la cage cluster est impliquée ( $a_g$ ).

En distordant la cage cubique de symétrie  $T_h$  vers un tétraèdre tétracoiffé de symétrie  $T$ , l'orbitale la plus basse énergétiquement (maintenant de symétrie  $a$ ) est stabilisée et sa localisation sur le tétraèdre intérieur est renforcée. Ainsi, la distorsion tétraédrique augmente le caractère accepteur de l'orbital  $a$ . En revanche, la distorsion tétraédrique implique une déstabilisation des orbitales acceptrices triplement dégénérées (maintenant de symétrie  $t$ ) qui acquièrent une localisation préférentielle sur les quatre métaux formant les coiffes (à droite de la Figure 4). Ainsi, la distorsion tétraédrique de la cage vide diminue le caractère accepteur des orbitales de symétrie  $t$  et par conséquent ne favorise pas une hybridation  $sp^3$  de l'atome encapsulé.

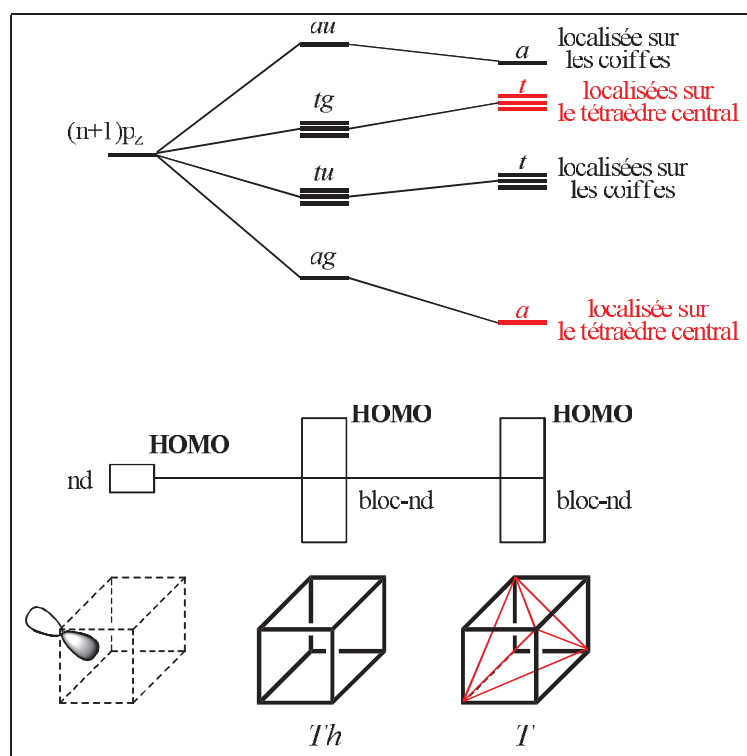


Figure 4. Diagrammes qualitatifs des orbitales frontières métalliques d'un cluster octanucléaire dont la cage est  $[M_8(E_2PH_2)_6]^{2+}$  ( $M = Cu, Ag$  ;  $E = S, Se$ ). Au centre : géométrie cubique; droite : tétraèdre tétracoiffé.

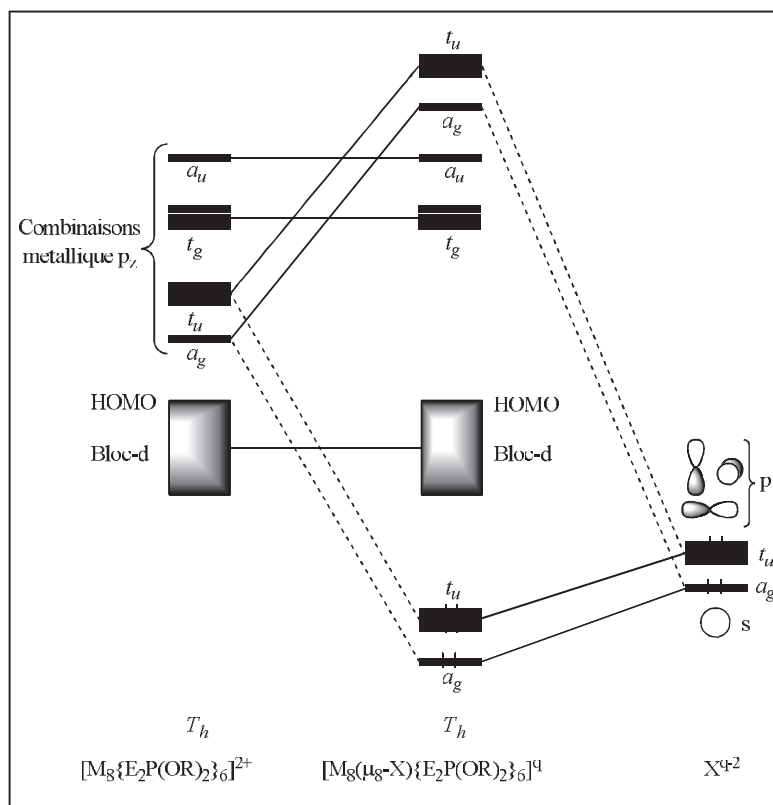


Figure 5. Diagramme d'interactions orbitales entre un ion encapsulé (8 électrons) et la cage cluster en symétrie  $T_h$ .

L'analyse quantitative de la liaison discutée ici est sur la série de composés  $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \square$  (lacune), H, F, Cl, Br, O, S, Se, N, P, C) (Tableau 9). L'énergie de dissociation (Dissociation Energy en anglais ; DE) calculée représente la différence énergétique entre le composé  $[\text{M}_8(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  à l'équilibre et la somme entre l'ion libre et le cluster vide relaxé. Bien que cette valeur n'ait guère de sens physique en elle-même, elle constitue un outil qualitatif judicieux pour comparer les liaisons lorsque les différents anions encapsulés ont la même charge ( $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ). L'énergie de liaison (Bonding Energy en anglais ; BE) est la différence d'énergie entre le composé  $[\text{M}_8(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  à l'équilibre et la somme entre l'ion libre et le fragment cluster figé dans la géométrie adoptée lors de l'optimisation encapsulant son anion. Pour les mêmes raisons que DE, BE est un bon outil pour comparer une série de composés avec des anions de même charge formelle. Enfin, la différence d'énergie entre BE et DE ( $\Delta E_{\text{Dist}}$ ) correspond à l'énergie qu'il faut au fragment cluster  $[\text{M}_8(\square)(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  relaxé pour se distordre et adopter la géométrie incorporant l'anion  $[\text{M}_8(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$ . La valeur de  $\Delta E_{\text{Dist}}$  ( $\approx 0.15$  eV) la plus faible est obtenue lors de l'encapsulation des anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ . Ce résultat, qui était attendu, s'explique par la faible contraction de la cage cubique lorsqu'un de ces deux anions se trouve

dedans. En revanche lorsque l'anion encapsulé est l'hydrure,  $\Delta E_{\text{Dist}}$  ( $\sim 1$  eV) est très important car la cage cubique se transforme en un tétraèdre tétracoiffé. Le même constat peut se faire pour les ions  $\text{F}^-$  et  $\text{O}^{2-}$ .

On s'intéresse maintenant aux DEs, en comparant les valeurs calculées entre les anions encapsulés de même charge. Dans le cas des monoanioniques, le classement de la plus forte valeur de DE à la plus faible est le suivant :  $\text{H}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ . Nous avons vu précédemment que l'encapsulation de l'ion  $\text{H}^-$  demande une plus grande énergie de distorsion que l'encapsulation des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ . Cela veut dire que DE est largement dominé par BE.

Une conclusion similaire est tirée pour la série des di-anions ( $\text{O}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{Se}^{2-}$ ), alors que  $\Delta E_{\text{Dist}}$  varie peu pour cette série. Dans le cas de  $\text{N}^{3-}$  et  $\text{C}^{4-}$ , BE et  $\Delta E_{\text{Dist}}$  n'ont pas pu être calculés dans les symétries  $S_6$  et  $C_3$  à cause de problèmes de convergence. BE peut être approximé comme une somme de composantes covalente et ionique. Intuitivement on peut penser que la plus faible interaction covalente entre les anions encapsulés et la cage dicationique est obtenue pour  $\text{X} = \text{F}$ . Ceci est confirmé par le faible transfert de charge de l'anion vers le cation ainsi que les faibles indices de Wiberg Cu-X (Tableau 9-12). Le fait que la distance Cu-F soit assez longue (Tableaux 1-4) est en accord avec une liaison à dominance ionique. Une conclusion similaire peut être tracée pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ . A l'inverse, le plus gros transfert de charge et les plus grands indices de Wiberg sont obtenus pour  $\text{H}^-$  ce qui indique un caractère covalent plus important concomitant avec la distorsion tétraédrique (en comparant la valeur moyenne des indices de Wiberg). Ainsi, la forte distorsion tétraédrique permise par l'hydrure est un effet de taille dominé par des interactions covalentes. Le cas de l'ion oxo est moins évident. Bien que plus gros que l'ion fluorure, il permet une distorsion tétraédrique importante, alors que selon l'analyse de population de NAO (Natural Orbital Analysis), cette distorsion n'est pas associée à une augmentation de la covalence. En effet, en distordant de  $T_h$  vers  $T$ , le transfert de charges de l'anion vers le cation décroît légèrement (dû principalement à une diminution de la participation des orbitales  $2p(\text{O})$  qui n'est pas compensée par l'augmentation de celle de l'orbitale  $2s(\text{O})$ ) et la valeur moyenne des indices de Wiberg Cu-X décroît, contrairement au cas où  $\text{X} = \text{F}$  et  $\text{H}$ .

Tableau 9. Paramètres significatifs calculés pour les composés  $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, q = +1$  ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, q = 0$  ;  $\text{X} = \text{N}, \text{P}, q = -1$  ;  $\text{X} = \text{C}, q = -2$ ). BE : énergie de liaison, DE : énergie de dissociation,  $\Delta E_{\text{Dist}}$  : énergie de distorsion de la cage.

| q  | $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.  | BE (eV) | DE (eV) | $\Delta E_{\text{Dist}}$ (eV) | Indices de Wiberg <sup>a</sup> Cu-X      | Charge et population NBO de X                  |
|----|------------------------------------------------------|-------|---------|---------|-------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|
| +1 | X = H                                                | T     | 11.70   | 10.65   | 1.05                          | 4*0.103<br>4*0.006                       | -0.64 (1s <sup>1.64</sup> )                    |
|    |                                                      | $T_h$ | 11.12   | 10.23   | 0.89                          | 8*0.045                                  | -0.68 (1s <sup>1.68</sup> )                    |
|    | X = F                                                | T     | 9.42    | 9.16    | 0.26                          | 4*0.035<br>4*0.016                       | -0.86 (2s <sup>1.97</sup> 2p <sup>5.88</sup> ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 9.31    | 9.15    | 0.16                          | 8*0.025                                  | -0.86 (2s <sup>1.98</sup> 2p <sup>5.88</sup> ) |
|    | X = Cl                                               | $T_h$ | 7.77    | 7.65    | 0.12                          | 8*0.036                                  | -0.83 (3s <sup>1.95</sup> 3p <sup>5.86</sup> ) |
|    | X = Br                                               | $T_h$ | 7.20    | 7.02    | 0.18                          | 8*0.040                                  | -0.82 (4s <sup>1.95</sup> 4p <sup>5.84</sup> ) |
| 0  | X = O                                                | T     | 26.79   | 25.93   | 0.86                          | 4*0.083<br>4*0.023                       | -1.70 (2s <sup>1.92</sup> 2p <sup>5.77</sup> ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 26.49   | 25.75   | 0.74                          | 8*0.054                                  | -1.68 (2s <sup>1.94</sup> 2p <sup>5.73</sup> ) |
|    | X = S                                                | $T_h$ | 21.84   | 21.06   | 0.78                          | 8*0.079                                  | -1.60 (3s <sup>1.87</sup> 3p <sup>5.68</sup> ) |
|    | X = Se                                               | $T_h$ | 20.06   | 19.31   | 0.75                          | 8*0.081                                  | -1.59 (4s <sup>1.88</sup> 4p <sup>5.66</sup> ) |
| -1 | X = N                                                | $S_6$ | b       | 47.18   | b                             | 6*0.206<br>2*0.032                       | -2.15 (2s <sup>1.74</sup> 2p <sup>5.38</sup> ) |
|    |                                                      | $C_3$ | b       | 45.98   | b                             | 3*0.175<br>3*0.088<br>1*0.064<br>1*0.037 | -2.33 (2s <sup>1.83</sup> 2p <sup>5.47</sup> ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 47.35   | 45.69   | 1.66                          | 8*0.090                                  | -2.42 (2s <sup>1.85</sup> 2p <sup>5.54</sup> ) |
|    | X = P                                                | $T_h$ | 38.05   | 36.33   | 1.71                          | 8*0.131                                  | -2.24 (3s <sup>1.76</sup> 3p <sup>5.41</sup> ) |
| -2 | X = C                                                | $S_6$ | b       | 64.81   | b                             | 6*0.277<br>2*0.027                       | -2.74 (2s <sup>1.59</sup> 2p <sup>5.11</sup> ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 64.73   | 61.76   | 2.97                          | 8*0.142                                  | -3.01 (2s <sup>1.85</sup> 2p <sup>5.54</sup> ) |

<sup>a</sup> Exprimé dans la base NBO. <sup>b</sup> Impossible à calculer à cause de problème de convergence.

Tableau 10. Paramètres significatifs calculés pour les composés  $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, q = +1$  ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, q = 0$  ;  $\text{X} = \text{N}, \text{P}, q = -1$  ;  $\text{X} = \text{C}, q = -2$ ). BE : énergie de liaison, DE : énergie de dissociation,  $\Delta E_{\text{Dist}}$  : énergie de distorsion de la cage.

| q  | $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.  | BE (eV) | DE (eV) | $\Delta E_{\text{Dist}}$ (eV) | Indices de Wiberg <sup>a</sup> Cu-X      | Charge et population NBO de X   |
|----|-------------------------------------------------------|-------|---------|---------|-------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| +1 | X = H                                                 | $T$   | 11.73   | 10.78   | 0.95                          | 4*0.104<br>4*0.006                       | -0.64 ( $1s^{1.63}$ )           |
|    |                                                       | $T_h$ | 11.23   | 10.24   | 0.99                          | 8*0.047                                  | -0.65 ( $1s^{1.64}$ )           |
|    | X = F                                                 | $T$   | 9.37    | 8.90    | 0.47                          | 4*0.041<br>4*0.011                       | -0.86 ( $2s^{1.97} 2p^{5.88}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 9.14    | 8.86    | 0.28                          | 8*0.026                                  | -0.85 ( $2s^{1.98} 2p^{5.87}$ ) |
|    | X = Cl                                                | $T_h$ | 7.77    | 7.62    | 0.15                          | 8*0.036                                  | -0.82 ( $3s^{1.95} 3p^{5.85}$ ) |
|    | X = Br                                                | $T_h$ | 7.30    | 7.14    | 0.16                          | 8*0.040                                  | -0.81 ( $4s^{1.95} 4p^{5.83}$ ) |
| 0  | X = O                                                 | $T$   | 26.80   | 25.89   | 0.91                          | 4*0.084<br>4*0.020                       | -1.70 ( $2s^{1.91} 2p^{5.77}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 26.49   | 25.66   | 0.83                          | 8*0.054                                  | -1.67 ( $2s^{1.93} 2p^{5.72}$ ) |
|    | X = S                                                 | $T_h$ | 22.01   | 21.17   | 0.84                          | 8*0.081                                  | -1.58 ( $3s^{1.86} 3p^{5.67}$ ) |
|    | X = Se                                                | $T_h$ | 20.33   | 19.54   | 0.79                          | 8*0.083                                  | -1.56 ( $4s^{1.87} 4p^{5.63}$ ) |
| -1 | X = N                                                 | $S_6$ | b       | 46.40   | b                             | 6*0.140<br>2*0.027                       | -2.34 ( $2s^{1.79} 2p^{5.53}$ ) |
|    |                                                       | $C_3$ | b       | 46.39   | b                             | 3*0.159<br>3*0.091<br>1*0.034<br>1*0.067 | -2.31 ( $2s^{1.83} 2p^{5.46}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 47.63   | 45.95   | 1.68                          | 8*0.091                                  | -2.38 ( $2s^{1.85} 2p^{5.51}$ ) |
|    | X = P                                                 | $T_h$ | 38.55   | 36.90   | 1.65                          | 8*0.133                                  | -2.17 ( $3s^{1.74} 3p^{5.35}$ ) |
| -2 | X = C                                                 | $S_6$ | b       | 64.53   | b                             | 6*0.267<br>2*0.074                       | -2.76 ( $2s^{1.60} 2p^{5.12}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 66.04   | 62.70   | 3.34                          | 8*0.140                                  | -2.90 ( $2s^{1.71} 2p^{5.16}$ ) |

<sup>a</sup> Exprimé dans la base NBO. <sup>b</sup> Impossible à calculer à cause de problème de convergence.

Tableau 11. Paramètres significatifs calculés pour les composés  $[\text{Ag}_8(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, q = +1$  ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, q = 0$  ;  $\text{X} = \text{N}, \text{P}, q = -1$  ;  $\text{X} = \text{C}, q = -2$ ). BE : énergie de liaison, DE : énergie de dissociation,  $\Delta E_{\text{Dist}}$  : énergie de distorsion de la cage.

| q  | $[\text{Ag}_8(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.  | BE (eV) | DE (eV) | $\Delta E_{\text{Dist}}$ (eV) | Indices de Wiberg <sup>a</sup> Ag-X       | Charge et population NBO de X   |
|----|------------------------------------------------------|-------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|
| +1 | X = H                                                | $T$   | 11.42   | 10.55   | 0.86                          | 4*0.105<br>4*0.006                        | -0.66 ( $1s^{1.65}$ )           |
|    |                                                      | $T_h$ | 10.65   | 9.96    | 0.69                          | 8*0.048                                   | -0.67 ( $1s^{1.67}$ )           |
|    | X = F                                                | $T$   | 9.78    | 9.48    | 0.30                          | 4*0.035<br>4*0.016                        | -0.86 ( $2s^{1.97} 2p^{5.89}$ ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 9.71    | 9.45    | 0.26                          | 8*0.027                                   | -0.86 ( $2s^{1.97} 2p^{5.88}$ ) |
|    | X = Cl                                               | $T_h$ | 8.24    | 8.13    | 0.11                          | 8*0.038                                   | -0.82 ( $3s^{1.94} 3p^{5.86}$ ) |
|    | X = Br                                               | $T_h$ | 7.78    | 7.65    | 0.13                          | 8*0.041                                   | -0.81 ( $4s^{1.94} 4p^{5.86}$ ) |
| 0  | X = O                                                | $T$   | 26.66   | 25.85   | 0.81                          | 4*0.076<br>4*0.046                        | -1.65 ( $2s^{1.94} 2p^{5.72}$ ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 26.69   | 25.81   | 0.88                          | 8*0.066                                   | -1.62 ( $2s^{1.94} 2p^{5.68}$ ) |
|    | X = S                                                | $T_h$ | 22.02   | 21.31   | 0.71                          | 8*0.075                                   | -1.62 ( $3s^{1.88} 3p^{5.71}$ ) |
|    | X = Se                                               | $T_h$ | 20.62   | 19.90   | 0.72                          | 8*0.079                                   | -1.62 ( $4s^{1.88} 4p^{5.71}$ ) |
| -1 | X = N                                                | $S_6$ | b       | 46.83   | b                             | 6*0.210<br>2*0.046                        | -2.10 ( $2s^{1.81} 2p^{5.27}$ ) |
|    |                                                      | $C_3$ | b       | 45.85   | b                             | 3* 0.190<br>3*0.098<br>1*0.069<br>1*0.050 | -2.27 ( $2s^{1.88} 2p^{5.37}$ ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 47.13   | 45.35   | 1.78                          | 8*0.113                                   | -2.32 ( $2s^{1.89} 2p^{5.42}$ ) |
|    | X = P                                                | $T_h$ | 38.32   | 36.55   | 1.77                          | 8*0.133                                   | -2.30 ( $3s^{1.79} 3p^{5.47}$ ) |
| -2 | X = C                                                | $S_6$ | b       | 64.60   | b                             | 6*0.305<br>2*0.084                        | -2.55 ( $2s^{1.52} 2p^{4.97}$ ) |
|    |                                                      | $T_h$ | 64.91   | 61.39   | 3.52                          | 8*0.172                                   | -2.98 ( $2s^{1.77} 2p^{5.18}$ ) |

<sup>a</sup> Exprimé dans la base NBO. <sup>b</sup> Impossible à calculer à cause de problème de convergence.

Tableau 12. Paramètres significatifs calculés pour les composés  $[\text{Ag}_8(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, q = +1$  ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, q = 0$  ;  $\text{X} = \text{N}, \text{P}, q = -1$  ;  $\text{X} = \text{C}, q = -2$ ). BE : énergie de liaison, DE : énergie de dissociation,  $\Delta E_{\text{Dist}}$  : énergie de distorsion de la cage.

| q  | $[\text{Ag}_8(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.  | BE (eV) | DE (eV) | $\Delta E_{\text{Dist}}$ (eV) | Indices de Wiberg <sup>a</sup> Ag-X      | Charge et population NBO de X   |
|----|-------------------------------------------------------|-------|---------|---------|-------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| +1 | X = H                                                 | $T$   | 11.32   | 10.49   | 0.83                          | 4*0.107<br>4*0.005                       | -0.63 ( $1s^{1.63}$ )           |
|    |                                                       | $T_h$ | 10.51   | 9.83    | 0.68                          | 8*0.047                                  | -0.65 ( $1s^{1.65}$ )           |
|    | X = F                                                 | $T$   | 9.60    | 9.27    | 0.33                          | 4*0.039<br>4*0.015                       | -0.85 ( $2s^{1.97} 2p^{5.88}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 9.49    | 9.23    | 0.26                          | 8*0.027                                  | -0.85 ( $2s^{1.97} 2p^{5.87}$ ) |
|    | X = Cl                                                | $T_h$ | 8.14    | 8.02    | 0.12                          | 8*0.039                                  | -0.80 ( $3s^{1.94} 3p^{5.85}$ ) |
|    | X = Br                                                | $T_h$ | 7.71    | 7.59    | 0.12                          | 8*0.041                                  | -0.78 ( $4s^{1.94} 4p^{5.84}$ ) |
| 0  | X = O                                                 | $T$   | 26.36   | 25.63   | 0.73                          | 4*0.080<br>4*0.042                       | -1.63 ( $2s^{1.93} 2p^{5.69}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 26.36   | 25.54   | 0.82                          | 8*0.064                                  | -1.61 ( $2s^{1.94} 2p^{5.66}$ ) |
|    | X = S                                                 | $T_h$ | 21.79   | 21.19   | 0.60                          | 8*0.075                                  | -1.59 ( $3s^{1.88} 3p^{5.69}$ ) |
|    | X = Se                                                | $T_h$ | 20.42   | 19.83   | 0.59                          | 8*0.078                                  | -1.60 ( $4s^{1.88} 4p^{5.68}$ ) |
| -1 | X = N                                                 | $S_6$ | b       | 46.19   | b                             | 6*0.202<br>2*0.045                       | -2.12 ( $2s^{1.82} 2p^{5.28}$ ) |
|    |                                                       | $C_3$ | b       | 45.80   | b                             | 3*0.183<br>3*0.096<br>1*0.070<br>1*0.043 | -2.24 ( $2s^{1.88} 2p^{5.33}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 46.80   | 45.24   | 1.56                          | 8*0.110                                  | -2.27 ( $2s^{1.89} 2p^{5.37}$ ) |
|    | X = P                                                 | $T_h$ | 38.01   | 36.59   | 1.43                          | 8*0.121                                  | -2.27 ( $3s^{1.78} 3p^{5.44}$ ) |
| -2 | X = C                                                 | $S_6$ | b       | 64.30   | b                             | 6*0.286<br>2*0.098                       | -2.65 ( $2s^{1.67} 2p^{4.94}$ ) |
|    |                                                       | $T_h$ | 64.30   | 61.60   | 2.70                          | 8*0.160                                  | -2.85 ( $2s^{1.77} 2p^{5.05}$ ) |

<sup>a</sup> Exprimé dans la base NBO. <sup>b</sup> Impossible à calculer à cause de problème de convergence.

Ces résultats suggèrent que, même si le caractère covalent de la liaison Cu-O est important, la force dominante de la distorsion tétraédrique dans le cas où  $X = O$  est le caractère ionique. En dépit d'une taille plus importante,  $O^{2-}$  apporte une charge négative plus importante que l'ion  $F^-$  ce qui implique une plus forte contribution électrostatique lors de l'interaction avec la cage cationique et conduit à la distorsion tétraédrique. Dès lors que l'élément encapsulé est plus gros que l'oxygène, la distorsion tétraédrique n'est plus favorisée et l'architecture cubique de symétrie  $T_h$  est maintenue, à l'exception de  $X = N$  ou  $C$  où la cage va se déformer et donne un environnement octaédrique à l'ion encapsulé. Des résultats similaires à ceux présentés dans le Tableau 9 ont été trouvés pour les autres séries, à savoir  $M = Cu$ ,  $E = Se$  et  $M = Ag$ ,  $E = S$ ,  $Se$  (Tableaux 10 - 12).

Enfin, des valeurs de DE plus importantes ont été obtenues lorsque  $M = Ag$  pour  $X = F$  (faible interaction covalente). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le Tableau 9 qui montre clairement que  $F$  préfère être lié à l'argent alors que  $H$  et  $O$  préfèrent être liés au cuivre.

## 6. Comportement dynamique des espèces contenant l'hydrure

De précédentes études RMN sur les composés  $[Ag_8(H)(Se_2P(OR)_2)_6](PF_6)$  ( $R = ^iPr$ ,  $Et$ ) indiquent que l'anion encapsulé est couplé magnétiquement à huit  $^{109}Ag$  équivalents à température ambiante, alors que les structures obtenues par diffraction des rayons-X et les calculs DFT montrent que l'hydrure est tétracoordiné dans un squelette métallique arborant un tétraèdre tétracoiffé d'argents.<sup>8a</sup> Ces résultats montrent que les quatre métaux intérieurs et les quatre qui coiffent échangent leurs positions à une vitesse supérieure à celle des mesures effectuées à l'échelle de temps de la RMN. Il ne fait guère de doute que le même phénomène se produit pour  $M = Cu$ . Le mécanisme le plus simple pour expliquer cette interconversion entre les deux tétraèdres est de passer par un cube régulier, à savoir une structure de symétrie  $T_h$ . Cependant, le nombre de fréquences imaginaires calculées dans le cas où les structures sont dans la symétrie  $T_h$  (Tableaux 1-4) indique qu'il ne s'agit ni d'intermédiaires réactionnels ni d'états de transitions. De plus les différences d'énergies entre ces structures et les structures en symétrie  $T$  qui correspondent à des minima sont trop importantes pour être impliquées dans un déplacement rapide à l'échelle de temps de la RMN. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude du chemin réactionnel, en passant par des intermédiaires de plus basses symétrie, entre les deux minima dégénérés de symétrie  $T$  dans le cas du modèle  $[Cu_8(H)(Se_2PH_2)_6]^+$ .

Dans notre recherche de possibles intermédiaires de plus basse symétrie, deux minima secondaires de symétrie  $C_{2h}$  et  $C_{2v}$  ont été trouvés (Figure 6). Comme dans le cas des structures de symétrie  $T$ , l'hydrure est tétracoordiné mais cette fois-ci dans un environnement qui est approximativement carré plan. Dans le cas du minimum  $C_{2h}$ , l'hydrure est au milieu d'une face rectangulaire partagée par deux prismes trigonaux. De manière surprenante, cet environnement presque carré plan pour l'hydrure est similaire à celui des trois  $\mu_4$ -H interstitiels observés sur le composé  $[\text{Cu}_{20}(\text{H})_{11}(\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_9]$  qui a été étudié par certains membres de notre groupe.<sup>17</sup> Dans le cas du minimum de symétrie  $C_{2v}$ , l'hydrure se rapproche d'une face carrée d'un cube distordu. Leurs différences d'énergie par rapport au minimum de symétrie  $T$  sont de 0.28 et 0.40 eV pour les symétries respectives  $C_{2h}$  et  $C_{2v}$ , ils sont donc plus stables que la structure cubique de symétrie  $T_h$ . Cette faible différence énergétique entre les isomères de symétries  $T$  et  $C_{2h}$  permet d'émettre l'hypothèse que le minimum correspondant au  $C_{2h}$  peut représenter un bon candidat pour être un intermédiaire réactionnel sur le chemin réactionnel reliant les deux minima de symétrie  $T$ .

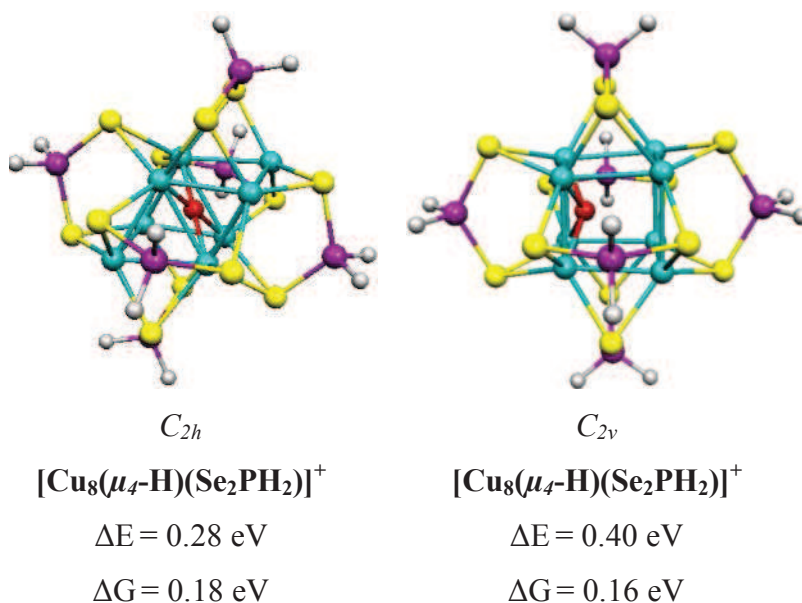


Figure 6. Les deux minima secondaires obtenus par DFT sur le composé  $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^+$ :  $\Delta E$  et  $\Delta G$  sont respectivement les énergies et enthalpies libres relatives au minimum de symétrie  $T$ .

Malheureusement, la recherche d'états de transition impliquant ces minima sur le modèle  $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^+$  en utilisant des méthodes DFT classiques n'a pas donné de résultat satisfaisant.

La surface d'énergie potentielle de cette entité étant très plate et la différence d'énergie étant significative par rapport au minimum de symétrie  $T$  (Figure 6), cela laisse penser que la fluctuation thermique pourrait jouer un rôle significatif dans le comportement dynamique de l'hydrure et empêcherait une caractérisation des intermédiaires réactionnels. Une étude de dynamique moléculaire (MD) sur les espèces  $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^+$  a été entreprise par Dr. Jérôme Cuny (Université Paul Sabatier, Toulouse). La Figure 7a représente le mode de coordination de l'hydrure lors d'une simulation à 300 K pendant 16.5 ps avec chacun des deux tétraèdres métalliques ( $\text{CV}_1$  et  $\text{CV}_2$ ). Cette figure montre que l'hydrure n'est pas enfermé dans un tétraèdre tétracoiffé, (point de départ) mais qu'il est assez libre de se déplacer le long de la surface d'énergie potentielle et ce même pour un temps d'acquisition relativement court, car il passe par plusieurs intermédiaires :  $\{4; 0\}$ ,  $\{3; 0\}$ ,  $\{2; 0\}$ ,  $\{3; 1\}$ ,  $\{2; 1\}$  et  $\{1; 1\}$ . Par conséquent, la barrière énergétique entre ces différents états métastables locaux est relativement faible, c'est à dire de l'ordre de  $k_B T$ . Ce résultat est en accord complet avec les mesures effectuées en RMN et l'observation d'un seul signal de l'hydrure à l'échelle de temps de la RMN (ms) car les résultats obtenus par MD montrent un hydrure extrêmement labile à une échelle de temps bien plus basse (ps).

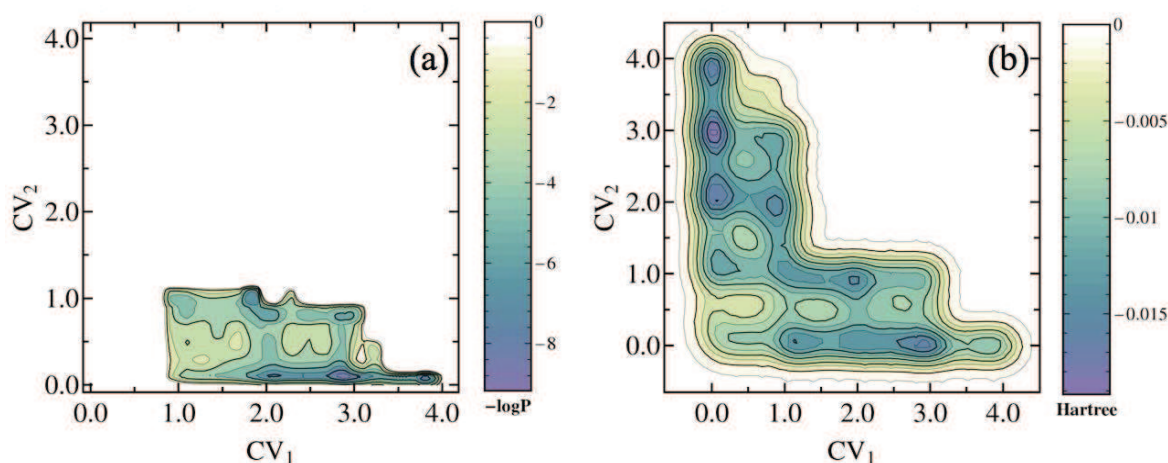


Figure 7. (a) Dessin de la densité explorée sur le composé  $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^+$  à 300 K par MD. Les configurations sont représentées par des couples  $\{\text{CV}_1; \text{CV}_2\}$ , mode de coordination de l'hydrure. (b) Dessin de la densité explorée par meta MD à 300 K pratiquement convergée (J. Cuny).

Afin d'affiner les premiers résultats obtenus par MD, des calculs de méta MD ont été effectués par J. Cuny afin d'obtenir une meilleure convergence de la surface d'énergie potentielle explorée. Les différents modes de coordination de l'hydrure sont représentés sur la Figure 7b. La surface reportée (presque convergée) en fonction des modes de coordination de

l'hydrure est pratiquement symétrique et relie les deux tétraèdres l'un à l'autre. On remarque également qu'aucun point ne correspond à la structure de symétrie  $T_h$  et confirme ainsi l'hypothèse émise à partir des calculs DFT classiques, à savoir que la structure cubique ne fait pas partie du chemin réactionnel reliant l'interconversion entre les deux tétraèdres.

## 7. Conclusion

La souplesse de la cage cubique  $M_8(E^{\cap}E)_6$  ( $M = Cu(I), Ag(I)$ ;  $E^{\cap}E$  = ligand dichalcogéno) et la configuration locale à 16 électrons des métaux, lui confère la possibilité d'encapsuler un grand nombre d'anions différents et d'adapter sa taille en fonction de cet anion. Des effets de taille, covalence et ionicité vont induire la forme de la cage qui peut être cubique, tétraédrique ou octaédrique. Les éléments de la troisième et de la quatrième période vont maintenir la cage cubique alors que la cage va se déformer de manière tétraédrique dans le cas de l'encapsulation des anions hydrure, oxyde et fluorure. Ces résultats sont prouvés à la fois par des calculs DFT et par la diffraction des rayons X. Notons que dans le cas de l'oxyde et du fluorure, les études DFT ont précédé les résultats expérimentaux. La distorsion est forte dans le cas de l'hydrure, intermédiaire dans le cas de l'oxyde et faible (voire parfois inobservable) dans le cas du fluorure. Les calculs DFT prédisent une architecture métallique de type octaèdre bicoiffé lorsque les anions carbure et nitrure sont encapsulés.

Une caractérisation expérimentale de la première encapsulation d'un ion  $O^{2-}$  dans ce type de cluster a été obtenue dans le groupe du Pr. C.-W. Liu, ce qui indique que cette espèce est stable et suggère un comportement similaire pour le cas de l'encapsulation de  $N^{3-}$ . Des tentatives de synthèse sont en cours dans le laboratoire du Pr. C.-W. Liu pour vérifier nos prédictions. Enfin, des calculs meta MD ont permis de confirmer le comportement dynamique de l'hydrure observé par RMN et de caractériser le mécanisme d'interconversion entre les deux tétraèdres tétracoiffés. Ce mécanisme apparaît relativement non-concerté, passant par une succession de ruptures puis de formation de liaisons Cu-H avec un grand nombre d'intermédiaires et une très faible énergie d'activation.

## 8. Bibliographie

1. (a) Lobana, T. S.; Wang, J.-C.; Liu, C. W. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 91-110. (b) Liu, C. W.; Woollins, J. D. In *Selenium and Tellurium Chemistry*; Woolins, J. D. and Laitinen, R. S. Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**, Ch 13, p.303-320. (c) Haiduc, I. in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Devillanova F. A. Ed., RSC, Cambridge, **2006**.
2. Garland, M. T.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3342-3350.
3. (a) McCandish, L. E.; Bissel, E. C.; Coucouvanis, D.; Fackler, J. P., Jr.; Knox, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7357-7359. (b) Hollander, F. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5646-5648. (c) Hollander, F. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6268-6280. (d) Dietrich, H. *Acta Crystallogr.* **1978**, *A32*, S26. (e) Dietrich, H.; Storck, W.; Manecke, G. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 2371. (f) Hanhui, Z.; Xiufen, Y. *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1989**, *8*, 132.
4. (a) Birker, P. J. M. W. L.; Freeman, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6890-6899. (b) Birker, P. J. M. W. L. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3502-3506. (c) Schugar, H. J.; Ou, C.-C.; Thich, J. A.; Potenza, J. A.; Felthouse, T. R.; Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N.; Furey, W., Jr.; Lalancette, R. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 543-552. (d) Wu, D.; Huang, J. Q.; Lin, Y. Huang, J. L. *Sci. Sin. Ser. B. (Engl. Ed.)* **1988**, *31*, 800. (e) Huang, Z. X.; Lu, S. F.; Huang, J. Q.; Wu, D. M.; Huang, J. L. *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1991**, *10*, 213. (f) Liu, C. W.; Stubbs, T.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9778-9779.
5. (a) Liu, C.W.; Shang, L.-J.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C. *Chem. Commun.* **1999**, 995-996. (b) Liu, C.W.; Hung, C.-M.; Haia, H.-C.; Liaw, B.-J.; Liou, L.-S.; Tsai, Y.-F.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2003**, 976-977. (c) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Chen, H.-C.; Hsueh, H.-H.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3216-3220. (d) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Wang, J.-C.; Kao, H.-M.; Lin, Z. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8551-8556. (e) Liu, C. W.; Haia, H.-C.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Liaw, B.-J.; Lin, Z.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4464-4470. (f) Liu, C. W.; Irwin, M. D.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3950-3956.
6. (a) Liu, C. W.; Feng, C.-S.; Fu, R.-J.; Chang, H.-W.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wang, J.-C.; Chang, I.-Jy. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4934-4941. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Liao,

- P.-K.; Fang, C.-S.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S. *J. Cluster Sci.* **2011**, 22, 381-396. (c) Li, Y.-J.; Latouche, C.; Kahlal, S.; Liao, J.-H.; Dhayal, R. S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7439-7441.
7. (a) Liu, C. W.; Sarkar, B.; Huang, Y.-J.; Liao, P.-K.; Wang, J.-C.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11222-11233. (b) Liao, P.-K.; Sarkar, B.; Chang, H.-W.; Wang, J.-C.; Liu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4089-4097.
8. (a) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Sarkar, B.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 468-475. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Fang, C.-S.; Sarkar, B.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4571-4573.
9. (a) Liao, P.-K.; Liu, K.-G.; Fang, C.-S.; Liu, C. W.; Fackler, J. P., Jr.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8410-8417. (b) Liao, P.-K.; Fang, C.-S.; Edwards, A. J.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6577-6591. (c) Liao, P.-K.; Shi, D.-R.; Liao, J.-H.; Liu, C. W.; Artem'ev A. V.; Kuimov, V. A.; Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 30, 4921-4929.
10. (a) Liu, C. W.; Liao, P.-K.; Fang, C.-S.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wang, J.-C. *Chem. Comm.* **2011**, 47, 5831-5833. (b) Liu, C. W.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Latouche, C.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2070-2077.
11. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, revision B. 04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.

12. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-30100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
13. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
14. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, **2001**, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
15. Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2005**, *13*, 2209-2233.
16. Casanova, D.; Llunell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479-1494.
17. Dhayal, R. S.; Liao, J.-H.; Lin, Y.-R.; Liao, P.-K.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4704-4707.



## Chapitre 2 : clusters hexa- et heptanucléaires du cuivre(I) et de l'argent(I) à ligand dichalcogénophosphate

---

### 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les composés du cuivre(I) et de l'argent(I) sont connus pour former, avec des ligands dithio- et diséléno-, de nombreux types de clusters et, notamment la famille des clusters octanucléaires  $[M(I)]_8(E^{\wedge}E)_6$  ( $M = Cu, Ag$  ;  $E^{\wedge}E$  = dithio- ou diséléno-).<sup>1,2</sup> Nous avons aussi montré que la cage cubique est assez flexible et qu'il n'y a pas de liaison formelle entre les métaux mais seulement une faible interaction de type  $d^{10}-d^{10}$ . De plus, l'existence d'orbitales acceptrices dans l'environnement à 16 électrons du métal permet à cette cage octanucléaire d'encapsuler, sous certaines conditions, différents types d'anions dont des hydrures.<sup>2-7</sup> Nous avons montré que l'incorporation d'un hydruure dans la cage va distordre la cage cubique en un tétraèdre tétracoiffé.<sup>5-7</sup> Cette distorsion tétraédrique apparaît également après l'incorporation d'un oxyde ou d'un fluorure, mais de manière plus faible dans le cas de l'oxyde et très faible dans le cas du fluorure.<sup>5a,c</sup> Récemment, il a été caractérisé des composés où la cage cluster est constituée de sept métaux (heptanucléaire) mais en conservant le même nombre de ligands  $E^{\wedge}E$ .<sup>8</sup> Ces composés sont  $Cu_7(H)(S_2CR)_6$  ( $R = NPr_2, NEt_2, \text{aza-15-crown-5}$ )<sup>8a</sup> et  $Ag_7(H)[E_2P(OR)_2]_6$  ( $E = S, Se$  ;  $R = iPr, Et$ ),<sup>8b</sup> et le squelette métallique est un tétraèdre tricoiffé. Ils sont générés à partir de la forme octanucléaire, par simple élimination d'un métal  $M(I)$  formant une coiffe après réaction avec  $BH_4^-$  (Schéma 1). De plus, des composés hexanucléaires comportant le même nombre de ligands, à savoir des clusters de type  $[M(I)]_6(E^{\wedge}E)_6$ , sont également connus ( $Cu_6[S_2P(OEt)_2]_6$ ,<sup>4c</sup>  $Ag_6[Se_2P(O^iPr)_2]_6$ ,<sup>4d</sup>  $Ag_6[S_2P(O^iPr)_2]_6$ <sup>9a</sup>). A notre connaissance, il n'existe pas d'anion encapsulé dans ces cages clusters hexanucléaires stabilisées par des ligands dichalcogéno. A part l'élimination d'un ion  $Cu(I)$  lors de cette réaction, aucun changement dans la composition de la topologie du cluster n'est observé. Dans ce chapitre nous étudions les possibilités d'encapsulation d'anion d'éléments principaux dans les clusters hepta- et hexanucléaires. Les systèmes étudiés sont du type  $[M_7(X)(E_2PH_2)_6]^q$  ( $M = Cu, Ag$  ;  $X = \square$  (lacune),  $q = +1$  ;  $X = H, F, Cl, Br$ ,  $q = 0$  ;  $X = O, S$ ,  $q = -1$  ;  $E = S, Se$ ) et  $[Cu_6(X)(E_2PH_2)_6]^q$  ( $X = \square$  (lacune),  $q = 0$  ;  $X = H, F, Cl, Br$ ,  $q = -1$ ).

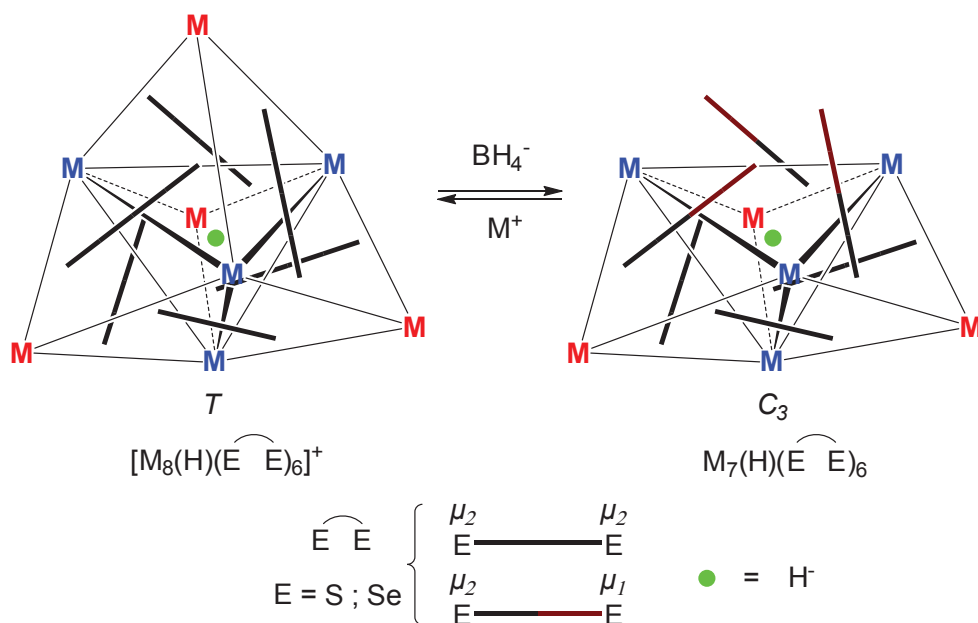


Schéma 1. Réaction d'obtention d'un cluster heptanucléaire contenant un hydruure.

## 2. Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09.<sup>10</sup> La fonctionnelle BP86<sup>11</sup> a été associée à une base triple- $\xi$  polarisée, la Def2-TZVP provenant de l'EMSL.<sup>12</sup> Cette fonctionnelle et ces bases apparaissent comme le meilleur compromis temps/précision après un travail effectué dans notre laboratoire sur diverses géométries de complexes du Cu(I) et de l'Ag(I) en comparaison avec des structures expérimentales et des calculs post-HF. Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué un calcul de fréquences des modes normaux de vibration afin de s'assurer que les géométries optimisées sont des minima de l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Les calculs d'analyses des orbitales naturelles ont été effectués par le programme NBO 5.0.<sup>13</sup> Les représentations graphiques des structures ont été effectuées en utilisant les logiciels Molekel et Avogadro.<sup>14,15</sup> Pour calculer les déplacements chimiques en RMN  $^1H$  nous avons utilisé la méthode (GIAO),<sup>16</sup> avec  $\delta = \sigma^{TMS} - \sigma^{cluster}$ , où  $\sigma^{TMS}$  et  $\sigma^{cluster}$  sont respectivement, les valeurs isotropes de  $^1H$  dans le TMS et dans les modèles  $[Ag_7(H)(E_2PH_2)_6]$  ( $E = S, Se$ ). D'autres fonctionnelles ont été testées pour les simulations RMN en plus de la fonctionnelle BP86 utilisée pour cette étude, à savoir, B3LYP<sup>17</sup>, PBE1PBE<sup>18</sup>, B3PW91<sup>19</sup> et CAM-B3LYP.<sup>20</sup> Nous avons également simulé et indexé les spectres d'absorption UV-visible mais en utilisant la base LANL2DZ augmentée de fonctions de polarisations pour diminuer les temps de calcul.<sup>21a-e</sup>

### 3. Analyse structurale des espèces heptanucléaires

Dans une étude précédente, il a été démontré que le modèle  $\text{Cu}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{CNH}_2)_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) reproduit la forme d'un tétraèdre tricoiffé observée pour les composés  $\text{Cu}_7(\text{H})[\text{S}_2\text{CR}]_6$  ( $\text{R} = \text{NPr}_2, \text{NEt}_2, \text{aza-15-crown-5}$ ).<sup>8a</sup> Quant à nous, nous nous sommes penchés sur les dérivés de l'argent du type  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}$  ;  $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = i\text{Pr}$ ) en utilisant le modèle  $[\text{Ag}_7(\text{H})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) avant de discuter de l'encapsulation d'anions des groupes principaux dans des cages heptanucléaires.

#### a. Les clusters $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}$ ; $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = i\text{Pr}$ )

Le groupe du Pr. Liu a synthétisé un cluster heptanucléaire par l'élimination d'un des quatre atomes métalliques coiffant sous l'action de  $\text{BH}_4^-$  (Schéma 2). Cette réaction est « réversible » car, l'ajout d'un sel d'argent aux composés  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}$  ;  $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = i\text{Pr}$ ) régénère l'espèce octanucléaire.

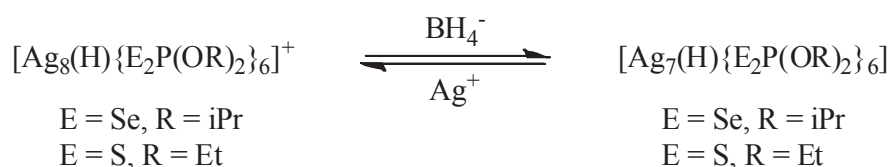


Schéma 2. Synthèse du composé  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}$  ;  $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = i\text{Pr}$ ).

Les composés de formule  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}$  ;  $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = i\text{Pr}$ ) ont été caractérisés et adoptent la forme d'un tétraèdre tricoiffé. Le cas de  $\text{E} = \text{Se}$  est représenté sur la Figure 1.

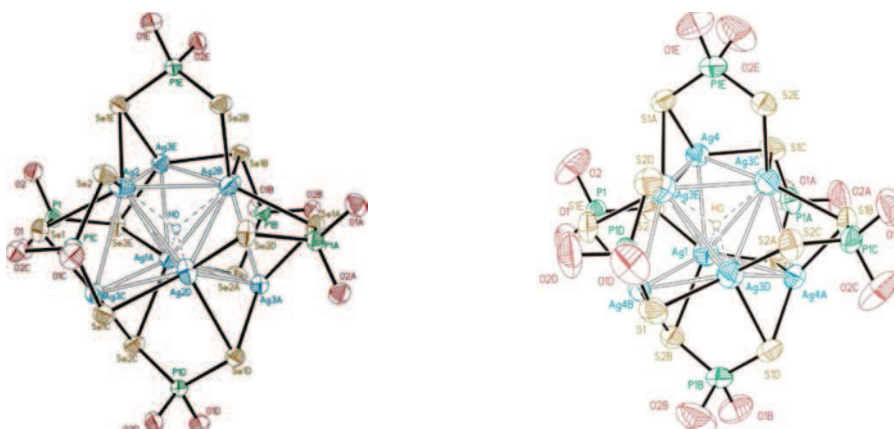


Figure 1. Structure expérimentale des composés  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  (gauche) et  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  (droite).

Les calculs DFT sur les modèles  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2(\text{PH}_2)]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) conduisent à des géométries optimisées en bon accord avec l'expérience, à savoir, un tétraèdre tricoiffé de symétrie  $C_3$  comme minimum (Tableau 1).

Tableau 1. Principales données structurales des composés caractérisés  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Et}$  ;  $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = {}^i\text{Pr}$ ) et des modèles optimisés  $[\text{Ag}_7(\text{H})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ). Les liaisons sont exprimées en Å et les angles en °.

| $\text{E} =$                           | $\text{S}_{\text{exp}}$                       | $\text{S}_{\text{calc}}$     | $\text{S}_{\text{scale}}$     |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Ag}_v - \text{H}$               | 1.785(2), 2.003(2)                            | 1.893(3), 1.942(2)           | 1.938, 2.005                  |
| $\text{Ag}_v - \text{Ag}_v$            | 3.169(2), 3.179(2)                            | 3.149(3), 3.153(3)           | 3.179, 3.301                  |
| $\text{Ag}_v - \text{Ag}_{\text{cap}}$ | 2.942(11), 3.050(15), 3.101(14)               | 2.894(2), 2.910(3), 2.917(3) | 3.046, 3.149, 3.218           |
| $\text{Ag}_v - \text{E}$               | 2.661(11), 2.733(10), 2.766(12),<br>2.902(13) | 2.626(3), 2.638(3), 2.673(3) | 2.728, 2.827, 2.842,<br>2.899 |
| $\text{Ag}_{\text{cap}} - \text{E}$    | 2.496(10), 2.530(11), 2.611(11)               | 2.418(3), 2.435(3), 2.457(3) | 2.668, 2.696, 2.710           |
| $\text{E} \dots \text{E}$              | 3.728(1)                                      | 3.427(4)                     | 3.814, 3.879                  |
| $\text{E} - \text{P}$                  | 2.151(1), 2.169(2)                            | 1.975(4), 1.979(5)           | 2.155, 2.219                  |
| $\angle \text{E-P-E}$                  | 119(7)                                        | 120(16)                      | 121                           |
|                                        |                                               |                              | 1212                          |

La différence majeure entre les structures expérimentales ( $\mathbf{Se_{exp}}$  et  $\mathbf{S_{exp}}$ ) et calculés ( $\mathbf{Se_{calc}}$ ,  $\mathbf{S_{calc}}$ ) vient du fait que le tétraèdre central ( $\mathbf{Ag_v}_4$ ) est plus allongé dans nos modèles optimisés, comme le démontrent les longueurs des arêtes, à savoir, 3.301 Å ( $\mathbf{Se_{calc}}$ ) et 3.338 Å ( $\mathbf{S_{calc}}$ ), pour 3.179 Å ( $\mathbf{Se_{exp}}$ ) et 3.153 Å ( $\mathbf{S_{exp}}$ ) (Tableau 1). L'hydrure reste au centre du tétraèdre tricoiffé avec des distances de 2.01 Å (x3) et 1.94 Å et de 2.00 Å (x3) et 1.96 Å pour les modèles respectifs, E = Se, S. Une analyse NBO a également été effectuée. La charge nette portée par l'hydrure est de -0.65 et -0.66 pour respectivement E = Se et S. Ces valeurs indiquent un caractère covalent non négligeable de l'interaction Ag-H et sont en accord avec des résultats obtenus dans de précédentes études sur des espèces octanucléaires (Chapitre 1).<sup>7a,8</sup>

Des calculs de déplacements chimiques RMN du proton sont réalisés en méthode GIAO (voir méthode de calculs). Les valeurs de déplacements obtenues expérimentalement et avec nos modèles (3.45 contre 5.08 ppm et 5.50 contre 6.15 ppm pour respectivement E = Se et S) sont globalement en bon accord malgré une légère surestimation systématique des valeurs calculées (fonctionnelle BP86, Tableau 2).

Tableau 2. Comparaison des valeurs des déplacements chimiques RMN de  $^1\text{H}$  (ppm) des modèles avec E = S, Se en fonction de la fonctionnelle utilisée.

| <b>Fonctionnelle</b><br><b>Composé</b>                              | <b>Exp.</b> | <b>BP86</b> | <b>B3LYP</b> | <b>PBE1PBE</b> | <b>B3PW91</b> | <b>CAM-B3LYP</b> |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|----------------|---------------|------------------|
| <b><math>\text{Ag}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6</math></b>  | 5.50        | 6.15        | 4.97         | 5.04           | 5.08          | 4.05             |
| <b>Déviati on vs. l'exp.</b>                                        | -           | 0.65        | -0.53        | -0.46          | -0.42         | -1.45            |
| <b><math>\text{Ag}_7(\text{H})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6</math></b> | 3.45        | 5.08        | 4.45         | 4.54           | 4.55          | 3.70             |
| <b>Déviati on vs. l'exp.</b>                                        | -           | 1.63        | 1.00         | 1.09           | 1.10          | 0.25             |
| <b>Moyenne absolue de la déviati on</b>                             | -           | 1.14        | 0.77         | 0.78           | 0.76          | 0.85             |

La fonctionnelle BP86 est la seule à surestimer le déplacement chimique de l'hydrogène lorsque E = S, les autres fonctionnelles donnant systématiquement un déplacement chimique inférieur à l'expérience. On notera également l'excellent accord avec la fonctionnelle à correction à longue portée (CAM-B3LYP) lorsque le ligand est à base de sélénium. Enfin, l'utilisation de fonctionnelles de type hybride-GGA donne une sensible amélioration de la moyenne absolue de la déviation.

Nous avons également modélisé le modèle hypothétique vide  $[\text{Ag}_7(\text{E}_2(\text{PH}_2))_6]^+$ , en partant de la géométrie obtenue avec l'hydrure en son centre. La géométrie optimisée du modèle vide ne possède plus la structure d'un tétraèdre tétracoiffé mais correspond à un cube vide auquel il manque un sommet. Un comportement similaire de la relaxation de la structure vide a déjà été calculé lorsqu'on enlève un hydrure du composé  $\text{Cu}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{CNH}_2)_6$ .<sup>8a</sup> L'énergie de liaison entre l'hydrure et la cage figée non relaxée  $[\text{Ag}_7(\text{E}_2(\text{PH}_2))_6]^+$  vaut 8.54 eV et 8.67 eV respectivement pour E = Se et S, alors que l'énergie perdue par la cage vide pour re-distordre celle-ci en un tétraèdre tricoiffé avec l'hydrure au centre est de 0.73 eV et 0.77 eV pour respectivement E = Se et S. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues pour l'espèce  $\text{Cu}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{CNH}_2)_6$ .<sup>8a</sup>

Les diagrammes des orbitales frontières des composés modélisés avec la localisation des OMs sont représentés sur la Figure 2. La plupart des orbitales les plus hautes occupées et des plus basses vacantes ont un caractère ligand prédominant (principalement les paires libres du chalcogène), avec un poids significatif des atomes d'argent (principalement les orbitales 4d pour les plus hautes occupées et 5s/5p pour les plus basses vacantes). La faible participation de l'hydrure dans les orbitales frontières est en accord avec le caractère covalent de l'interaction entre la cage d'argent et l'anion. Les calculs TD-DFT reproduisent de manière satisfaisante les spectres UV-visibles, avec des transitions calculées à 452 nm (HOMO-2 → LUMO+2) et 423 nm (HOMO-6 → LUMO) pour le modèle avec E = Se, vs. 426 expérimentalement, et, 378 nm (HOMO → LUMO) pour le modèle avec E = S, vs. 380 expérimentalement. Ces transitions peuvent être assimilées à un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) pour chacun des composés mais, dans le cas du composé avec E = S, on retrouve également un transfert de charge des orbitales 4d(Ag) vers les orbitales 5s/5p (Ag).

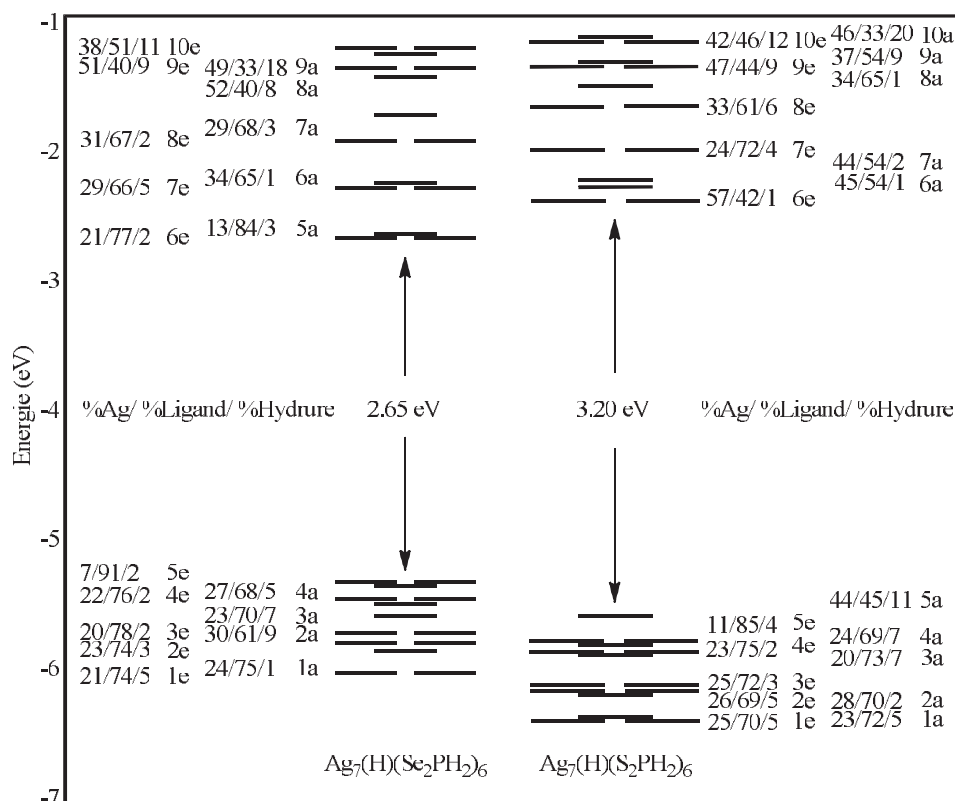


Figure 2. Diagramme des orbitales frontières des modèles  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2(\text{PH}_2)]_6$  (E = S, Se).

*b. Les séries de clusters  $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \square, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{O}, \text{S}$ )*

Les espèces étudiées avec les ligands dithio- et diséléno fournissent la même tendance de résultat, il sera discuté en majorité du cas où E = S (Tableau 3). Les valeurs correspondantes avec E = Se sont fournies dans le Tableau 4. Dans des calculs précédents, nous avons montré que les structures optimisées  $\text{Cu}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{CNH}_2)_6$  et  $\text{Ag}_7(\text{H})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6$  (E = S, Se) reproduisent le tétraèdre tricoiffé expérimentalement observé pour les composés  $\text{Cu}_7(\text{H})[\text{S}_2\text{CR}]_6$  (R =  $\text{NPr}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ , aza-15-crown-5) et  $\text{Ag}_7(\text{H})[\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2]_6$  (E = S, Se ; R =  $^i\text{Pr}$ , Et). Les calculs effectués sur le composé  $\text{Cu}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6$  reproduisent également cette géométrie avec l'hydrure au centre du tétraèdre de cuivre (Figures 3, 4 et Tableau 3). Comme nous l'avons vu précédemment, la distorsion tétraédrique permise lorsque l'hydrure est encapsulé dans un cluster octanucléaire est également reproduite lorsque l'on place l'hydrure au centre du cluster  $[\text{M}(\text{I})_7(\text{E}^\cap\text{E})_6]^+$ , qui est un cube avec un sommet manquant, le composé ainsi obtenu est  $\text{M}(\text{I})_7(\text{H})(\text{E}^\cap\text{E})_6$  dont le squelette métallique est un tétraèdre tricoiffé. La même distorsion, bien que moins prononcée, est obtenue lorsqu'on encapsule l'oxyde au centre du cluster heptanucléaire (optimisé en symétrie  $C_3$ ), comme le démontre la présence de quatre liaisons Cu-O relativement courtes (2.01 - 2.20 Å) et de trois autres plus longues (2.50 Å) (Figure 4, Tableau 3). Une tendance similaire a déjà été obtenue dans le cas de l'encapsulation de

l'oxyde dans les clusters octanucléaires (Chapitre 1).<sup>5c</sup> Il est à noter que dans le composé  $[\text{Cu}_7(\text{O})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^-$ , les trois métaux les plus proches de O sont liés à seulement deux soufres, le troisième chalcogène est éloigné à une distance de 2.91 Å. Contrairement au composé  $\text{Cu}_7(\text{H})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6$ , dans  $[\text{Cu}_7(\text{O})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^-$  tous les ligands sont  $(\mu_2, \mu_1)$ . Alors que la distorsion tétraédrique est permise dans les espèces octanucléaires contenant un fluorure,<sup>5c</sup> la distorsion n'apparaît pas dans les espèces heptanucléaires. En effet, la structure optimisée est mieux décrite comme étant un cube avec un sommet manquant ( $\text{Cu}_7$ ) avec le fluorure le long de l'axe  $C_3$ , non pas au milieu du cube mais déplacé vers le sommet opposé à la lacune (Figure 4). Dans cette situation, le fluorure encapsulé n'est pas lié dans un environnement tétraédrique distordu comme dans les cas  $X = \text{H}$  ou  $X = \text{O}$ , mais dans un environnement trigonal dans une configuration de type parapluie, avec des angles de liaisons de 78 ° et 115 ° (Figure 4 et Tableau 3).

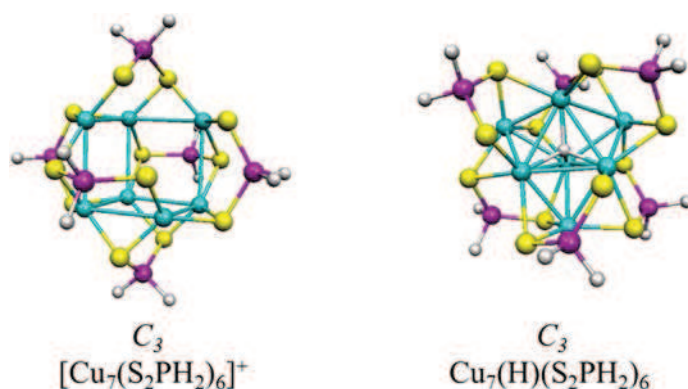


Figure 3. Géométries optimisées des composés  $[\text{Cu}_7(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^+$  et  $\text{Cu}_7(\text{H})\text{S}_2\text{PH}_2)_6$ .

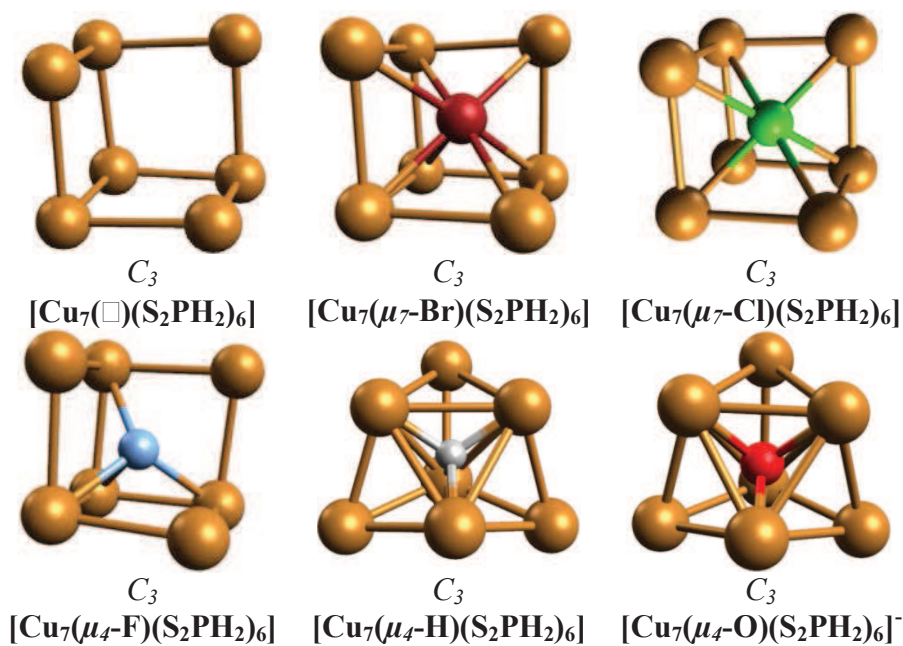


Figure 4. Exemples de squelettes  $\text{Cu}_7\text{X}$  de clusters calculés.

Tableau 3. Données structurales correspondant aux structures optimisées  $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \square$  (lacune), H, F, Cl, Br, O, S).

| q  | $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Symétrie | Cu-Cu (Å)                                      | Cu-X (Å)                 |
|----|------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------|--------------------------|
| +1 | $\text{X} = \square$                                 | $C_3$    | 3*3.19<br>3*3.22<br>3*3.24<br>3*4.52<br>3*4.57 | -                        |
| 0  | $\text{X} = \text{H}$                                | $C_3$    | 3*2.63<br>3*2.71<br>3*2.73<br>3*2.86<br>3*2.90 | 1.77<br>3*1.76<br>3*2.69 |
|    | $\text{X} = \text{F}$                                | $C_3$    | 3*2.95<br>3*3.00<br>3*3.01<br>3*4.29<br>3*4.36 | 2.31<br>3*2.38<br>3*2.79 |
|    | $\text{X} = \text{Cl}$                               | $C_3$    | 3*3.03<br>3*3.15<br>3*3.16<br>3*4.33<br>3*4.39 | 2.60<br>3*2.69<br>3*2.73 |
|    | $\text{X} = \text{Br}$                               | $C_3$    | 3*3.06<br>3*3.21<br>3*3.22<br>3*4.40<br>3*4.51 | 2.72<br>3*2.73<br>3*2.79 |
| -1 | $\text{X} = \text{O}$                                | $C_3$    | 3*2.75<br>3*2.80<br>3*2.82<br>3*2.90<br>3*3.74 | 2.20<br>3*2.01<br>3*2.50 |
|    | $\text{X} = \text{S}$                                | $C_3$    | 3*2.71<br>3*2.82<br>3*2.86<br>3*3.87<br>3*3.94 | 2.38<br>3*2.39<br>3*2.48 |

Tableau 4. Données structurales correspondant aux structures optimisées  $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \square$  (lacune), H, F, Cl, Br, O, S).

| q  | $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Symétrie | Cu-Cu(Å)                                       | Cu-X (Å)                  |
|----|-------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------|---------------------------|
| +1 | $\text{X} = \square$                                  | $C_3$    | 3*3.37<br>3*3.38<br>3*3.42<br>3*4.73<br>3*4.81 | -                         |
| 0  | $\text{X} = \text{H}$                                 | $C_3$    | 3*2.63<br>3*2.72<br>3*2.74<br>3*2.82<br>3*2.90 | 3*1.75<br>1.76<br>3*2.75  |
|    | $\text{X} = \text{F}$                                 | $C_3$    | 3*3.00<br>3*3.08<br>3*3.09<br>3*4.57<br>3*4.63 | 3.*2.30<br>2.32<br>3*3.03 |
|    | $\text{X} = \text{Cl}$                                | $C_3$    | 3*3.02<br>3*3.25<br>3*3.26<br>3*4.32<br>3*4.50 | 2.48<br>3*2.77<br>3*2.79  |
|    | $\text{X} = \text{Br}$                                | $C_3$    | 3*3.08<br>3*3.29<br>3*3.30<br>3*4.43<br>3*4.60 | 2.63<br>3*2.81<br>3*2.86  |
| -1 | $\text{X} = \text{O}$                                 | $C_3$    | 3*2.64<br>3*2.72<br>3*2.87<br>3*2.94<br>3*3.48 | 1.96<br>3*2.02<br>3*2.89  |
|    | $\text{X} = \text{S}$                                 | $C_3$    | 3*2.70<br>3*2.81<br>3*2.86<br>3*3.86<br>3*3.96 | 2.36<br>3*2.41<br>3*2.47  |

L'encapsulation d'anions plus gros ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) à l'intérieur de la cage heptanucléaire vide ne modifie pas significativement l'enveloppe cubique (Figure 4,  $\text{X} = \text{Cl}$  ; Tableau 3), l'anion est clairement heptacoordiné. Un comportement similaire avait été trouvé dans les cas des anions de la troisième et de la quatrième période encapsulés dans la cage octanucléaire cubique, à savoir, une conservation de la forme cubique de la cage métallique.

#### 4. Analyse structurale des espèces hexanucléaires $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^q$

Pour la même raison que les espèces heptanucléaires, il ne sera discuté que le cas du ligand dithio- (Tableau 5). Les données obtenues avec le ligand diséléno sont répertoriées dans le Tableau 6. Pour des raisons de charge évidentes, les cages hôtes hexanucléaires étant neutres, nous n'avons considéré que leurs capacités à encapsuler des mono-anions.

Nous avons entamé l'analyse sur les structures vides ( $\text{X} = \square$ ), à savoir,  $\text{Cu}_6(\text{S}_2\text{PH}_2)_6$ . De la même manière que le cluster  $[\text{Cu}_7(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^+$  dérive du composé parent  $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  par simple suppression d'un Cu(I) du cube métallique, il est possible de générer le cluster  $\text{Cu}_6(\text{S}_2\text{PH}_2)_6$  à partir de  $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^{2+}$  par le retrait de deux Cu(I). Il y a trois façons de retirer deux sommets à un cube, donnant trois topologies différentes (Schéma 3).

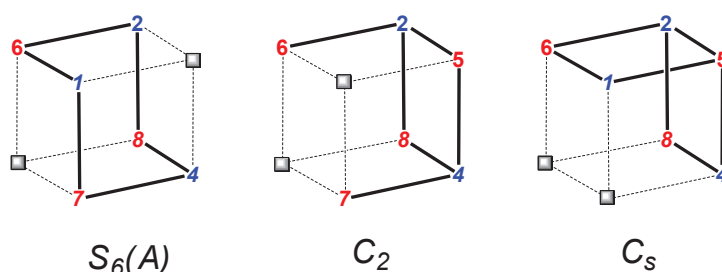


Schéma 3. Les trois topologies qui résultent du retrait de deux métaux d'un cube.

Les deux sommets peuvent être retirés de la diagonale du cube (gauche), de la diagonale d'une face (centre) et de la même arête (droite). Un cube peut être décrit comme deux tétraèdres identiques interpénétrés, mais il n'existe qu'une seule façon d'enlever les deux sommets pour préserver intact l'un des deux tétraèdres (centre du Schéma 3), la symétrie idéale obtenue est  $C_2$ . Les structures optimisées des trois isomères possibles du composé  $\text{Cu}_6(\text{S}_2\text{PH}_2)_6$  sont représentées Figure 5 avec leurs énergies relatives associées. Les données structurales importantes sont fournies dans le Tableau 5.

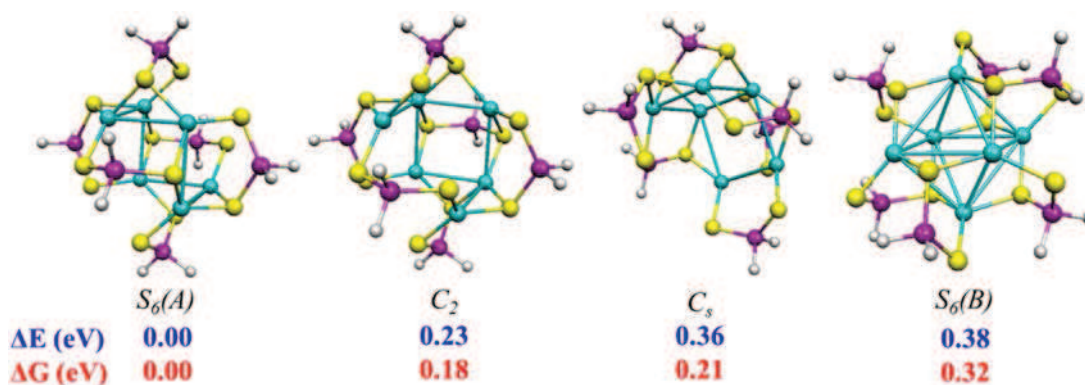


Figure 5. Géométries optimisées des trois isomères  $\text{Cu}_6(\text{S}_2\text{PH}_2)_6$  comme définies dans le Schéma 3.

Tableau 5. Données structurales correspondant aux structures optimisées  $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \square$  (lacune), H, F, Cl, Br).

| Q  | $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.                        | Cu-Cu (Å) <sup>a</sup>                                       | Cu-X (Å)                                 | Coordination du ligand                                                                   |
|----|------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0  | $\text{X} = \square$                                 | $S_6(A)$                    | 6*3.25                                                       | -                                        | 6*( $\mu_2, \mu_1$ )                                                                     |
|    |                                                      | $C_2$                       | 2*3.20; 2*3.23;<br>2*3.27                                    | -                                        | ( $\mu_2, \mu_2$ ); ( $\mu_1, \mu_1$ );<br>4*( $\mu_2, \mu_1$ )                          |
|    |                                                      | $C_s$                       | 7*[2.79-3.40]                                                | -                                        | 2*( $\mu_2, \mu_2$ );<br>2*( $\mu_2, \mu_1$ );<br>( $\mu_2, \mu_0$ ); ( $\mu_1, \mu_1$ ) |
|    |                                                      | $S_6(B)$                    | 6*3.53; 6*3.70                                               | -                                        | 6*( $\mu_2, \mu_1$ )                                                                     |
| -1 | $\text{X} = \text{H}$                                | $C_1$<br>(proche de $C_2$ ) | 6* [2.71-3.29]; <sup>b</sup><br>6* [2.64-2.70]; <sup>c</sup> | 1.73; 1.76;<br>1.77; 1.79;<br>2.88; 2.89 | ( $\mu_2, \mu_2$ ); ( $\mu_1, \mu_1$ );<br>4*( $\mu_2, \mu_1$ )                          |
|    |                                                      | $S_6(B)$                    | 6*2.66; 6*2.73                                               | 6*1.90                                   | 6*( $\mu_2, \mu_1$ )                                                                     |
|    | $\text{X} = \text{F}$                                | $C_3$                       | 3*2.93; 3*2.96                                               | 3*2.31; 3*2.62                           |                                                                                          |
|    |                                                      | $S_6(B)$                    | 6*3.32; 6*3.42                                               | 6*2.38                                   |                                                                                          |
|    | $\text{X} = \text{Cl}$                               | $S_6(A)$                    | 6*3.11                                                       | 6*2.64                                   |                                                                                          |
|    |                                                      | $S_6(B)$                    | 6*3.45; 6*3.77                                               | 6*2.56                                   |                                                                                          |
|    | $\text{X} = \text{Br}$                               | $S_6(A)$                    | 6*3.18                                                       | 6*2.70                                   |                                                                                          |
|    |                                                      | $S_6(B)$                    | 6*3.52; 6*3.89                                               | 6*2.62                                   |                                                                                          |

<sup>a</sup> Distances les plus courtes (Figures 5 et 6). Les valeurs entre crochets indiquent un intervalle.<sup>b</sup> Arêtes du tétraèdre central. <sup>c</sup> Cu(coiffe)-Cu(tétraèdre).Tableau 6. Données structurales correspondant aux structures optimisées  $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$  ( $\text{X} = \square$  (lacune), H, F, Cl, Br).

| Q  | $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.                        | Cu-Cu (Å) <sup>a</sup>                                     | Cu-X (Å)                              | Coordination du ligand                                                                   |
|----|-------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0  | $\text{X} = \square$                                  | $S_6(A)$                    | 6*3.42                                                     | -                                     | 6*( $\mu_2, \mu_1$ )                                                                     |
|    |                                                       | $C_2$                       | 2*3.39; 2*3.43;<br>2*3.44                                  | -                                     | ( $\mu_2, \mu_2$ ); ( $\mu_1, \mu_1$ );<br>4*( $\mu_2, \mu_1$ )                          |
|    |                                                       | $C_s$                       | 7*[2.77-3.60]                                              | -                                     | 2*( $\mu_2, \mu_2$ );<br>2*( $\mu_2, \mu_1$ );<br>( $\mu_2, \mu_0$ ); ( $\mu_1, \mu_1$ ) |
|    |                                                       | $S_6(B)$                    | 6*3.53; 6*3.70                                             | -                                     | 6*( $\mu_2, \mu_1$ )                                                                     |
| -1 | $\text{X} = \text{H}$                                 | $C_1$<br>(proche de $C_2$ ) | 6*[2.66-3.35]; <sup>b</sup><br>6*[2.65-2.69]; <sup>c</sup> | 1.74; 2*1.77;<br>1.78 ; 2.92;<br>2.96 | ( $\mu_2, \mu_2$ ); ( $\mu_1, \mu_1$ );<br>4*( $\mu_2, \mu_1$ )                          |
|    |                                                       | $S_6(B)$                    | 6*2.65; 6*2.74                                             | 6*1.90                                | 6*( $\mu_2, \mu_1$ )                                                                     |
|    | $\text{X} = \text{F}$                                 | $C_3$                       | 3*3.02; 3*3.07                                             | 3*2.20; 3*2.91                        |                                                                                          |
|    |                                                       | $S_6(B)$                    | 6*3.34; 6*3.47                                             | 6*2.41                                |                                                                                          |
|    | $\text{X} = \text{Cl}$                                | $S_6(A)$                    | 6*3.16                                                     | 6*2.68                                |                                                                                          |
|    |                                                       | $S_6(B)$                    | 6*3.49; 6*3.87                                             | 6*2.61                                |                                                                                          |
|    | $\text{X} = \text{Br}$                                | $S_6(A)$                    | 6*3.32                                                     | 6*2.75                                |                                                                                          |
|    |                                                       | $S_6(B)$                    | 6*3.54; 6*4.01                                             | 6*2.68                                |                                                                                          |

<sup>a</sup> Distances les plus courtes (Figures 5 et 6). Les valeurs entre crochets indiquent un intervalle.<sup>b</sup> Arêtes du tétraèdre central. <sup>c</sup> Cu(coiffe)-Cu(tétraèdre).

L'isomère le plus stable dérivant du cube est obtenu lorsque les deux métaux sont retirés de la grande diagonale du cube ( $S_6(A)$ ). La raison provient du fait que, parmi les trois structures qui dérivent du cube, celle-ci est la plus régulière, fournissant le même mode de coordination ( $\mu_2, \mu_1$ ) pour tous les ligands. A notre connaissance, il n'existe qu'une seule structure caractérisée du type  $\text{Cu}_6(\text{E}^\cap\text{E})_6$ , il s'agit du composé  $\text{Cu}_6[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt}_2)]_6$ .<sup>4c,g,9a</sup> Il est intéressant de souligner que ce composé possède la même structure que l'isomère  $S_6(A)$  du modèle  $\text{Cu}_6(\text{E}_2\text{PH}_2)_6$ . Cependant, on doit noter que deux composés à base d'argent sont connus, à savoir,  $\text{Ag}_6[\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr}_2)]_6$  ( $\text{E} = \text{S}, ^{9a} \text{Se}^{4d}$ ), et présentent une connectivité métal-ligand qui ne dérivent pas de la topologie du cube bien que chaque métal soit dans un environnement  $\text{ML}_3$  trigonal plan. Nous avons donc optimisé les modèles  $\text{Cu}_6(\text{E}_2\text{PH}_2)_6$  dans cette quatrième topologie qui est de symétrie idéale  $D_{3d}$ . Le minimum énergétique est obtenu en symétrie  $S_6$ , en raison d'un mouvement de torsion des ligands  $\text{E}_2\text{PH}_2$  permettant une relaxation de la pince S-P-S. Ce minimum, noté  $S_6(B)$  est moins stable que l'isomère qui dérive du cube  $S_6(A)$  (Figure 5). Sa cage métallique peut être vue comme un octaèdre, mais les distances Cu-Cu (3.53 Å et 3.70 Å) sont plus longues que dans les autres isomères (Tableau 5). Les structures types  $S_6(A)$  et  $S_6(B)$  sont les seules à avoir été caractérisées parmi un grand nombre d'arrangements possibles des clusters  $\text{M}_6(\text{E}^\cap\text{E})_6$  ( $\text{M} = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I})$  ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ), où le métal reste dans un environnement local  $\text{ML}_3$  plan et un mode de coordination des ligands ( $\mu_2, \mu_1$ ).<sup>4c,d,g,9a,b</sup>

Dans ce chapitre, nous avons uniquement étudié le cas de l'encapsulation d'anions dans la cage hexanucléaire avec les quatre isomères possibles décrits sur la Figure 5. Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité d'encapsuler des anions dans les trois topologies qui dérivent du cube, à savoir,  $S_6(A)$ ,  $C_2$  et  $C_3$  (Figure 6).

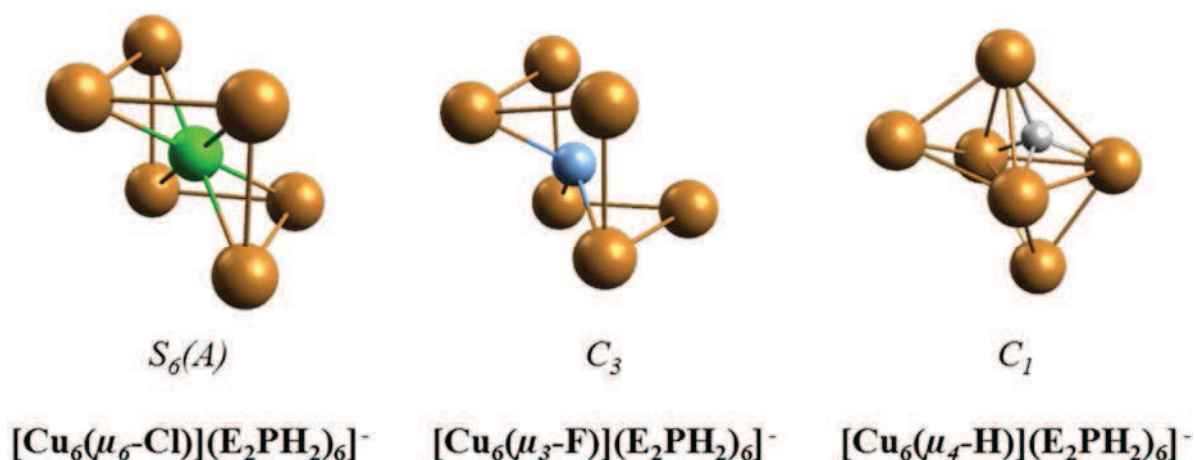


Figure 6. Les squelettes  $\text{Cu}_6\text{X}$  de quelques modèles hexanucléaires optimisés.

Dans le cas de  $[\text{Cu}_6(\text{H})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^-$ , la structure de symétrie  $C_2$  est plus stable que les structures de symétrie  $C_s$  et  $S_6$  (respectivement de 0.25 eV et de 0.16 eV). La raison est que cette structure est la seule à préserver l'existence d'un tétraèdre  $\text{Cu}_4$  (Schéma 3) parmi les six métaux et permet alors la distorsion tétraédrique. En effet, le squelette métallique  $\text{Cu}_6$  de la structure optimisée en  $C_2$  de  $[\text{Cu}_6(\text{H})(\text{E}_2\text{PH}_2)_6]^-$  peut être décrit comme un tétraèdre bicoiffé avec l'hydrure au centre de la cage. Cependant, cette structure  $C_2$  est associée à une faible fréquence imaginaire de symétrie  $b$  ( $30i \text{ cm}^{-1}$ ) indiquant que ce n'est pas le vrai minimum énergétique. Le vrai minimum au niveau de théorie considéré, qui est plus stable de 0.06 eV, est obtenu en symétrie  $C_1$ . La cage métallique reste un tétraèdre bicoiffé avec l'hydrure en son centre. De la même manière, des calculs sur un composé modèle hypothétique avec  $\text{X} = \text{O}$  (non discutés dans cette thèse) amènent également à un minimum énergétique où la cage métallique est un tétraèdre distordu avec l'anion au centre.

Dans le cas des gros halogénures ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ ), l'anion encapsulé est hexacoordiné et la structure la plus stable est  $S_6(A)$ . La même dérivation du cube est obtenue dans le cas de  $\text{X} = \text{F}$ , pour lequel la structure  $S_6(A)$  est trouvée plus stable que celles de symétrie  $C_s$  et  $C_2$ . Cependant, cette structure n'est pas un minimum (une fréquence imaginaire de symétrie  $a_u$ ,  $47i \text{ cm}^{-1}$ ). Le minimum est obtenu en symétrie  $C_3$ , où le fluorure est déplacé le long de l'axe  $C_3$  de telle sorte qu'il est lié à trois métaux dans un mode de coordination pyramidal (angles de liaisons de  $72^\circ$  et  $109^\circ$ ). On peut donc en déduire que les composés hexanucléaires contenant un halogénure dérivent de celles des heptanucléaires par simple retrait du  $\text{Cu(I)}$  de l'axe  $C_3$ .

Nous avons également étudié la capacité d'encapsuler un anion à l'intérieur de la cage hôte avec la structure  $S_6(B)$ . Un minimum énergétique est obtenu pour chacun des cas, avec l'anion situé au centre de l'octaèdre  $\text{Cu}_6$ . Uniquement dans le cas où  $\text{X} = \text{H}$ , la structure optimisée est trouvée plus stable que celle dérivant du cube. En général, les distances  $\text{Cu-X}$  sont plus grandes dans la configuration  $S_6(B)$ , ce qui indique une plus faible flexibilité de la cage hôte dans cette structure en comparaison avec les dérivés de la cage cubique (Figure 5).

## 5. Analyse de la liaison

Pour analyser le mode de liaison de ces structures, nous avons procédé avec la même méthode que pour les clusters octanucléaires, à savoir, comparer les valeurs de BE, DE,  $\Delta E_{\text{Dist}}$  ainsi que les indices de Wiberg et les charges NAO.

### a. Les clusters $[Cu_7(X)(E_2PH_2)_6]^q$

L'énergie de dissociation (DE) calculée représente la différence énergétique entre le composé  $[M_7(X)(E_2PH_2)_6]^+$  à l'équilibre et la somme entre l'ion libre et le cluster vide relaxé. Bien que cette valeur n'ait guère de sens physique en elle-même, elle constitue un outil qualitatif judicieux pour comparer les liaisons lorsque les différents anions encapsulés ont la même charge. L'énergie de liaison (BE) est la différence d'énergie entre le composé  $[M_7(X)(E_2PH_2)_6]^+$  à l'équilibre et la somme entre l'ion libre et le fragment cluster figé dans la géométrie adoptée lors de l'optimisation encapsulant son anion. Pour les mêmes raisons que DE, BE est un bon outil pour comparer une série de composés avec des anions de même charge formelle. Enfin, la différence d'énergie entre BE et DE ( $\Delta E_{\text{Dist}}$ ) correspond à l'énergie qu'il faut au fragment cluster  $[M_7(\square)(E_2PH_2)_6]^+$  relaxé pour se distordre et adopter la géométrie incorporant l'anion  $[M_7(X)(E_2PH_2)_6]^+$ . Les résultats significatifs sont reportés dans les Tableaux 7 et 8 pour respectivement  $E = S$  et  $Se$ .

Les valeurs les plus basses de  $\Delta E_{\text{Dist}}$  sont obtenues pour  $X = \text{halogène}$  ce qui est en accord avec le fait que l'encapsulation de ces éléments n'exige qu'une petite contraction de la cage. Pour ces éléments, le caractère covalent de liaison est plutôt faible, comme le démontrent les charges NAO et les indices de Wiberg dont on peut déduire le niveau de covalence selon l'ordre :  $S > H > O > Br > Cl > F$ . Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la distorsion tétraédrique permise par la cage ; lorsque l'anion encapsulé est  $O^{2-}$ , est associée à un renforcement de la participation de l'orbitale  $2s(O)$  alors que la participation des orbitales  $2p(O)$  diminue. Ainsi, la distorsion tétraédrique n'est pas associée à une tendance à l'hybridation  $sp^3$  de l'oxygène. En prenant en compte le fait que, si le sulfure (le plus covalent) et si le fluorure (le moins covalent) n'induisent pas cette distorsion, on peut en déduire que cette distorsion est la conjonction de deux phénomènes : la taille et la covalence.

Tableau 7. Paramètres significatifs calculés pour les composés :  $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  et  $(\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, q = 0; \text{X} = \text{O}, \text{S}, q = -1)$ .

| q  | $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.  | BE (eV) | DE (eV) | $\Delta E_{\text{Dist}}$ (eV) | Indices Cu-X de Wiberg        | Analyse NAO de X                                                  |
|----|------------------------------------------------------|-------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 0  | X = H                                                | $C_3$ | 8.84    | 7.71    | 1.13                          | 1*0.129<br>3*0.098<br>3*0.009 | -0.65<br>1s <sup>1.64</sup>                                       |
|    | X = F                                                | $C_3$ | 6.45    | 6.27    | 0.19                          | 1*0.043<br>3*0.040<br>3*0.015 | -0.86<br>2s <sup>1.97</sup> 2p <sup>5.88</sup>                    |
|    | X = Cl                                               | $C_3$ | 5.04    | 4.82    | 0.21                          | 1*0.073<br>3*0.043<br>3*0.040 | -0.80<br>3s <sup>1.95</sup> 3p <sup>5.83</sup>                    |
|    | X = Br                                               | $C_3$ | 4.55    | 4.25    | 0.30                          | 1*0.081<br>3*0.050<br>3*0.045 | -0.76<br>4s <sup>1.95</sup> 4p <sup>5.80</sup>                    |
| -1 | X = O                                                | $C_3$ | 21.79   | 20.18   | 1.61                          | 1*0.049<br>3*0.118<br>3 0.034 | -1.66<br>2s <sup>1.91</sup> 2p <sup>5.73</sup>                    |
|    | X = S                                                | $C_3$ | 16.39   | 15.29   | 1.10                          | 1*0.162<br>3*0.106<br>3*0.089 | -1.52<br>3s <sup>1.86</sup> 3p <sup>5.60</sup> 3d <sup>0.04</sup> |

Tableau 8. Paramètres significatifs calculés pour les composés :  $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$  et  $(\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, q = 0; \text{X} = \text{O}, \text{S}, q = -1)$ .

| q  | $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$ | Sym.  | BE (eV) | DE (eV) | $\Delta E_{\text{Dist}}$ (eV) | Indices Cu-X de Wiberg        | Analyse NAO de X                                                  |
|----|-------------------------------------------------------|-------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 0  | X = H                                                 | $C_3$ | 8.78    | 7.74    | 1.04                          | 1*0.136<br>3*0.095<br>3*0.008 | -0.64<br>1s <sup>1.63</sup>                                       |
|    | X = F                                                 | $C_3$ | 6.49    | 6.17    | 0.32                          | 3*0.049<br>1*0.041<br>3*0.008 | -0.86<br>2s <sup>1.97</sup> 2p <sup>5.88</sup>                    |
|    | X = Cl                                                | $C_3$ | 5.15    | 4.89    | 0.26                          | 1*0.103<br>3*0.039<br>3*0.038 | -0.79<br>3s <sup>1.95</sup> 3p <sup>5.82</sup>                    |
|    | X = Br                                                | $C_3$ | 4.70    | 4.43    | 0.27                          | 1*0.103<br>3*0.046<br>3*0.043 | -0.75<br>4s <sup>1.94</sup> 4p <sup>5.79</sup>                    |
| -1 | X = O                                                 | $C_3$ | 21.76   | 20.43   | 1.33                          | 1*0.152<br>3*0.101<br>3*0.026 | -1.62<br>2s <sup>1.90</sup> 2p <sup>5.70</sup>                    |
|    | X = S                                                 | $C_3$ | 16.73   | 15.62   | 1.11                          | 1*0.166<br>3*0.103<br>3*0.093 | -1.50<br>3s <sup>1.85</sup> 3p <sup>5.58</sup> 3d <sup>0.04</sup> |

b. Les clusters  $[Cu_6(X)(E_2PH_2)_6]^q$ 

Nous discutons maintenant des résultats pour les espèces hexanucléaires (Tableaux 9 et 10).

Tableau 9. Paramètres significatifs calculés pour les composés :  $[Cu_6(X)(S_2PH_2)_6]^q$  et  $(X = H, F, Cl, Br, q = -1)$ .

| q  | $[Cu_6(X)(S_2PH_2)_6]^q$ | Sym.                        | $E_R$<br>(eV) | BE<br>(eV) | DE<br>(eV) | $\Delta E_{Dist}$<br>(eV) | Indices de<br>Wiberg Cu-X                       | Charges et<br>Populations<br>NAO |
|----|--------------------------|-----------------------------|---------------|------------|------------|---------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|
| -1 | X = H                    | $C_1$<br>(proche<br>$C_2$ ) | 0.34          | 6.25       | 4.84       | 1.41                      | 0.169 ; 0.136<br>0.092 ; 0.090<br>0.013 ; 0.012 | -0.60<br>$1s^{1.58}$             |
|    |                          | $S_6(B)$                    | 0.00          | 6.11       | 5.34       | 0.77                      | 6*0.075                                         | -0.65<br>$1s^{1.63}$             |
|    | X = F                    | $C_3$                       | 0.00          | 3.63       | 3.25       | 0.38                      | 3*0.047;<br>3*0.023                             | -0.86<br>$2s^{1.97}2p^{5.89}$    |
|    |                          | $S_6(B)$                    | 0.08          | 3.78       | 3.54       | 0.24                      | 6*0.034                                         | -0.86<br>$2s^{1.97}2p^{5.89}$    |
|    | X = Cl                   | $S_6(A)$                    | 0.00          | 2.21       | 1.90       | 0.31                      | 6*0.054                                         | -0.81<br>$3s^{1.95}3p^{5.84}$    |
|    |                          | $S_6(B)$                    | 0.53          | 2.19       | 1.75       | 0.44                      | 6*0.056                                         | -0.81<br>$3s^{1.94}3p^{5.84}$    |
|    | X = Br                   | $S_6(A)$                    | 0.00          | 1.73       | 1.34       | 0.38                      | 6*0.061                                         | -0.77<br>$4s^{1.94}4p^{5.81}$    |
|    |                          | $S_6(B)$                    | 0.71          | 1.61       | 1.01       | 0.60                      | 6*0.062                                         | -0.77<br>$4s^{1.94}4p^{5.82}$    |

Tableau 10. Paramètres significatifs calculés pour les composés :  $[Cu_6(X)(Se_2PH_2)_6]^q$  et  $(X = H, F, Cl, Br, q = -1)$ .

| q  | $[Cu_6(X)(Se_2PH_2)_6]^q$ | Sym.                        | $E_R$<br>(eV) | BE<br>(eV) | DE<br>(eV) | $\Delta E_{Dist}$<br>(eV) | Indices de<br>Wiberg Cu-X                       | Charges et<br>Populations<br>NAO |
|----|---------------------------|-----------------------------|---------------|------------|------------|---------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|
| -1 | X = H                     | $C_1$<br>(proche<br>$C_2$ ) | 0.31          | 6.37       | 5.01       | 1.36                      | 0.162 ; 0.095<br>0.011 ; 0.012<br>0.088 ; 0.138 | -0.58<br>$1s^{1.57}$             |
|    |                           | $S_6(B)$                    | 0.00          | 6.46       | 5.70       | 0.76                      | 6*0.075                                         | -0.63<br>$1s^{1.62}$             |
|    | X = F                     | $C_3$                       | 0.00          | 3.81       | 3.23       | 0.58                      | 3*0.012<br>3*0.059                              | -0.86<br>$2s^{1.97}2p^{5.89}$    |
|    |                           | $S_6(B)$                    | 0.12          | 4.00       | 3.68       | 0.32                      | 6*0.035                                         | -0.86<br>$2s^{1.97}2p^{5.89}$    |
|    | X = Cl                    | $S_6(A)$                    | 0.00          | 2.39       | 2.03       | 0.36                      | 6*0.055                                         | -0.80<br>$3s^{1.95}3p^{5.83}$    |
|    |                           | $S_6(B)$                    | 0.38          | 2.60       | 0.23       | 0.37                      | 6*0.056                                         | -0.79<br>$3s^{1.94}3p^{5.83}$    |
|    | X = Br                    | $S_6(A)$                    | 0.00          | 1.97       | 1.59       | 0.38                      | 6*0.061                                         | -0.76<br>$4s^{1.94}4p^{5.80}$    |
|    |                           | $S_6(B)$                    | 0.49          | 2.10       | 1.67       | 0.43                      | 6*0.062                                         | -0.76<br>$4s^{1.94}4p^{5.81}$    |

Les données significatives obtenues pour les séries  $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^q$  et  $[\text{Cu}_6(\text{X})(\text{Se}_2\text{PH}_2)_6]^q$  sont répertoriées dans les Tableaux 9 et 10. Dans un premier temps, nous discutons des structures qui dérivent de la cage cubique, à savoir,  $C_1$ ,  $C_3$  et  $S_6(A)$ . Du fait que la cage vide est neutre, la composante ionique de la liaison avec l'anion encapsulé est plus faible qu'avec la série des clusters heptanucléaires, et son énergie de liaison est également plus faible. Avec  $\text{X}$  = halogène, les tendances des indices de Wiberg Cu-X et des populations NAO n'indiquent pas d'augmentation du caractère covalent lors du passage hepta- vers hexanucléaire, à l'exception de  $\text{X} = \text{H}$ . Le caractère covalent est favorisé par la distorsion tétraédrique<sup>5c</sup> ce qui pousse à obtenir une configuration de symétrie  $C_1$  (proche de  $C_2$ ) plutôt que  $S_6(A)$ . Les énergies de dissociation des composés hexanucléaires sont plus faibles que celles des espèces heptanucléaires ce qui indique une diminution de la stabilité de ces espèces. On peut toutefois noter que l'énergie de dissociation de  $[\text{Cu}_6(\text{H})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]^-$  est relativement proche de celle de  $[\text{Cu}_7(\text{X})(\text{S}_2\text{PH}_2)_6]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

On discute maintenant des structures de type  $S_6(B)$ . On peut noter que dans le cas où  $\text{X} = \text{H}$ , cette structure est plus stable que son isomère  $C_1$  qui dérive du cube. Cela s'explique par la valeur de DE qui est plus grande pour l'isomère  $S_6(B)$  et diminue l'énergie requise pour distordre la cage vide. En d'autres termes, la distorsion tétraédrique de la structure  $C_1$  exige plus d'énergie à la cage hôte pour encapsuler l'hydrure, en comparaison à la petite contraction de la cage hôte de structure  $S_6(B)$ , et n'est pas compensée par une plus grande valeur BE qui résulte de la distorsion tétraédrique. Cette plus grande énergie de liaison provient d'une plus grande covalence attribuée par les indices de Wiberg Cu-X et les populations NAO (Tableaux 9 et 10). Dans le cas où  $\text{X}$  = halogène, l'isomère  $S_6(A)$  est toujours le plus stable. La raison principale est que la structure du composé vide est plus stable pour l'isomère  $S_6(A)$  par rapport à l'isomère  $S_6(B)$ .

## 6. Commentaires généraux et conclusion

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la cage octanucléaire était suffisamment souple pour lui conférer la possibilité d'encapsuler un certain nombre d'anions différents et d'adapter sa taille en fonction de cet anion. Nos calculs ont montré que les propriétés des cages hepta et hexanucléaires étaient conservées, à savoir, la possibilité d'encapsuler un anion et d'adapter sa taille en fonction de cet anion même après la suppression, d'un, voire deux métaux. Nous avons également pu mettre en évidence sur les clusters de l'argent que certaines espèces heptanucléaires encapsulant un hydrure ont été synthétisées et une interprétation fine

de la structure, de la structure électronique ainsi qu'une indexation des bandes d'absorption UV-visibles ont été effectuées. Au vu de nos résultats qui suggèrent que l'encapsulation d'autres anions dans des cages heptanucléaires semble possible, le groupe du Pr. Liu a essayé d'encapsuler des halogénures à l'intérieur de cette même cage. Très récemment, ce groupe a réussi à piéger les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  à l'intérieur d'une cage heptanucléaire, ce qui confirme nos prédictions et nous permet de penser qu'il est possible d'encapsuler ces anions dans une cage plus petite, à savoir, une cage de six métaux seulement (Figure 7). Les distances Cu-X observées dans le composé  $\text{Cu}_7(\text{Br})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_6$  (2.58 Å - 2.68 Å) et dans le composé  $\text{Cu}_7(\text{Cl})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_6$  (2.45 Å - 2.68 Å) et les distances prédites par le calcul (2.63 Å - 2.85 Å et 2.48 Å - 2.79 Å, pour respectivement  $\text{X} = \text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ ) sont en bon accord.

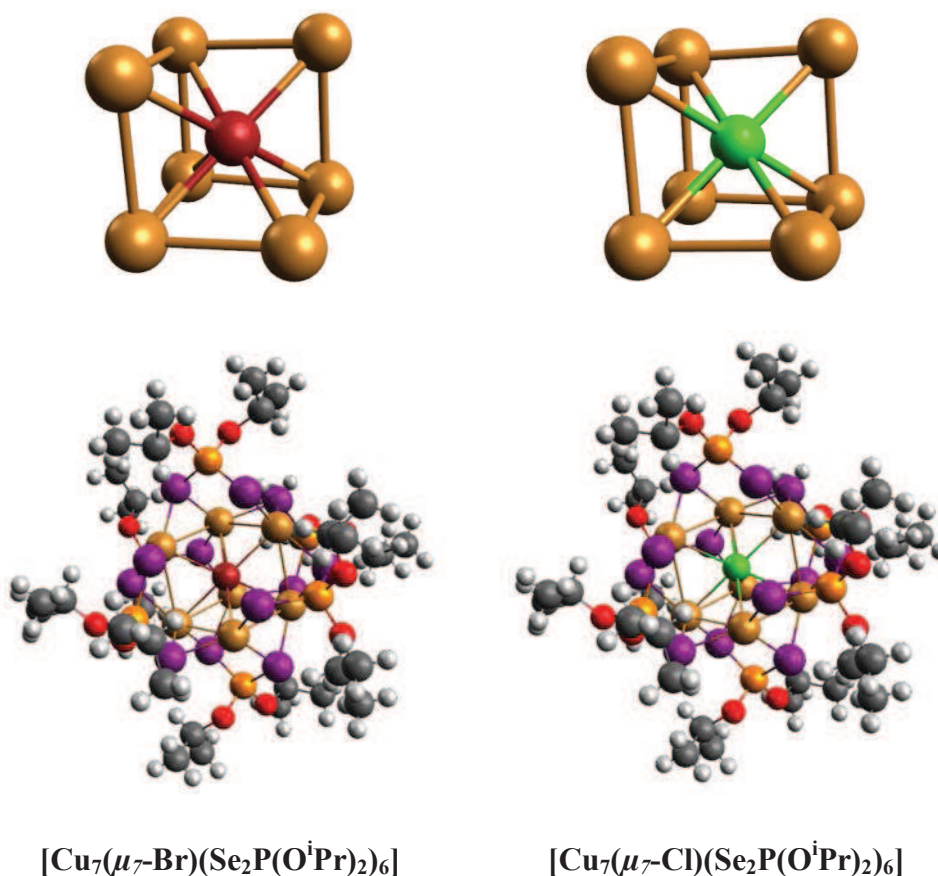


Figure 7. Squelettes et structures des composés  $\text{Cu}_7(\text{X})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (C. W. Liu *et coll.* Résultats non publiés).

De notre point de vue, il n'y a pas de raison particulière pour que les composés  $[\text{Cu}_7(\text{F})\{\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6]$ ,  $[\text{Cu}_7(\text{O})\{\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6]^-$ , ou  $[\text{Cu}_7(\text{S})\{\text{E}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6]^-$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) ne soient pas un jour caractérisés. Les composés hexanucléaires semblent plus hypothétiques. Cependant, les valeurs de BE et DE pour  $\text{X} = \text{H}$  dans cette cage  $\text{Cu}_6$  sont du même ordre de grandeur que celles des composés heptanucléaires où les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  sont encapsulés, il

est donc raisonnable de penser qu'il est possible de synthétiser le composé hexanucléaire contenant l'hydruure. Cela est d'autant plus vrai qu'il existe le composé  $[\text{Cu}_6(\text{H})(\text{TMTC})_3\text{Cl}_4]^+$  (TMTC = trimethyltriazacyclohexane) dont la structure est relativement proche de celle de l'isomère  $S_6(B)$ .<sup>22</sup> Nous avons calculé avec la même méthode sur le modèle  $[\text{Cu}_6(\text{H})(\text{TC})_3\text{Cl}_4]^+$  (TMTC = triazacyclohexane) de symétrie  $C_{3v}$ , les énergies de distorsion et de liaison dont les valeurs sont respectivement 10.22 eV et 10.95 eV nous permettant de croire qu'il est raisonnable de penser que le composé  $[\text{Cu}_6(\text{H})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6]^-$  peut être assez stable pour être synthétisé.<sup>23</sup>

Une étude sur la compréhension et la rationalisation de la stabilité des différents isomères dans ces clusters hexanucléaires du cuivre et de l'argent a débuté en collaboration avec les Dr. J. Cuny (Toulouse) et E. Furet (Rennes) qui ont entrepris une étude de dynamique moléculaire quantique afin d'identifier toutes les configurations de plus basse énergie dans le cas des cages vides.

## 7. Bibliographie

1. (a) Lobana, T. S.; Wang, J.-C.; Liu, C. W. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 91–110. (b) Liu, C. W.; Woollins, J. D. In *Selenium and Tellurium Chemistry*; Woolins, J. D. and Laitinen, R. S. Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**, Ch 13, p.303–320. (c) Haiduc, I. in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Devillanova F. A. Ed., RSC, Cambridge, **2006**.
2. Garland, M. T.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3342-3350.
3. (a) Birker, P. J. M. W. L.; Freeman, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6890-6899. (b) Birker, P. J. M. W. L. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3502-3506. (c) Schugar, H. J.; Ou, C.-C.; Thich, J. A.; Potenza, J. A.; Felthouse, T. R.; Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N.; Furey, W., Jr.; Lalancette, R. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 543-552.
4. (a) Wu, D.; Huang, J. Q.; Lin, Y. Huang, J. L. *Sci. Sin. Ser. B. (Engl. Ed.)* **1988**, *31*, 800. (b) Huang, Z. X.; Lu, S. F.; Huang, J. Q.; Wu, D. M.; Huang, J. L. *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1991**, *10*, 213. (c) Liu, C. W.; Stubbs, T.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9778-9779. (d) Liu, C.W; Shang, L.-J.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C. *Chem. Commun.* **1999**, 995-996. (e) Liu, C.W.; Hung, C.-M.; Haia, H.-C; Liaw, B.-J. ; Liou, L.-S.; Tsai, Y.-F. ; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2003**, 976-977. (f) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Chen, H.-C.; Hsueh, H.-H.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3216-3220. (g) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Wang, J.-C.; Kao, H.-M.; Lin, Z. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8551-8556. (h) Liu, C. W.; Haia, H.-C.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Liaw, B.-J.; Lin, Z.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4464-4470. (i) Liu, C. W.; Irwin, M. D.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3950-3956.
5. (a) Liu, C. W.; Sarkar, B.; Huang, Y.-J.; Liao, P.-K.; Wang, J.-C.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11222-11233. (b) Liao, P.-K.; Sarkar, B.; Chang, H.-W.; Wang, J.-C.; Liu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4089-4097. (c) Latouche, C.; Kahlal, S.; Furet, E.; Liao, P.-K.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Cuny, J.; Liu, C. W.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7752-7765.

6. (a) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Sarkar, B.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 468-475. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Fang, C.-S.; Sarkar, B.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4571-4573.
7. (a) Liao, P.-K.; Liu, K.-G.; Fang, C.-S.; Liu, C. W.; Fackler, J. P., Jr.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8410-8417. (b) Liao, P.-K.; Shi, D.-R.; Liao, J.-H.; Liu, C. W.; Artem'ev A. V.; Kuimov, V. A.; Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *30*, 4921-4929.
8. (a) Liao, P.-K.; Fang, C.-S.; Edwards, A. J.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6577-6591. (b) Liu, C. W.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Latouche, C.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2070-2077.
9. (a) Liu, C. W.; Pitts, J. T.; Fackler, J. P., Jr. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3899-3909. (b) Fackler, J. P., Jr.; Staples, R. J.; Liu, C. W.; Stubbs, R. T.; Lopez, C.; Pitts, J. T. *J. Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 839-844. (c) Liu, C. W.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 147-177.
10. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; in GAUSSIAN 09, revision A. 02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
11. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-30100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
12. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.

13. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, **2001**, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
14. Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *Molekel 4.3*; Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, **2000-2002**, <http://www.cscs.ch/molkel/>.
15. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison G. R. *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4*, 1-17.
16. (a) London, F. *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397-409. (b) McWeeny, R. *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028-1034. (c) Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807. (d) Dodds, J. L.; McWeeny, R.; Sadlej, A. *J. Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1779-1791. (e) Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.
17. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 11623-11627.
18. (a) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170. (b) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
19. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (b) P. Ziesche, H. Eschrig, editors, *Electronic Structure of Solids '91*, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
20. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
21. (a) Dunning, Jr. T. H.; Hay, P. J. *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaeffer, H. F. Eds.; Plenum Press: New York, **1977**. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298. (d) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310. (e) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
22. Köhn, R. D.; Pan, Z.; Mahon, M. F.; Kociok-Köhn, G. *Chem. Commun.* **2003**, 1272-1273.
23. Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164-7167.



# Chapitre 3 : clusters undeca- et dodecanucléaires du cuivre(I) et de l'argent(I) à ligand dichalcogénophosphate

## 1. Introduction

Dans les chapitres 1 et 2, nous avons vu que les cages de nucléarité 6 à 8 étaient susceptibles d'encapsuler des anions de tailles diverses mais également aptes à s'adapter en fonction de celle-ci.<sup>1-9</sup> Des cages nonanucléaires encapsulant un chalcogénure sont aussi connues, à savoir,  $\text{Ag}_9(\mu_9\text{-E})[\text{E}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_8^-$  (E = S, Se) (C.-W. Liu *et coll*, résultats non publiés) mais également un cluster décanucléaire,  $\text{Ag}_{10}(\mu_{10}\text{-Se})[\text{Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_8$ .<sup>5d</sup> Il est aussi possible d'encapsuler un hydrure à l'intérieur d'un cluster undecanucléaire. C'est le cas de  $[\text{Ag}_{11}(\text{H})(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_9]^+$  dans lequel la charpente métallique adopte la forme d'une bipyramide hexacoiffée. L'hydrure se trouve localisé au centre de la bipyramide (Figure 1).<sup>9a</sup>

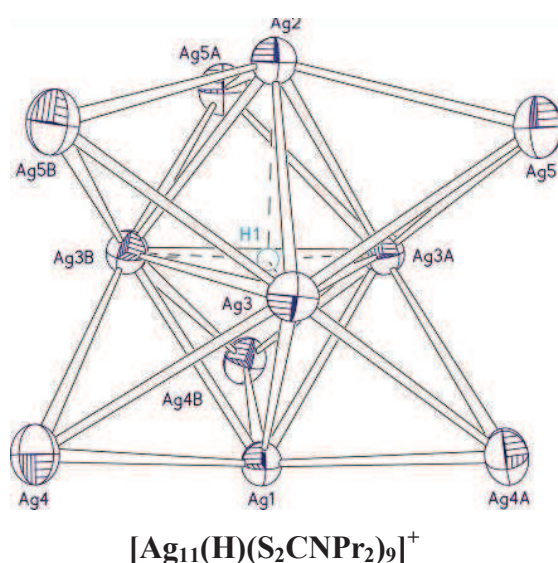
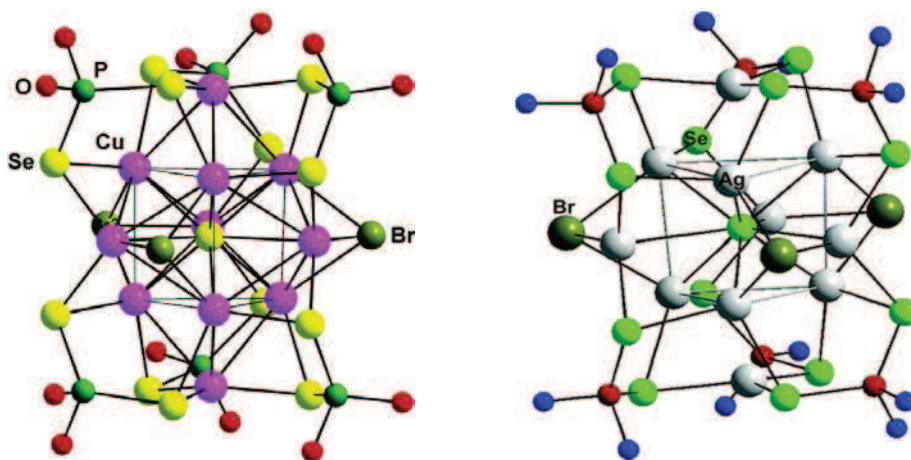


Figure 1. Squelette du composé  $[\text{Ag}_{11}(\text{H})(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_9]^+$ .

Des cages à onze sommets encapsulant un chalcogénure sont aussi connues. C'est le cas des composés  $\text{Cu}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-X})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$  (X = Br, I; R = Et, <sup>i</sup>Pr, Pr) et  $\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-X})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$  (X = Br, I; R = Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>2</sup>Bu) (Figure 2).<sup>10,11</sup> Dans ces clusters, la cage métallique adopte la forme d'un prisme à base triangulaire pentacoiffé. Notons qu'il existe un transit linéaire qui connecte la bipyramide hexacoiffée au prisme triangulaire pentacoiffé. On peut donc dire de nouveau que la cage undecanucléaire adapte sa forme à la taille de l'ion encapsulé. Néanmoins on doit remarquer que  $[\text{Ag}_{11}(\text{H})(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_9]^+$  (bipyramide à base

triangulaire hexacoiffée) et  $\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-X})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$  (prisme pentacoiffé) ne comportent pas exactement les mêmes types de ligands.



$\text{Cu}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-Br})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$        $\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-Br})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$

Figure 2. Structures expérimentales des composés  $\text{Cu}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-Br})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$  et  $\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-Br})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6$ .

Le groupe du Pr. Liu (National Dong Hwa University, Taiwan) n'est pas parvenu à encapsuler l'iodure dans une cage octanucléaire, sans doute en raison de sa trop grande taille. Il a néanmoins pu récemment l'encapsuler dans une cage undécanucléaire avec la synthèse des clusters de formule générale  $[\text{M}_{11}(\mu_9\text{-I})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{E}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_6]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ), où l'iodure est au centre d'un prisme trigonal pentacoiffé. Par la suite, il a également synthétisé des clusters dodécanucléaires où l'anion  $\text{I}^-$  est au centre d'une cage d'argent de formule  $[\text{Ag}_{12}(\mu_{12}\text{-I})(\mu_3\text{-I})_4\{\text{E}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6](\text{I})$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ). Ces deux types de composés sont particulièrement intéressants car ils possèdent des propriétés de phosphorescence. C'est pourquoi nous avons réalisé des calculs en méthodes DFT et TD-DFT sur ces composés. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une étude basée sur la rationalisation et la compréhension des propriétés structurales et spectroscopiques de ces deux clusters. Nous discuterons principalement des cas où  $\text{M} = \text{Ag}(\text{I})$  car la tendance des résultats est la même avec  $\text{M} = \text{Cu}(\text{I})$ .

## 2. Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel Gaussian 09<sup>12</sup> avec la fonctionnelle PBE1PBE<sup>13</sup> associée à la base triplement-polarisée (Def2-TZVP) issue de l'EMSL Basis Set Exchange Library<sup>14</sup> sur les composés modèles  $[\text{M}_{11}(\mu_9\text{-I})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{E}_2\text{P}(\text{OH})_2\}_6]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I})$  ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) et  $[\text{Ag}_{12}(\mu_{12}\text{-I})(\mu_3\text{-I})_4\{\text{E}_2\text{PH}_2\}_6]^+$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ). Suite à l'optimisation des

géométries, nous avons effectué un calcul de fréquences des modes normaux de vibration afin de s'assurer que la structure obtenue est un minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Les calculs d'analyse des orbitales naturelles ont été effectués par le programme NBO 5.0.<sup>15</sup> Nous avons également par la suite simulé et indexé les spectres d'absorptions UV-visible mais en utilisant la base LANL2DZ augmentée de fonctions de polarisations pour diminuer les temps de calcul.<sup>16</sup>

Pour les composés dodecanucléaires, les optimisations ont été effectuées avec différentes fonctionnelles BP86,<sup>17</sup> M06,<sup>18</sup> M06L,<sup>19</sup> PBE1PBE et B97D.<sup>20</sup> Les calculs TD-DFT ont également été effectués avec plusieurs fonctionnelles, telles que : PBE1PBE, B3LYP,<sup>21</sup> MPW1PW91<sup>22</sup> et M06. La composition des orbitales et les valeurs des indices de Wiberg ont été calculés à l'aide du logiciel *Aomix*.<sup>23</sup>

Enfin, les modèles ont également été optimisés à l'état triplet en méthode *unrestricted*.

### 3. Clusters undecanucléaires

Les structures expérimentales des composés  $[\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-I})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{E}_2\text{P(OR)}_2\}_6]^+$  (E = S, Se ; R = Alkyle) se décrivent dans une symétrie idéale  $C_{3h}$ . Elles sont analogues à celle des composés où l'ion  $\text{Se}^{2-}$  est encapsulé dans des cages similaires (Figure 3). La tendance des résultats étant la même indépendamment du ligand (dithio- ou disélénophosphate), il ne sera fait état que du cas où E = Se. Le cœur  $\text{Ag}_{11}\text{I}$ , est maintenu par six ligands dichalcogénophosphates et trois iodures.

Les onze atomes d'argent adoptent la forme d'un prisme trigonal pentacoiffé légèrement distordu avec l'iodure au centre du polyèdre. Six atomes métalliques (Ag2, Ag3, Ag5, Ag2A, Ag3A et Ag5a expérimentalement, 3\*Ag<sub>a</sub> et 3\*Ag<sub>a'</sub> dans nos modèles) occupent les sommets du prisme trigonal dont les trois faces rectangulaires sont coiffées par un atome d'argent (Ag1, Ag6 et Ag7 expérimentalement, 3\*Ag<sub>b</sub> dans nos modèles) et les deux faces triangulaires coiffées également (Ag4 et Ag4A expérimentalement, Ag<sub>c</sub> et Ag<sub>c'</sub> selon nos modèles). Si l'on regarde de plus près le cœur  $\text{Ag}_{11}\text{I}$ , il peut être décrit avec une symétrie idéale  $D_{3h}$  avec un axe  $C_3$  passant par les argents coiffant les faces triangulaires du prisme et l'iodure central. De plus chaque ligand dichalcogénophosphate est tétraconnecté ( $\mu_2, \mu_2$ ) de telle sorte que tous les argents sont dans une configuration qui est approximativement trigonale plane ( $\text{ML}_3$ ), liés à deux chalcogènes et un des trois iodures coiffant, à l'exception des atomes Ag4 et Ag4a (Ag<sub>c</sub> et Ag<sub>c'</sub>) qui eux sont liés à trois chalcogènes.

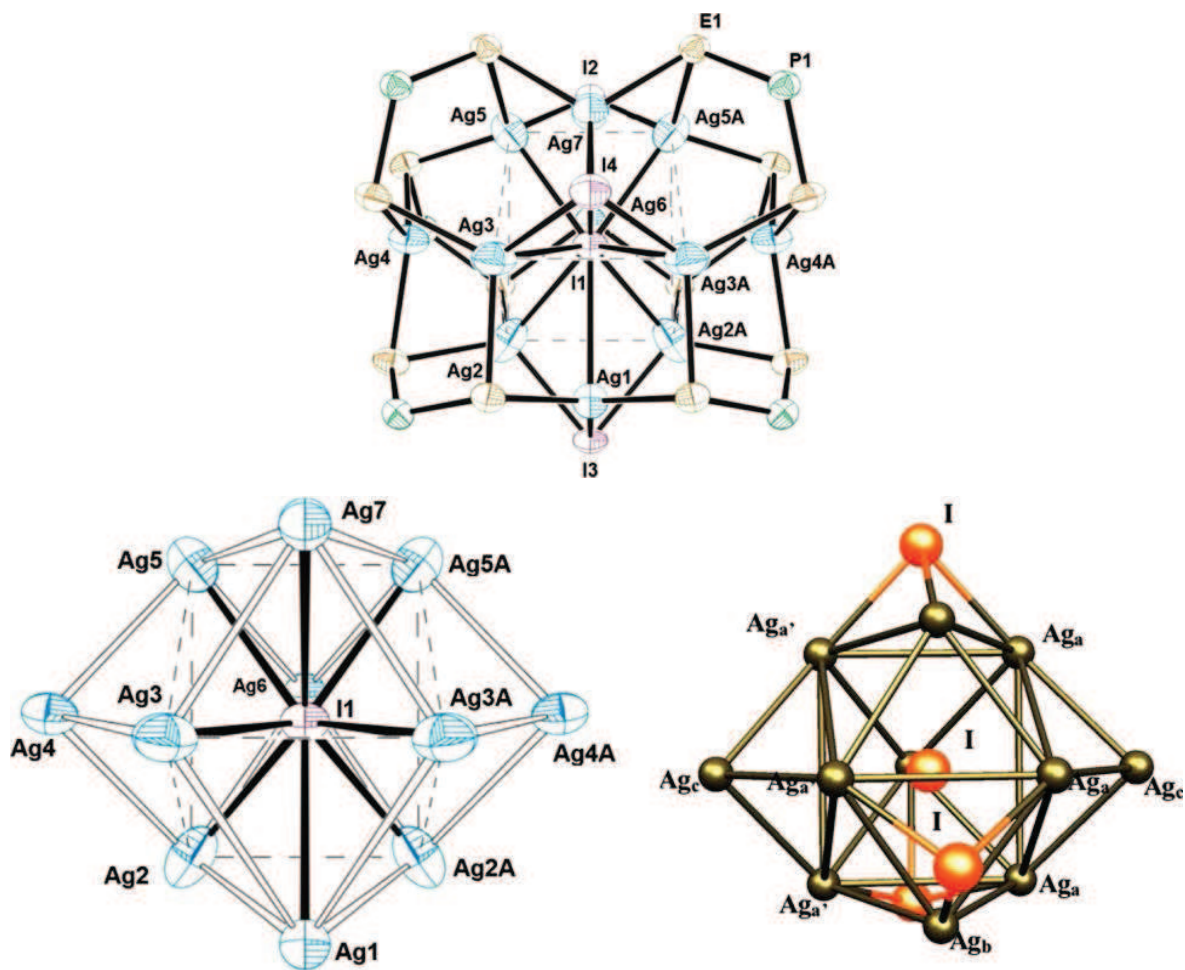


Figure 3. Structures à l'état solide (haut et gauche) des composés observés. Squelette métallique optimisé du modèle  $[Ag_{11}(\mu_9-I)(\mu_3-I)_3\{Se_2P(OH)_2\}_6]^+$  (droite).

Les distances Ag4-I et Ag4A-I sont sensiblement plus longues que celles observées pour les neuf autres distances Ag-I (3.709 Å contre 3.059 - 3.324 Å) qui elles sont dans l'intervalle des distances reportées dans la littérature.<sup>24</sup>

Les calculs ont été effectués sur les modèles  $[Ag_{11}(\mu_9-I)(\mu_3-I)_3\{E_2P(OH)_2\}_6]^+$  (E = S, Se) et nous reportons ici les résultats pour E = Se. Les calculs effectués sur le modèle en symétrie  $C_{3h}$  ont révélé une petite fréquence imaginaire ( $11i\text{ cm}^{-1}$  ( $a''$ )) qui, une fois suivie, amène à une géométrie de symétrie  $C_3$  correspondant à un déplacement de l'iodure le long de l'axe de rotation  $C_3$ . Cependant, la différence d'énergie entre les géométries de symétrie  $C_{3h}$  et  $C_3$  est très faible (inférieure à  $1\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et nous permet de négliger cette fréquence. Elle traduit la grande facilité qu'à l'iodure encapsulé de s'éloigner de sa position d'équilibre le long de l'axe  $C_3$ .

Les distances  $\text{Ag}_a\text{-I}$  et  $\text{Ag}_b\text{-I}$  sont respectivement de 3.301 Å et 3.273 Å alors que les distances  $\text{Ag}_c\text{-I}$  sont, comme observées expérimentalement, plus longues (4.079 Å). Afin de confirmer l'existence de neuf contacts liants Ag-I, différentes méthodes d'analyse de la liaison sont explorées. Dans un premier temps les indices de Wiberg Ag-I, valant 0.123 ( $\text{Ag}_a\text{-I}$ ), 0.121 ( $\text{Ag}_b\text{-I}$ ) et 0.024 ( $\text{Ag}_c\text{-I}$ ) valident la nonacoordination de l'iodure (six Ag du prisme, trois Ag formant les coiffes des faces rectangulaires). Cette tendance est également confirmée par la somme des indices de Wiberg  $\text{Ag-I}_{\text{centre}}$  (1.149) qui est similaire à celle des  $\text{Ag-I}_{\text{coiffe}}$  (1.124). De plus, les valeurs des populations de Mulliken pour les deux sortes d'iodure (centre et coiffe) sont relativement proches (0.238 et 0.373, respectivement pour  $\text{I}_{\text{centre}}$  et  $\text{I}_{\text{coiffe}}$ ) et ne contredisent pas la tendance des indices de Wiberg Ag-I. Enfin l'analyse NAO montre que la charge portée par l'iodure est de -0.66 ce qui induit l'existence d'une composante covalente non négligeable entre la cage et l'iodure central, donnant lieu au final à une liaison iono-covalente. De plus, l'énergie de liaison (voir la définition de BE dans le Chapitre 1) entre la cage et l'iodure est de 8.95 eV ce qui est légèrement plus qu'obtenu pour l'encapsulation de l'ion bromure dans une cage octanucléaire (entre 7 eV et 8 eV selon le métal et le chalcogène du ligand). Signalons qu'il s'agit du premier composé caractérisé présentant un atome d'iode nonacoordiné.

Nous discutons maintenant des propriétés optiques de ces composés et pour cela nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de base LANL2DZ augmentée de fonctions de polarisation sur chacun des atomes. Le diagramme pour le composé correspondant à  $\text{E} = \text{Se}$  est représenté sur la Figure 4. Les orbitales les plus hautes occupées sont très majoritairement localisées sur les ligands diséléno-phosphates ainsi que sur les métaux. La LUMO, très majoritairement localisée sur les métaux, est séparée des autres orbitales inoccupées. Les spectres d'absorption expérimentaux et simulés présentent des tendances similaires lorsque  $\text{E} = \text{Se}$  et  $\text{E} = \text{S}$ , avec cependant un décalage (d'environ 100 nm) vers le bleu pour les spectres simulés (Figure 5).

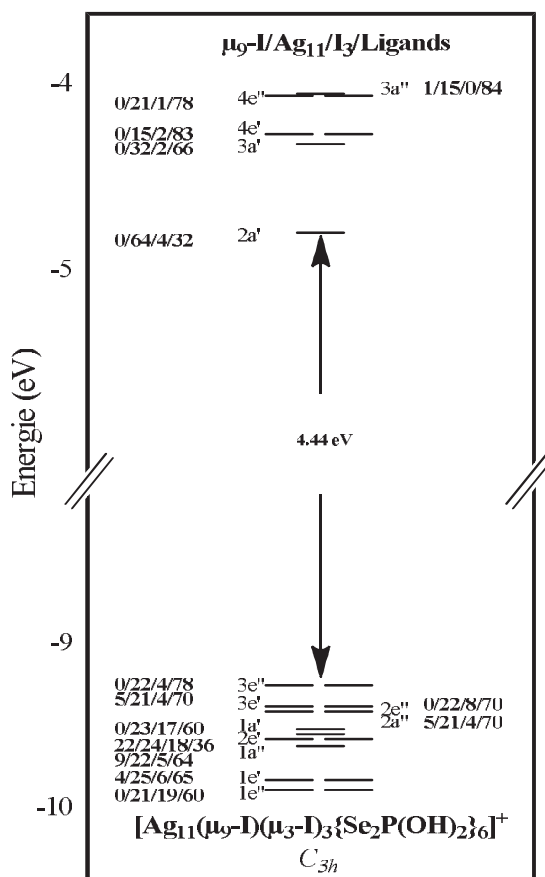


Figure 4. Diagramme des orbitales frontières du modèle  $[\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-I})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OH})_2\}_6]^+$  (PBE0/LANL2DZ+pol.).

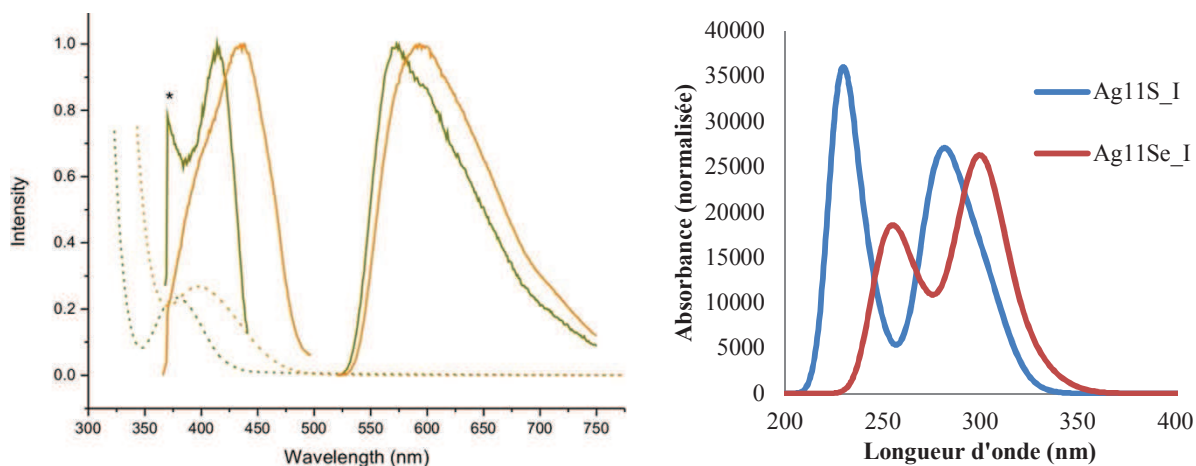


Figure 5. Gauche : Spectres d'absorption expérimentaux (pointillés), d'excitation et d'émission (traits pleins), vert E = S, orange E = Se. Droite : Spectres simulés.

Le spectre UV-Visible du composé avec E = Se montre une intense absorption à 397 nm qui était également présente pour le composé  $[\text{Ag}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_6]$ ,<sup>11a</sup> indiquant que la substitution de l'anion dans la cage ne change pas ou peu les propriétés optiques en absorption (Figure 5, gauche). La valeur obtenue avec notre modèle est de 303 nm (Figure 5,

droite). Cette longueur d'onde d'absorption correspond à un mélange de plusieurs transitions, provenant des orbitales HOMO-6/-8/-9 vers la même orbitale, la LUMO. Ces transitions correspondent à un transfert de charge du ligand vers les métaux (LMCT) et de l'iode central vers les métaux également (XMCT).

Nous avons aussi effectué des calculs d'optimisation des états triplets, ce qui nous permet de calculer la longueur d'onde d'émission de phosphorescence pour ces composés. Nous avons obtenu pour le cas de E = Se une longueur d'onde de 595 nm (0-0) ce qui est globalement en accord avec la valeur observée (653 nm). Il serait judicieux d'effectuer un calcul d'optimisation de l'état triplet par la méthode TD-DFT, et ainsi d'obtenir de manière plus précise la longueur d'onde calculée, mais pour ce type de composés, les temps de calcul sont trop importants pour pouvoir être effectués au laboratoire.

Récemment le groupe du Pr. Liu a réussi à isoler les composés  $[\text{Cu}_{11}(\mu_9\text{-I})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{E}_2\text{P(OR)}_2\}_6]^+$  (E = S, Se ; R = <sup>i</sup>Pr, Et) qui ont une structure très proche de celle de leur homologue composé à l'argent. Nous avons réalisé une étude sur le modèle  $[\text{Cu}_{11}(\mu_9\text{-I})(\mu_3\text{-I})_3\{\text{E}_2\text{P(OH)}_2\}_6]^+$  (E = S, Se) en gardant le même niveau méthodologique théorique que pour les clusters  $\text{Ag}_{11}$ . Les résultats préliminaires montrent, comme pour le cas où M = Ag(I), la présence d'une faible fréquence imaginaire de symétrie  $a''$  (16i  $\text{cm}^{-1}$ ) en symétrie  $C_{3h}$ . Les distances Cu-I dans nos modèles sont sensiblement plus courtes que lorsque la cage métallique est composée d'argents (3.189 Å vs. 3.301 Å, 2.843 Å vs. 3.273 Å et 3.746 Å vs. 4.079 Å pour respectivement  $\text{M}_a\text{-I}$ ,  $\text{M}_b\text{-I}$  et  $\text{M}_c\text{-I}$ ) et plus particulièrement dans le cas des métaux venant coiffer les faces rectangulaires ( $\text{M}_b$ ). Les indices de Wiberg Cu-I sont dans les mêmes intervalles de valeurs que ceux Ag-I démontrant une nouvelle fois le caractère ionocovalent de la liaison M-I dans ce type d'architecture.

Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus en spectroscopie d'absorption. Une nouvelle fois, un décalage est obtenu entre les valeurs observées et simulées (402 nm vs. 342 nm).

Il est donc possible de piéger l'iodure dans un cluster nonanucléaire avec une structure de prisme pentacoiffé, où l'halogénure est lié à neuf des onze métaux. Plus récemment, le Pr. Liu a également réussi à encapsuler l'iodure dans une cage plus importante donnant lieu à un plus grand nombre d'interactions Ag-I. C'est ce que nous présentons ci-dessous.

#### 4. Clusters dodecanucléaires

Nous avons vu ci-dessus qu'il existe des composés undécanucléaires, du cuivre et de l'argent, permettant d'encapsuler  $\Gamma$ , avec l'anion encapsulé lié à neuf métaux. Récemment, le groupe du Pr. Liu a synthétisé et caractérisé des composés qui piègent l'iodure dans un cluster à douze métaux de formule  $[\text{Ag}_{12}(\mu_{12}\text{-I})(\mu_3\text{-I})_4\{\text{E}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6](\text{I})$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ).

Le squelette métallique est ponté sur chaque face à quatre sommets par un ligand dichalcogénophosphate ( $\mu_2, \mu_2$ ) (Figure 6) et chaque face à trois sommets est pontée par un iodure, où les quatre halogénures décrivent un tétraèdre, donnant la symétrie idéale  $T_d$  au squelette  $\text{Ag}_{12}$ .

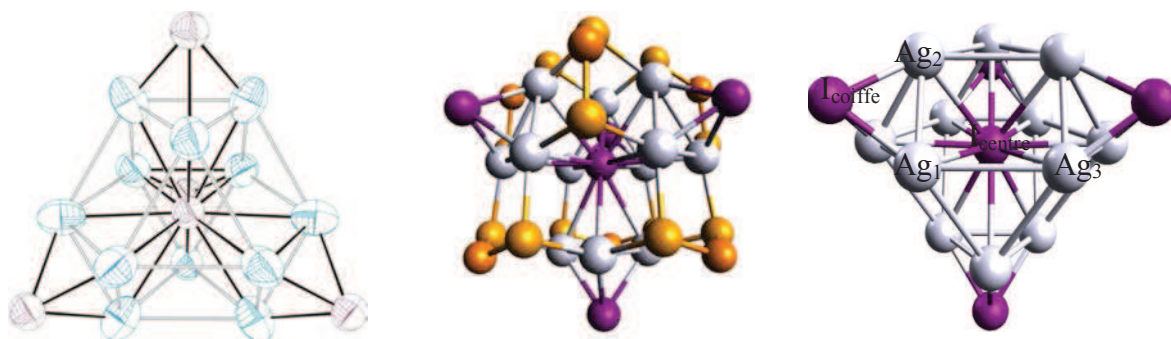


Figure 6. Structure à l'état solide (gauche) des composés observés. Squelette métallique optimisé du modèle  $[\text{Ag}_{12}(\mu_{12}\text{-I})(\mu_3\text{-I})_4\{\text{E}_2\text{PH}_2\}_6]^+$  (centre, droite) (C.-W. Liu *et. coll.* résultats non publiés).

Les distances Ag-I observées valent 3.380 Å et 3.315 Å pour respectivement  $\text{E} = \text{S}$  et  $\text{Se}$ , ce qui est dans l'intervalle des distances observées dans la littérature,<sup>24</sup> et sont légèrement plus longues que celles pour les composés undécanucléaires (Tableau 1).

Afin d'interpréter la structure de ces composés, des calculs ont été effectués sur les modèles  $[\text{Ag}_{12}(\mu_{12}\text{-I})(\mu_3\text{-I})_4\{\text{E}_2\text{PH}_2\}_6]^+$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) et nous reportons ici les résultats pour  $\text{E} = \text{S}$ . Les distances Ag1-Ag2, qui correspondent aux liaisons d'une face triangulaire du squelette métallique, sont globalement en accord satisfaisant avec l'expérience quelle que soit la fonctionnelle utilisée (à l'exception de la fonctionnelle B97D) (Tableau 1).

Tableau 1. Principales données structurales des composés caractérisés  $[\text{Ag}_{12}(\mu_{12}\text{-I})(\mu_3\text{-I})_4\{\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6](\text{I})$  et des modèles optimisés. Les longueurs de liaisons sont en Å.

|                              | Expérience | BP86  | M06   | M06L  | PBE1PBE | B97D  |
|------------------------------|------------|-------|-------|-------|---------|-------|
| <b>Ag1-Ag2</b>               | 3.112      | 3.070 | 3.050 | 2.983 | 3.135   | 3.435 |
| <b>Ag1-Ag3</b>               | 3.640      | 3.873 | 3.908 | 3.849 | 3.865   | 3.661 |
| <b>Ag-I<sub>Centre</sub></b> | 3.380      | 3.483 | 3.492 | 3.429 | 3.510   | 3.549 |
| <b>Ag-I<sub>Coiffe</sub></b> | 2.810      | 2.820 | 2.819 | 2.868 | 2.796   | 2.874 |

Les liaisons Ag-I<sub>centre</sub> calculées sont systématiquement légèrement surestimées (3.429 Å - 3.549 Å) par rapport à l'expérience (3.380 Å). Cette tendance à la surestimation des longueurs de liaisons M-X entre les modèles optimisés et les composés expérimentaux a déjà été soulignée avec les composés de type  $\text{M}_{11}(\text{I})$  (section précédente). Globalement, la géométrie en meilleur accord avec l'expérience est obtenue en utilisant la fonctionnelle BP86.

Les indices de Wiberg Ag-I<sub>centre</sub> confirment la présence de douze contacts autour de l'iodure central, avec une somme de ces indices proche de la somme des indices de Wiberg Ag-I<sub>coiffe</sub> (1.284 et 1.596 pour respectivement Ag-I<sub>centre</sub> et Ag-I<sub>coiffe</sub>). La charge NAO portée par l'iodure central (-0.70) confirme un caractère covalent significatif entre les atomes d'argent et l'anion, et permet de dire que la liaison Ag-I<sub>centre</sub> est globalement iono-covalente et moins forte que lorsque l'iodure est encapsulé dans un cluster à onze métaux. Soulignons qu'il s'agit du premier composé caractérisé présentant un atome d'iode engagé dans douze liaisons.

Nous discutons maintenant des propriétés optiques de ces composés et pour cela nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de la fonctionnelle PBE1PBE et de la base LANL2DZ augmentée de fonctions de polarisation sur chacun des atomes. Afin d'indexer les bandes d'absorptions, le diagramme pour le composé E = S est représenté sur la Figure 7.

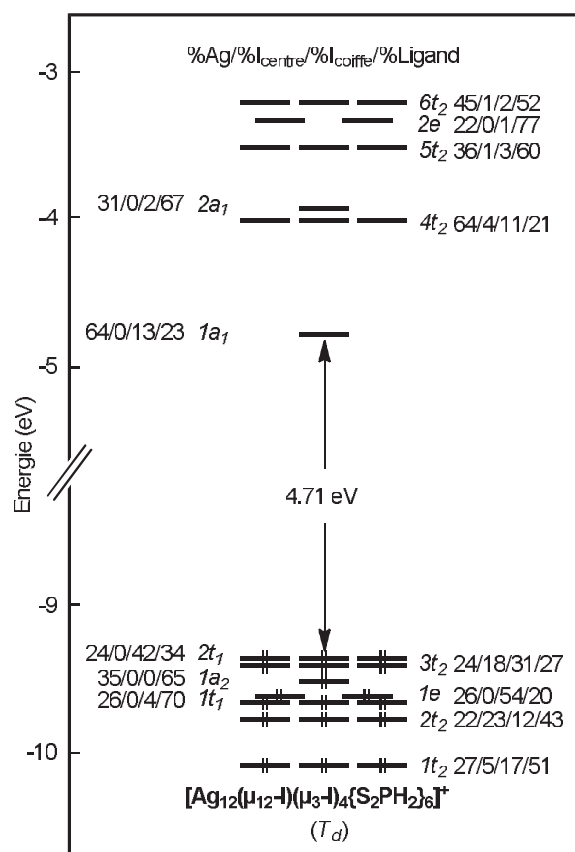


Figure 7. Diagramme des orbitales frontières du modèle  $[Ag_{12}(\mu_{12}-I)(\mu_3-I)_4\{S_2PH_2\}_6]^+$ , PBE0/LANL2DZ+pol.

Les orbitales occupées  $2t_2$  et  $3t_2$ , qui correspondent respectivement aux HOMO-3, 4, 5 et HOMO-12, 13, 14 sont localisées sur les ligands mais aussi sur l'iodure central alors que l'orbitale  $2t_1$  (HOMO, -1, -2) est localisée principalement sur les iodures des coiffes et pas du tout sur l'iodure central. A l'image des composés undécanucléaires, la LUMO ( $1a_1$ ) est détachée des autres orbitales non occupées et possède un caractère métallique très important.

Expérimentalement, le spectre d'absorption montre deux transitions à 427 nm et 323 nm. Les calculs TD-DFT sur le modèle  $[Ag_{12}(\mu_{12}-I)(\mu_3-I)_4\{S_2PH_2\}_6]^+$  montrent également deux transitions, plus rapprochées et avec un décalage de 100 nm avec celles observées de plus grand longueur d'onde (Tableau 2). Ce décalage entre les valeurs calculées et observées en spectroscopie d'absorption a également été décrit pour les composés undécanucléaires.

Tableau 2. Principales données de spectroscopie d'absorption observées et simulées.

|                  | Expérience | PBE1PBE | B3LYP | MPW1PW91 | M06 |
|------------------|------------|---------|-------|----------|-----|
| $\lambda_1$ (nm) | 427        | 316     | 326   | 316      | 335 |
| $\lambda_2$ (nm) | 323        | 293     | 303   | 293      | 309 |

## 5. Conclusion

Ces deux études ont permis de montrer qu'une cage de grande nucléarité est tout autant capable de s'adapter qu'une cage plus petite. Nous avons montré que dans les clusters étudiés, la liaison M-X conserve un caractère covalent, plus fort dans le cas des  $M_{11}$  que dans le cas des  $M_{12}$  grâce notamment à un nombre de contacts réduits (neuf liaisons M-X pour les  $M_{11}$ , douze liaisons M-X  $M_{12}$ ). Les deux familles de clusters étudiés présentent une structure électronique similaire, à savoir, des HOMOs très localisées sur l'anion encapsulé et sur les ligands, et une LUMO séparée des autres orbitales virtuelles et principalement localisée sur les métaux. De plus les composés étudiés présentent des propriétés photophysiques similaires et intéressantes. Les transitions observées sont indexées comme des transferts de charge de l'anion et des ligands vers les métaux.

Enfin, des prédictions basées sur nos calculs ont été établies sur la possibilité d'encapsuler d'autres anions dans ce cluster. Selon nos calculs, il serait également possible d'encapsuler par exemple l'ion  $Br^-$ .

## 6. Bibliographie

- Garland, M. T.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3342-3350.
- (a) McCandish, L. E.; Bissel, E. C.; Coucouvanis, D.; Fackler, J. P., Jr.; Knox, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7357-7359. (b) Hollander, F. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5646-5648. (c) Hollander, F. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6268-6280. (d) Dietrich, H. *Acta Crystallogr.* **1978**, *A32*, S26. (e) Dietrich, H.; Storck, W.; Manecke, G. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 2371. (f) Hanhui, Z.; Xiufen, Y. *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1989**, *8*, 132.
- (a) Birker, P. J. M. W. L.; Freeman, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6890-6899. (b) Birker, P. J. M. W. L. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3502-3506. (c) Schugar, H. J.; Ou, C.-C.; Thich, J. A.; Potenza, J. A.; Felthouse, T. R.; Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N.; Furey, W., Jr.; Lalancette, R. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 543-552. (d) Wu, D.; Huang, J. Q.; Lin, Y. Huang, J. L. *Sci. Sin. Ser. B. (Engl. Ed.)* **1988**, *31*, 800. (e) Huang, Z. X.; Lu, S. F.; Huang, J. Q.; Wu, D. M.; Huang, J. L. *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* **1991**, *10*, 213. (f) Liu, C. W.; Stubbs, T.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9778-9779.
- (a) Liu, C.W.; Shang, L.-J.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C. *Chem. Commun.* **1999**, 995-996. (b) Liu, C.W.; Hung, C.-M.; Haia, H.-C.; Liaw, B.-J.; Liou, L.-S.; Tsai, Y.-F.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2003**, 976-977. (c) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Chen, H.-C.; Hsueh, H.-H.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3216-3220. (d) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Wang, J.-C.; Kao, H.-M.; Lin, Z. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8551-8556. (e) Liu, C. W.; Haia, H.-C.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Liaw, B.-J.; Lin, Z.; Wang, J.-C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4464-4470. (f) Liu, C. W.; Irwin, M. D.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3950-3956.
- (a) Liu, C. W.; Feng, C.-S.; Fu, R.-J.; Chang, H.-W.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wang, J.-C.; Chang, I.-Jy. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4934-4941. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Liao, P.-K.; Fang, C.-S.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S. *J. Cluster Sci.* **2011**, *22*, 381-396. (c) Li, Y.-J.; Latouche, C.; Kahlal, S.; Liao, J.-H.; Dhayal, R. S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7439-7441. (d) Liu, C. W.; Shang, L.-J.; Hung, C.-M.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1974-1979.

6. (a) Liu, C. W.; Sarkar, B.; Huang, Y.-J.; Liao, P.-K.; Wang, J.-C.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11222-11233. (b) Liao, P.-K.; Sarkar, B.; Chang, H.-W.; Wang, J.-C.; Liu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4089-4097.
7. (a) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Sarkar, B.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 468-475. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Fang, C.-S.; Sarkar, B.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4571-4573.
8. (a) Liao, P.-K.; Liu, K.-G.; Fang, C.-S.; Liu, C. W.; Fackler, J. P., Jr.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8410-8417. (b) Liao, P.-K.; Fang, C.-S.; Edwards, A. J.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6577-6591. (c) Liao, P.-K.; Shi, D.-R.; Liao, J.-H.; Liu, C. W.; Artem'ev A. V.; Kuimov, V. A.; Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *30*, 4921-4929.
9. (a) Liu, C. W.; Liao, P.-K.; Fang, C.-S.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wang, J.-C. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 5831-5833. (b) Liu, C. W.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Latouche, C.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2070-2077.
10. (a) Hung, C.-M.; Chu, Y.-H.; Santra, B. K.; Liaw, B.-J.; Wang, J.-C.; Liu, C. W. *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 825. (b) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Santra, B. K.; Chu, Y.-H.; Wang, J.-C.; Lin, Z. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4306-4314. (c) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3482-3488 (d) Liu, C. W.; Hung, C.-M.; Chen, H.-C.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C.; Guo, K. *Chem. Commun.* **2000**, 1897-1898.
11. (a) Liu, C. W.; Feng, C.-S.; Fu, R.-J.; Chang, H.-W.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wang, J.-C.; Chang, I.-Jy. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4934-4941. (b) Liu, C. W.; Shang, I. J.; Fu, R.-J.; Liaw, B.-J.; Wang, J.-C.; Chang, I.-J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2335-2340.
12. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.;

- Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; in GAUSSIAN 09, revision A. 02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
13. (a) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170. (b) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
14. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
15. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. NBO 5.0; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2001; <http://www.chem.wisc.edu/nbo5>.
16. (a) Dunning, Jr. T. H.; Hay, P. J. *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaeffer, H. F. Eds.; Plenum Press: New York, **1977**. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298. (d) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310. (e) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
17. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-30100. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
18. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
19. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101 ; 1-18.
20. Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
21. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 11623-11627.
22. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664-675.
23. Gorelsky, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis* **2009**, [www.sg-chem.net](http://www.sg-chem.net).
24. (a) Barceló-Oliver, M.; Tasada, A.; Fiol, J. J.; García-Raso, A.; Terrón, A.; Molins, E. *Polyhedron* **2006**, *25*, 71-80. (b) Niu, Y.; Song, Y.; Hou, H.; Zhu, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2553-2559.



## Conclusion Première Partie

Dans cette première partie, nous avons présenté des résultats concernant des clusters octa-hepta- et hexanucléaires dont la charpente métallique peut incorporer un anion des groupes principaux. Si la cage est vide ou encapsule un anion de la troisième ou de la quatrième période, la cage va garder une filiation cubique avec un ou deux sommets manquants. Si l'on regarde les énergies de dissociation (DE) et de liaison (BE) tout au long de la filiation (Tableau 1), on constate que celles-ci diminuent presque linéairement lorsqu'un métal, puis un second, est enlevé de la cage. L'énergie de dissociation la plus importante pour des anions de même charge, correspond toujours à  $X = H$ .

Tableau 1. DE et BE en fonction de l'anion encapsulé et de la nucléarité du cluster avec le ligand dithiophosphate.

| X                               | BE (eV) |      |      |      | DE (eV) |      |      |      |
|---------------------------------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
|                                 | H       | F    | Cl   | Br   | H       | F    | Cl   | Br   |
| $[Cu_8(X)(S_2PH_2)_6]^{+1}$     | 11.70   | 9.42 | 7.77 | 7.20 | 10.65   | 9.16 | 7.65 | 7.02 |
| $[Cu_7(X)(S_2PH_2)_6]$          | 8.84    | 6.45 | 5.04 | 4.55 | 7.71    | 6.27 | 4.82 | 4.25 |
| $[Cu_6(X)(S_2PH_2)_6]^- S_6(A)$ | 6.25    | 3.63 | 2.21 | 1.73 | 4.84    | 3.25 | 1.90 | 1.34 |

Enfin, il est important de mentionner que le retrait formel de métaux à partir d'un cube  $M_8$ , dans le but de générer des espèces  $M_n$  de plus petite nucléarité, ne s'arrête pas à  $n = 6$  (Schéma 1). Bien qu'il n'existe pas à notre connaissance de cluster pentanucléaire  $M(I)_5(E^{\wedge}E)_6$  ( $M = d^{10}$ ), leurs homologues tetranucléaires  $Zn(II)_4(X)(E^{\wedge}E)_6$  ( $X = O, S, Se$ ), qui encapsulent des chalcogénures, sont attestés dans la littérature.<sup>2</sup> La structure de ces espèces tétranucléaires peut être décrite comme un dérivé du cube après retrait de quatre sommets formant un tétraèdre (Schéma 1). Dans ces composés, la liaison entre le chalcogénure et les quatre métaux peut être considérée comme localisée, avec une hybridation  $sp^3$  pour l'oxygène et des métaux tetracoordinés et stables de configuration à 18 électrons. Nous proposons d'étendre notre étude de l'encapsulation d'anion à des clusters de plus petite nucléarité, avec quatre métaux de type  $Cu_4L_4$  et  $Zn_4L_6$  avec  $L =$  dithio- diséléno-phosphate (Schéma 1).

Si l'on regarde de plus près nos résultats, ils indiquent qu'il n'y a pas de couple fonctionnelle/bases d'orbitales apte à reproduire l'interaction  $d^{10}$ - $d^{10}$  de manière efficace et systématique pour chacune des combinaisons métal-ligand possibles, à savoir,  $M = Ag, Cu$ ,

Au (Chapitre 4) et E = S, Se. Les résultats préliminaires d'une étude réalisée par le Dr. B. Le Guennic (Rennes) semblent indiquer que seule la méthode CASPT2 est apte à reproduire convenablement ce type d'interaction de façon universelle, c'est-à-dire quels que soient le métal (Cu, Ag, Au) et les ligands. Les premiers résultats indiquent que l'origine de cette interaction proviendrait de phénomènes de dispersion plus que d'un mélange des orbitales *s* et *p* dans les orbitales *d*.

Enfin, nous souhaitons discuter de la difficulté que nous avons rencontrée pour décrire correctement les interactions  $d^{10}$ - $d^{10}$  dans nos composés. La non prise en compte correcte de ces interactions faibles dans nos calculs n'affecte que peu les résultats, notamment en ce qui concerne l'encapsulation d'anions car les (faibles) énergies associées se compensent par effet de différences.

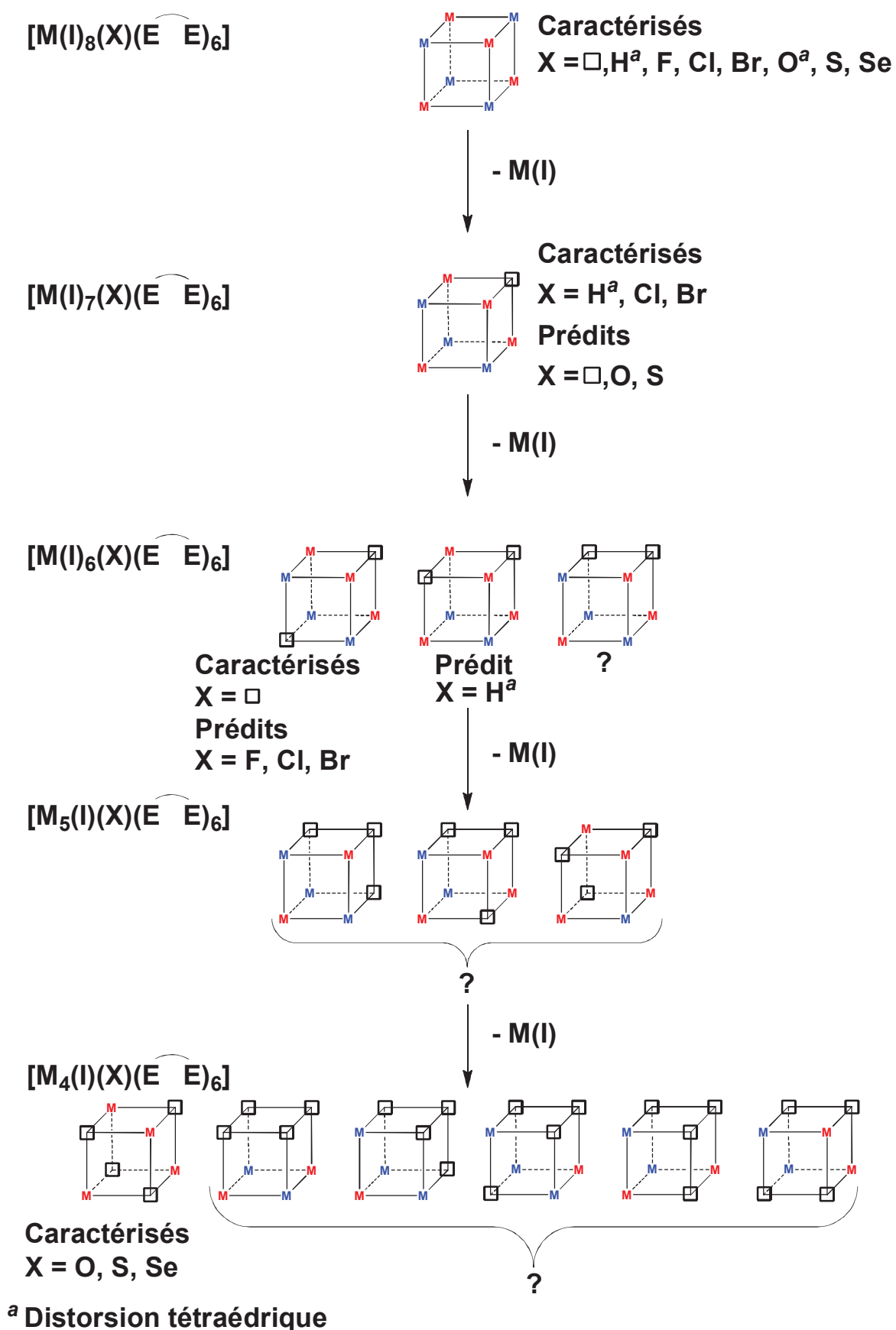


Schéma 1. Filiation cubique des clusters M<sub>8</sub> aux clusters M<sub>4</sub>.

## Bibliographie

1. Latouche, C.; Kahlal, S.; Furet, E.; Liao, P.-K.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Cuny, J.; Liu, C. W.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7752-7765.
2. (a) Harrison, P. G.; Begley, M. J.; Kikabhai, T.; Killer, F. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 925-928. (b) Albinati, A.; Casarin, M.; Maccato, C.; Pandolfo, L.; Vittadini, A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1145-1152. (c) Santra, B. K.; Hung, C.-M.; Liaw, B.-J.; Wang, J.-C.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7570-7572. (d) Liu, C. W.; Irwin, M. D.; Mohamed, A. A.; Fackler Jr., J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3950-3956.



# Introduction Seconde Partie : Propriétés spectroscopiques et de luminescence de complexes inorganiques de l'or(I) et du platine(II)

---

Dans cette seconde partie nous traitons des complexes de l'or et du platine ; nous porterons notre attention sur leurs propriétés structurales, spectroscopiques et de luminescence.

Les travaux réalisés s'inscrivent dans le cadre de différentes collaborations. Une première avec l'équipe du Pr. C.-W. Liu (National Dong Hwa University, Taiwan) sur les complexes de l'or(I) stabilisés par des ligands chélatants dichalcogéno. La chimie de ces complexes de l'or(I) est relativement ancienne et a été particulièrement étudiée par J. P. Fackler Jr. et ses collaborateurs<sup>1</sup> et d'un point de vue théorique par S. Alvarez et ses collaborateurs.<sup>2</sup> Ces complexes conduisent à de nombreuses applications notamment pour être implémentés dans différents dispositifs.<sup>3</sup>

Les complexes du platine(II) sont également de bons candidats pour des applications liées à la luminescence (capteurs, dispositifs OLEDs) grâce à leurs capacités à être phosphorescents.<sup>4</sup> Cette section discute des travaux effectués principalement en collaboration avec le groupe du Dr. J.-L. Fillaut et du Dr. V. Guerchais (UR-1).

## 1. Bibliographie

- (a) Khan, M. N. I.; King, C.; Heinrich, D. D.; Fackler, J. P., Jr.; Porter, L. C. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2150-2154. (b) Khan, M. N. I.; Fackler, J. P., Jr.; King, C.; Wang, J. C.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1672-1673. (c) Raptis, R. G.; Porter, L. C.; Emrich, R. J.; Murray, H. H.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4408-4412. (d) Raptis, R. G.; Fackler, J. P., Jr.; Basil, J. D.; Dudis, D. S. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3072-3075. (e) Abdou, H. E.; Mohamed, A. A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2010-2015. (f) Raptis, R. G.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5003-5006. (g) Assefa, Z.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2790-2798. (h) Van Zyl, W. E.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Mohamed, A. A.; Staples, R. J.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4579-4589. (i) Khan, M. N. I.; Wang, S.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3579-3588. (j) Abdou, H. E.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. P., Jr. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 166-168.

2. (a) Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749-757. (b) Alvarez, S.; Ramon, V.; Hoffman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6253-6277.
3. Yam, V. V.-W.; Cheng, E. C. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806-1813.
4. (a) Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C. W.; Yan, B. P.; Zhu, N. Y.; Che, C. M.; Fu, W. F. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 417-435. (b) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N. Y.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971. (c) Sun, W.; Zhu, H.; Barron, P. M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2602-2610. (d) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C. M.; Li, C.; Hui, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639-7651. (e) Shao, P.; Sun, W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8603-8612. (f) Shao, P.; Li, Y.; Sun, W. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1172-1179.



# Chapitre 4 : étude des propriétés structurales et spectroscopiques de complexes inorganiques de l'or(I)

## 1. Introduction

Les composés polynucléaires d'Au(I) présentent de nombreuses applications dans différents domaines dont les capteurs, la luminescence ou encore la photo-catalyse.<sup>1-3</sup> Certains de ces composés apparaissent sous la forme de polymères pouvant comporter une chaîne Au...Au...Au... due à une interaction Au...Au spécifique, qualifiée d'aurophilique.<sup>4</sup> Cette interaction, relativement faible, étudiée en particulier par Pyykkö d'un point de vue théorique, est principalement de type van der Waals.<sup>5-6</sup> Plusieurs études théoriques sur des composés dinucléaires de l'Au(I) existent dans la littérature,<sup>7-14</sup> généralement centrées sur les propriétés structurales ou de luminescence de monomères, dimères ou trimères, dans le cas où ces composés se présentent sous la forme de polymères, et ce, notamment par Alvarez.<sup>13</sup> On relève également dans la littérature des études, à la fois expérimentales et théoriques, des états excités d'oligomères de formule générale  $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ .<sup>15</sup>

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à une série de composés de l'or(I), chélatés par des ligands disélénophosph(in)ate  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]_2$  (**1** R = <sup>i</sup>Pr, **2** R = Et and **3** R = <sup>n</sup>Pr) et  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}\}]_2$ , **4** (Schéma 1) en nous focalisant sur l'influence des ligands et de l'éventuelle oligomérisation sur les propriétés spectroscopiques et structurales. Les atomes d'or dans tous ces complexes sont au degré d'oxydation +1 (atomes de configuration d<sup>10</sup>) ; l'interaction aurophilique peut être présente dans ces complexes.

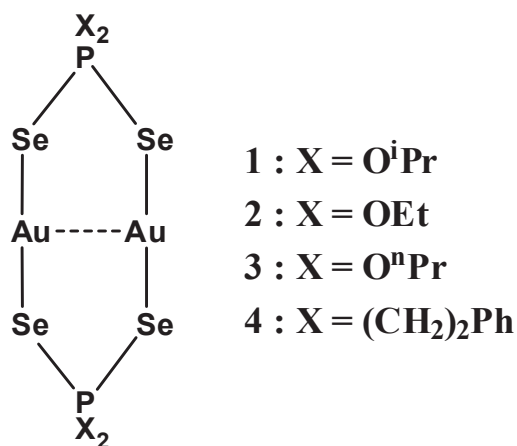


Schéma 1. Différents composés étudiés.

Il est observé expérimentalement que les composés **1**, **2** et **3** existent sous la forme de polymères à l'état solide alors que le composé **4** reste sous la forme monomérique.

D'un point de vue pratique, des techniques de calcul basées sur la DFT, la TD-DFT ainsi que la méthode de perturbations post-Hartree-Fock MP2 (Møller-Plesset au second ordre) seront appliquées pour décrire au mieux leurs structures électroniques et leurs propriétés spectroscopiques.

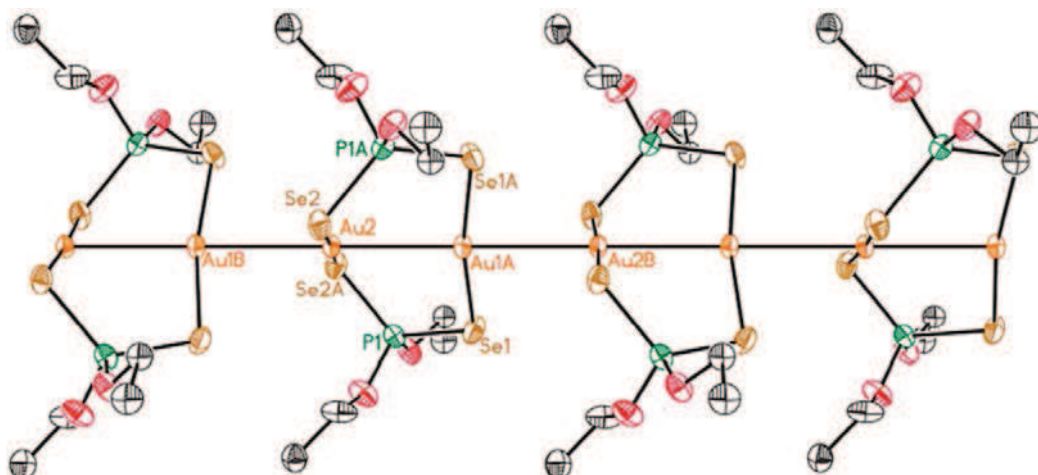
## 2. Méthodes de calculs

Après différents essais de fonctionnelles DFT et de bases d'orbitales, la fonctionnelle hybride PBE1PBE (appelée aussi PBE0<sup>17-18</sup>) a été sélectionnée, la base d'orbitales atomiques retenue étant LANL2DZ<sup>19</sup> augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes sauf les hydrogènes et d'une fonction d diffuse sur les atomes d'or. Les espèces dinucléaires ont été optimisées et caractérisées comme étant des minima sur la surface d'énergie potentielle au moyen d'un calcul des fréquences des modes normaux de vibration. Les calculs TD-DFT, dans le but de simuler leurs spectres électroniques, ont été réalisés à la fois en considérant les géométries optimisées et les structures RX. L'effet du solvant utilisé dans les expériences (THF) a été pris en compte au moyen du modèle PCM<sup>20</sup> (Polarizable Continuum Model). Tous les calculs ont été faits au moyen du logiciel Gaussian 09.<sup>21</sup>

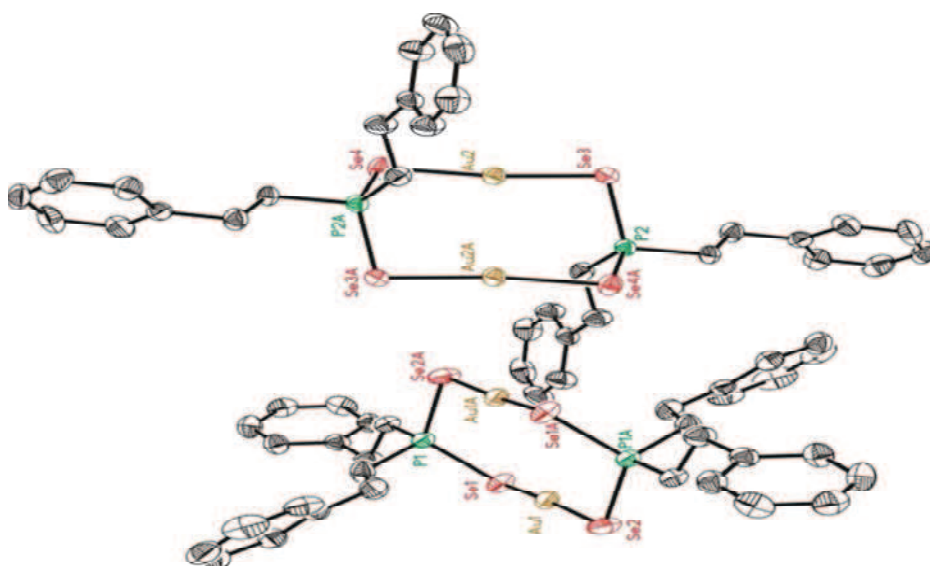
## 3. Résultats et discussion

### *a. Structures géométriques*

A l'état solide, les composés **1**, **2** et **3** se présentent sous la forme d'une chaîne unidimensionnelle périodique d'unité élémentaire  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P(OR)}_2\}]_2$  (Figure 1). Les distances Au-Au sont du même ordre de grandeur pour les trois espèces avec des distances intramoléculaires entre 2.944 Å et 2.991 Å, et intermoléculaires entre 3.033 Å et 3.053 Å. La même similarité entre les trois espèces est observée pour les longueurs de liaisons Au-Se (2.389 - 2.407 Å). En revanche, de légères différences apparaissent pour les angles de liaison. On peut noter également la variation de l'angle Se-P-Se passant de 136 ° (**2**) à 143 ° (**3**).

Figure 1. Structure RX du composé **2**.

Dans le cas du composé monomérique **4**, la structure RX (Figure 2) présente des distances Au-Au relativement grandes aussi bien intramoléculaire (3.387 Å, 3.456 Å) qu'intermoléculaire (3.485 Å). A la différence des composés **1**, **2** et **3**, celui-ci ne présente pas à l'état solide de chaîne d'atomes d'or. Il est également important de noter que l'angle dièdre formé par les atomes Se-Au-Au-Se est de 180°.

Figure 2. Structure RX du composé **4**.

Le composé **4** existe sous la forme d'un monomère de symétrie  $C_i$  et sa structure optimisée est représentée sur la Figure 3. Les distances, angles de liaisons et angles dièdres optimisés selon les différentes méthodes de calcul (DFT, MP2) sont comparés aux valeurs expérimentales dans le Tableau 1.

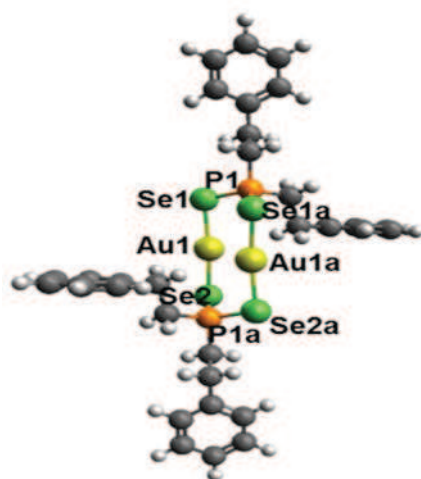


Figure 3. Structure optimisée du composé 4.

L'accord entre les résultats du calcul en méthode DFT et l'expérience est satisfaisant. Les distances Au-Au sont, comme attendues, particulièrement bien reproduites en raison de la faiblesse de l'interaction aurophilique pour ce composé. En revanche les géométries optimisées en méthode MP2 révèlent des distances Au-Au plus courtes (*c.a.* 10 %) que l'expérience, phénomène déjà décrit par Pyykkö.<sup>5-6</sup> L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) qui a été effectuée sur ce composé en DFT n'a pas révélé la présence d'une liaison Au-Au au sens covalent du terme.

Tableau 1. Données structurales optimisées et expérimentales du composé 4.

| Paramètres<br>géométriques | Exp.  | DFT/PBE1PBE |       | TDDFT/PBE1PBE               |         | MP2   | MP2                  |
|----------------------------|-------|-------------|-------|-----------------------------|---------|-------|----------------------|
|                            |       | Etat fond.  |       | 1 <sup>er</sup> état excité |         | Etat  | 1 <sup>er</sup> état |
|                            |       | Vide        | THF   | Singlet                     | Triplet | fond. | triplet              |
| Au1-Au1a (Å)               | 3.442 | 3.381       | 3.350 | 2.752                       | 2.691   | 3.093 | 2.696                |
| Au1a-Se1a (Å)              | 2.392 | 2.459       | 2.461 | 2.485                       | 2.514   | 2.458 | 2.486                |
| Se1-P1 (Å)                 | 2.178 | 2.221       | 2.229 | 2.265                       | 2.250   | 2.209 | 2.229                |
| Se1a-Au1a-Se2a (°)         | 172   | 170         | 170   | 155                         | 155     | 164   | 154                  |
| Se1-P1-Se2a (°)            | 118   | 118         | 116   | 116                         | 115     | 117   | 117                  |
| Se1-Au1-Au1a-Se2a (°)      | 180   | 180         | 180   | 180                         | 180     | 180   | 180                  |

#### *b. Structure électronique et propriétés spectroscopiques du composé 4*

On s'intéresse maintenant aux propriétés spectroscopiques de ce composé. Expérimentalement, le composé 4 présente une bande d'excitation qui varie en fonction de la

concentration entre 365 et 402 nm (434 nm à l'état solide) et, une bande d'émission à 560 nm (593 nm à l'état solide) indépendante de la concentration (Figure 4).

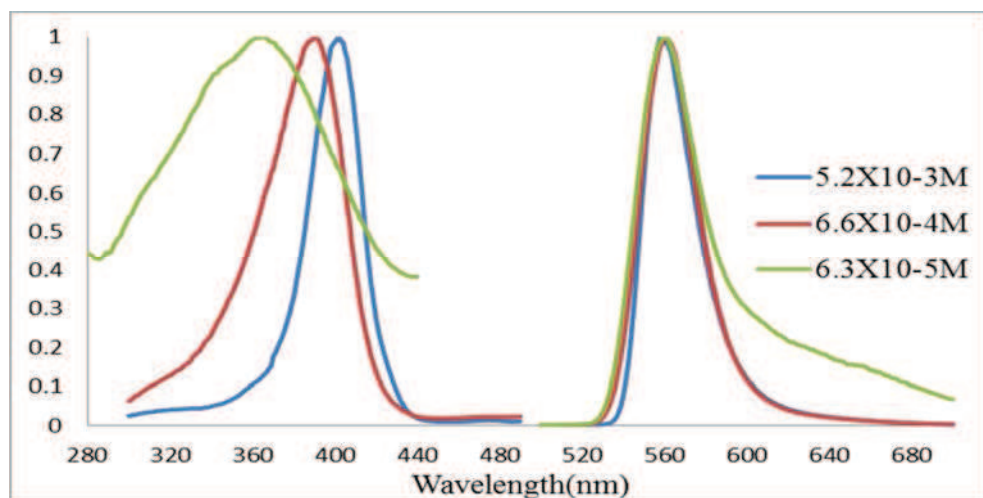


Figure 4. Spectres d'excitation et d'émission du composé 4.

La plus grande longueur d'onde d'absorption calculée en TDDFT (en tenant compte du solvant THF) est de 359 nm, proche de la valeur expérimentale (365 nm), et correspond à une transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO (94 %).

Une seconde bande d'absorption est calculée à 265 nm, mais le domaine de mesures expérimentales s'arrêtant à 280 nm, aucune comparaison n'est donc possible. Afin d'étudier la nature de la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO, nous avons reporté ces OM sur la Figure 5. Sur cette figure sont également donnés les poids des différents atomes dans ces OM ainsi que celui des OAs de l'atome d'or et des groupements hydrocarbonés (notés CH). La HOMO est principalement constituée des paires libres de sélénium mélangées à ce qui, en première approximation, peut être décrit comme une combinaison anti-liante des orbitales  $5d_{z^2}$  (en considérant l'axe Z perpendiculaire aux vecteurs Au-Au et Se-Au-Se). En effet les orbitales  $5d$  d'un ion Au(I) sont occupées, et la plus haute combinaison de type  $5d$  correspond à une combinaison des orbitales  $d_{z^2}$ . Comme ces orbitales  $5d$  (Au) sont assez proches énergétiquement des paires libres de sélénium, elles se mélangent, donnant lieu à cette orbitale principalement localisée au niveau des séléniums.

En revanche la LUMO provient d'une origine différente. Respectant la règle des 14 électrons, l'hybridation des atomes d'or le long de l'axe Se-Au-Se laisse vacantes deux orbitales non liantes  $p$  perpendiculaires à cet axe (voir introduction générale). Si l'on considère l'unité constituée de deux atomes d'or, les orbitales  $6p$  se recouvrent avec un

caractère  $\sigma$  de telle manière que leur combinaison liante devient la LUMO après un mélange important avec une orbitale qui est à la fois Au-Se et Se-P. Cette orbitale anti-liante a un caractère important  $6s$  (Au). Le mélange de cette orbitale avec la combinaison des orbitales  $6p$  est représenté sur le Schéma 2. Ce schéma souligne que la combinaison de plus basse énergie vise à renforcer la liaison Au-Au, alors que sa combinaison opposée favorise un recouvrement vers les voisins des atomes d'or le long de l'axe Au-Au.

Le phénomène de polarisation n'apparaît pas pour ce composé, mais le rôle joué par les orbitales vacantes contenant l'OA  $6s$  sera discuté plus loin dans le cas de l'oligomérisation des composés **1**, **2** et **3**.

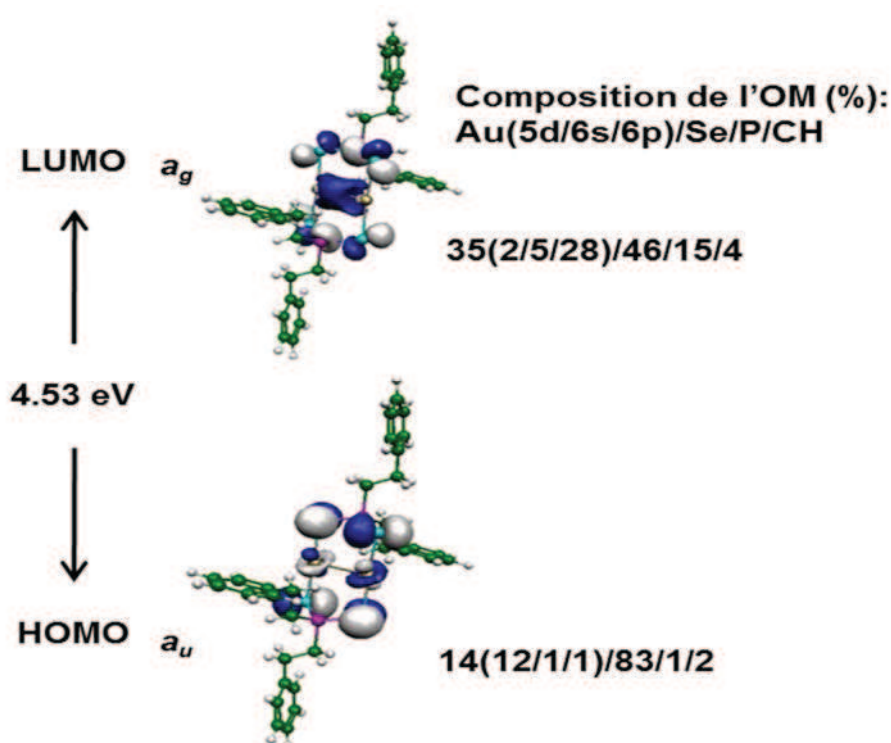


Figure 5. Compositions des orbitales HOMO et LUMO de **4**.

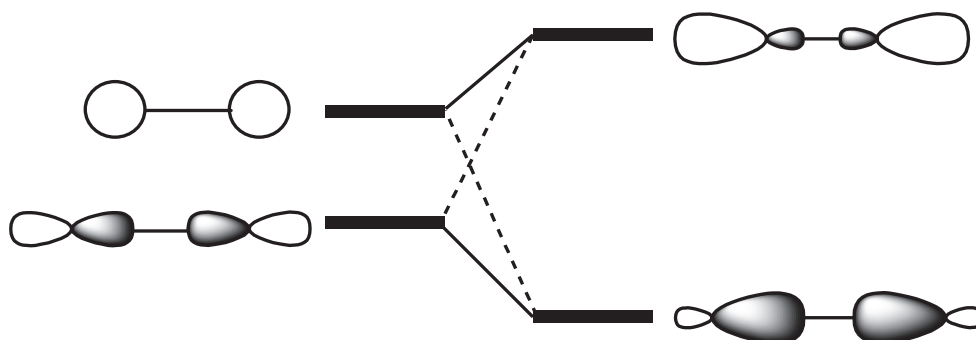


Schéma 2. Diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales  $6p$  et  $6s$  de l'or.

Ainsi qu'on le voit sur la Figure 5, le poids en sélénium dans les OMs diminue drastiquement lors de la transition HOMO (83 %) vers LUMO (46 %). Le transfert de charge lors de cette transition s'effectue des atomes de sélénium vers les atomes de phosphore et, dans une plus grande mesure, vers les atomes d'or et en particulier leurs orbitales  $6p$ . Un second transfert de charge apparaît, des orbitales  $5d$  vers les orbitales  $6p$  de l'or.

Les molécules considérées dans ce travail possèdent des propriétés émissives intéressantes. Nous avons étudié les premiers états excités singulet et triplet du composé **4**. L'optimisation de ces états a été effectuée en utilisant la TD-DFT. Les valeurs des distances et angles caractéristiques de ces états excités ont été comparées à celles de l'état fondamental (Tableau 1).

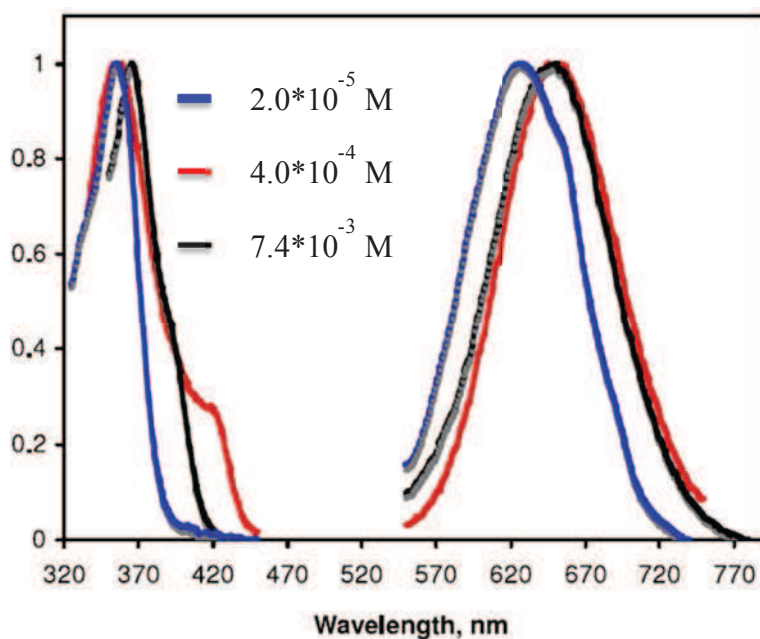
Un raccourcissement important de la distance Au-Au apparaît passant de 3.350 Å à l'état fondamental à 2.752 Å (-18 %) et 2.691 Å (-20 %) pour, respectivement, le premier état excité singulet et triplet. L'optimisation du premier état excité triplet en utilisant la méthode MP2 conduit à la même distance Au-Au (2.697 Å). Ce raccourcissement important des distances Au-Au ( $\approx 0.5$  Å) dans l'état triplet a déjà été obtenu par des calculs DFT sur des composés analogues, de formule générale :  $[\text{Au}_2(\text{RIm-Y-ImR})_2](\text{PF}_6)_2$  (R = Me, Cy ; Y =  $(\text{CH}_2)_{1-4}$ , *o*-xylylene, *m*-xylylene).<sup>22</sup> Cette courte distance Au-Au est due au fort caractère Au-Au  $\sigma$ -liant de la LUMO (Figure 5) suggérant la création d'une liaison entre les deux atomes à l'état excité. Ceci est confirmé par les analyses NBO effectuées en DFT pour cet état excité triplet.

La longueur d'onde d'émission du composé **4** calculée en méthode TD-DFT, à partir du premier état triplet relaxé (phosphorescence), vaut 495 nm ; elle est inférieure à celle observée à basse concentration (558 nm). D'autres fonctionnelles et bases d'OAs ont été testées, mais sans amélioration significative de l'accord théorie-expérience.

Le couplage spin-orbite dans l'état excité, non pris en compte dans notre étude, est probablement partiellement responsable de l'écart observé.

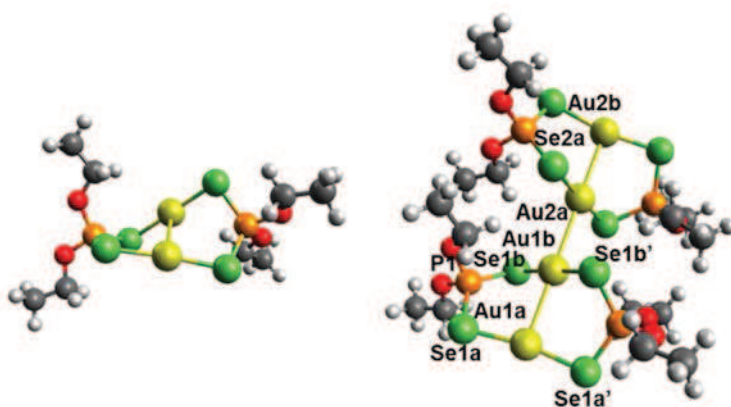
### *c. Structure électronique et propriétés spectroscopiques des composés 1, 2 et 3*

Le spectre d'excitation du composé **3** à l'état solide met en évidence une bande large entre 380 et 490 nm avec un maximum à 459 nm.

Figure 6. Spectres d'excitation et d'émission du composé **3**.

Le composé **3** apparaît avec une coloration orange à l'état solide ( $\lambda_{em} = 566$  nm) et une coloration rouge en solution dans *2-MeTHF* ( $\lambda = 636$  nm) (Figure 6). De plus ce composé présente une variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la concentration suggérant un effet d'agrégation en solution concentrée. La même tendance est retrouvée pour les composés **1** et **2**.

La géométrie du composé **2**, à l'état de monomère et de dimère, a été optimisée ; les structures obtenues sont représentées sur la Figure 7.

Figure 7. Géométries DFT optimisées du composé **2** sous sa forme monomère (gauche) et dimère (droite).

Les composés **1**, **2**, **3** ayant une structure et des propriétés similaires, seul le composé **2** a été étudié d'un point de vue théorique. Nous avons analysé dans un premier temps les propriétés structurales d'oligomères du composé **2**, en faisant varier le nombre de monomères selon la formule générale  $[\text{Au}]_{2n}$  ( $n = 1 - 8$ ). Sur la Figure 7 (à gauche pour l'entité  $[\text{Au}]_2$  et à droite pour l'entité  $[\text{Au}]_4$ ), ont été reportées les géométries optimisées du composé **2**. Les distances, les angles de liaisons et dièdres pour les entités  $[\text{Au}]_2$  et  $[\text{Au}]_4$  de la Figure 7 sont reportés dans le Tableau 2. Les géométries optimisées en méthode MP2 sont en excellent accord avec les distances expérimentales, plus particulièrement dans le cas du dimère ( $[\text{Au}]_2$ ) pour lequel les longueurs des deux types de liaisons, intra/inter monomère, sont reproduites de manière très satisfaisante. Ceci s'explique par la prise en compte par cette méthode de la corrélation non-dynamique, ce qui conduit à une meilleure description des interactions à longue distance fortement impliquées dans le cas de l'interaction aurophilique. Il est également important de souligner que la distance calculée Au1a-Au1b pour le monomère est plus petite en méthode MP2 (2.886 Å) que la valeur observée expérimentalement (2.946 Å). Cette sous-estimation de la distance Au...Au en méthode MP2 était également présente dans le cas du complexe **4**. Comme décrit dans le Tableau 2, la fonctionnelle hybride PBE1PBE conduit à une légère surestimation des longueurs des liaisons Au-Au (3 - 4 %) dans le cas du dimère, alors que lorsque la méthode MP2 est utilisée ces longueurs sont correctement reproduites. Il est également correctement reproduit que la liaison Au1a-Au1b est plus courte que la liaison Au1b-Au2a, la différence calculée entre les distances étant de 0.05 Å alors qu'expérimentalement elle est de 0.09 Å. Comme explicité antérieurement, l'interaction aurophilique est la cause des courtes distances Au-Au. Cette interaction n'étant pas correctement décrite par des méthodes DFT standard, les distances Au-Au intra/inter monomère sont donc surestimées. L'énergie de liaison entre deux entités monomériques au sein d'un dimère, en tenant compte de la BSSE (Basis Set Superposition Error) et du solvant a également été calculée. L'énergie de liaison ainsi calculée est de 4.2 kcal.mol<sup>-1</sup> en méthode DFT alors qu'elle s'élève à 11.2 kcal.mol<sup>-1</sup> en méthode MP2 ce qui est plus dans la norme de 9 kcal.mol<sup>-1</sup> généralement indiquée pour ce type d'interaction.<sup>6</sup> Par ailleurs, il est important de noter qu'une analyse des modes normaux de vibration d'étirement de la liaison Au-Se sur les composés  $[\text{Au}]_2$  et  $[\text{Au}]_4$ , effectuée en méthode DFT, a montré un excellent accord entre les valeurs calculées (227 cm<sup>-1</sup>) et observées (235 cm<sup>-1</sup>). Bien que les distances Au-Au soient surestimées, les autres propriétés structurales sont correctement reproduites en méthode DFT.

Tableau 2. Comparaison des géométries optimisées de  $[\text{Au}]_2$  et de  $[\text{Au}]_4$  avec la structure expérimentale du composé **2**. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

| Espèces         |                     | Exp. <sup>16</sup> | PBE1PBE | MP2   |
|-----------------|---------------------|--------------------|---------|-------|
| $[\text{Au}]_2$ | Au1a-Au1b           | 2.943              | 3.044   | 2.886 |
|                 | Au1a-Se1a           | 2.409              | 2.459   | 2.453 |
|                 | Se1b-P              | 2.177              | 2.216   | 2.200 |
|                 | Se1b-Au1b-Se1b'     | 169                | 171     | 169   |
|                 | Se1a-Au1a-Se1a'     | 176                | 180     | 179   |
|                 | Se1a-P-Se2a         | 118                | 119     | 118   |
|                 | Se1a-Au1a-Au1b-Se1b | -44                | -49     | -44   |
| $[\text{Au}]_4$ | Au1a-Au1b           | 2.943              | 3.067   | 2.943 |
|                 | Au1b – Au2a         | 3.033              | 3.117   | 3.034 |
|                 | Au1a-Au1b-Au2a      | 180                | 180     | 179   |

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés spectroscopiques des complexes que nous nous proposons d'étudier au niveau TD-DFT. Il aurait été plus précis d'effectuer ces études avec des méthodes post-Hartree-Fock plus sophistiquées (CASPT2, MRCI, etc...) mais, pour les oligomères étudiés, les temps de calcul auraient été excessifs.

Le spectre d'excitation du composé **2**  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}]_2$  comporte deux bandes situées respectivement à 361 nm et 418 nm.<sup>16</sup> Il faut signaler que le spectre d'absorption de ce composé est assez plat et déstructuré, ce qui suggère la présence de différentes espèces d'or en solution, probablement différents oligomères, qui ne sont pas distinguées expérimentalement. L'étude TD-DFT a été effectuée sur des oligomères  $[\text{Au}]_{2n}$  de différentes longueurs ( $n = 1 - 8$ ). Nous avons utilisé les structures RX qui présentent une chaîne infinie d'entités  $[\text{Au}]_2$  identiques<sup>16</sup> mais aussi les géométries optimisées en méthode DFT des entités  $[\text{Au}]_2$  et  $[\text{Au}]_4$  à des fins de comparaison. Dans le Tableau 3, sont rassemblées les différentes longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda$  en nm), les forces d'oscillateur (f) ainsi que les transitions électroniques correspondantes avec leurs poids (%) dans l'excitation. On peut remarquer les très faibles différences existant entre les valeurs calculées en utilisant les géométries optimisées en DFT et les géométries issues de la diffraction des rayons X. Cela indique, dans ce cas, la faible influence de la distance Au-Au sur le spectre électronique. De plus, les calculs prenant en compte l'effet du solvant montrent très peu de différences (valeurs entre parenthèses, Tableau 3).

Tableau 3. Longueurs d'onde calculées en TD-DFT en fonction de l'allongement de la chaîne d'or (valeurs entre parenthèses tiennent compte du solvant THF).

|                          | <b>HOMO-LUMO<br/>Gap (eV)</b> | <b>PBE1PBE<br/>optimisées<br/><math>\lambda</math> (nm)</b> | <b>Géométrie RX<br/><math>\lambda</math> (nm)</b> | <b>f</b> | <b>Transitions électroniques<br/>(poids)</b>     |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------|
| <b>[Au]<sub>2</sub></b>  | 4.74/4.85 <sup>a</sup>        | 346<br>(338)                                                | 333<br>(325)                                      | 0.011    | HOMO → LUMO (95 %)                               |
|                          |                               | 276<br>(278)                                                | 257<br>(260)                                      | 0.200    | HOMO-2 → LUMO+1 (46 %)<br>HOMO-1 → LUMO+2 (32 %) |
| <b>[Au]<sub>4</sub></b>  | 4.27/4.20 <sup>a</sup>        | 368                                                         | 378                                               | 0.100    | HOMO → LUMO (86 %)                               |
|                          |                               | 305                                                         | 300                                               | 0.102    | HOMO → LUMO+3 (86 %)                             |
| <b>[Au]<sub>6</sub></b>  | 3.93                          |                                                             | 394                                               | 0.177    | HOMO → LUMO (50 %)<br>HOMO-1 → LUMO (30 %)       |
|                          |                               |                                                             | 326                                               | 0.232    | HOMO → LUMO+4 (71 %)                             |
| <b>[Au]<sub>8</sub></b>  | 3.75                          |                                                             | 405                                               | 0.801    | HOMO → LUMO (82 %)                               |
|                          |                               |                                                             | 336                                               | 0.121    | HOMO → LUMO+5 (59 %)                             |
| <b>[Au]<sub>10</sub></b> | 3.66                          |                                                             | 416                                               | 1.245    | HOMO → LUMO (79 %)                               |
|                          |                               |                                                             | 343                                               | 0.260    | HOMO → LUMO+6 (30 %)                             |
| <b>[Au]<sub>12</sub></b> | 3.59                          |                                                             | 422                                               | 1.701    | HOMO → LUMO (73 %)                               |
| <b>[Au]<sub>14</sub></b> | 3.54                          |                                                             | 426                                               | 2.165    | HOMO → LUMO (65 %)<br>HOMO → LUMO+1 (13 %)       |
|                          |                               |                                                             |                                                   |          |                                                  |
| <b>[Au]<sub>16</sub></b> | 3.48                          |                                                             | 429                                               | 2.646    | HOMO → LUMO (55 %)<br>HOMO → LUMO+1 (19 %)       |
|                          |                               |                                                             |                                                   |          |                                                  |

<sup>a</sup> Valeurs obtenues avec la géométrie RX.

Premièrement, il est important de souligner le mauvais accord entre les longueurs d'onde calculées pour l'entité [Au]<sub>2</sub> (257 et 333 nm) et celles observées (361 et 418 nm). Ce désaccord est indépendant du choix de la géométrie utilisée (optimisée ou expérimentale) ou de la présence du solvant. Pour rappel, un bon accord entre la théorie et l'expérience avait été obtenu pour le spectre d'absorption du composé **4**. Ce résultat semble indiquer que les espèces responsables du spectre d'excitation ne sont pas des unités [Au]<sub>2</sub>. Pour le composé [Au]<sub>4</sub>, les longueurs d'onde calculées sont plus élevées que celles obtenues pour [Au]<sub>2</sub> mais restent toutefois très éloignées des valeurs expérimentales. En revanche, avec l'augmentation de la chaîne d'or, la longueur d'onde calculée augmente (en accord avec la diminution du gap HOMO-LUMO) et converge vers la valeur observée. Ceci est explicité sur la Figure 8, où les asymptotes des longueurs d'ondes calculées (430 et 360 nm, dans le vide) sont proches des valeurs expérimentales (448 et 361 nm).

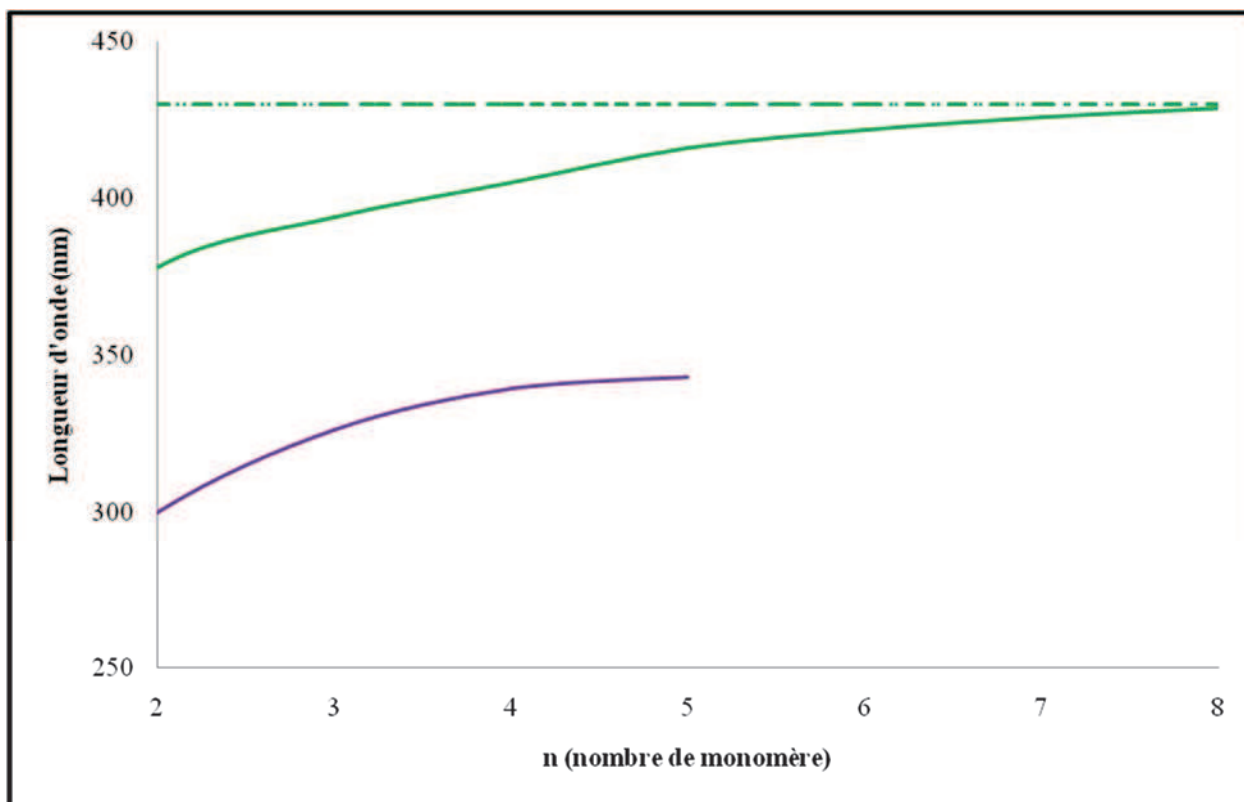


Figure 8. Longueurs d'onde calculées en fonction du degré ( $n$ ) d'allongement de la chaîne

Il est aussi important de souligner que la force d'oscillateur augmente avec l'allongement de la chaîne oligomérique. On peut donc en conclure que le spectre d'excitation n'est pas dû à l'absorption d'espèces monomériques  $[\text{Au}]_2$  mais plutôt à une espèce oligomérique voire polymérique. La même tendance a été observée dans le cas du composé **1** comportant le groupement alkyle  $\text{R} = (\text{O}^i\text{Pr})_2$ . Dans le but de confirmer notre analyse, deux méthodes expérimentales de mesure de la masse moléculaire des agrégats ont été utilisées pour le composé **2**. La première est l'ESI-MS (ElectroSpray Ionization-Mass Spectrometer) qui mesure la masse moléculaire, et la seconde est la VPO (Vapor Pressure Osmometry). Contrairement à l'ESI-MS, l'osmométrie n'a pas été capable de mesurer la masse moléculaire des espèces en présence. Cela est dû au caractère volatil de ces espèces. L'ESI-MS a permis de mettre en évidence la présence d'oligomères de différentes tailles allant du monomère au pentamère ( $[\text{Au}]_{10}$ ) (limite de détection de l'appareillage). L'agrégation moléculaire attendue, basée sur l'analyse des spectres d'excitation, est donc confirmée par cette expérience.

Dans le but de proposer une indexation des bandes d'excitations observées, une étude des transitions électroniques a été effectuée. L'excitation de plus basse énergie est toujours, et principalement, une transition de la HOMO vers la LUMO indépendamment de la taille de

l'oligomère. La participation des différents atomes et des orbitales de valence de l'or dans les orbitales frontières est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4. Composition des orbitales frontières en fonction de la taille des oligomères  $[Au]_{2n}$  du composé **2** (% Au (*d*, *s*, *p*)/ % Se/ % P).

| Espèce                 | $[Au]_2$          | $[Au]_4$         | $[Au]_6$          | $[Au]_8$          |
|------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| <b>LUMO+<i>n</i>+1</b> | 53(2,38,13)/20/21 | 50(5,43,2)/24/21 | 49(6,32,11)/29/18 | 46(5,28,14)/32/18 |
| <b>LUMO</b>            | 36(4,9,23)/47/15  | 40(3,5,32)/42/14 | 48(3,6,38)/38/12  | 48(3,6,39)/38/12  |
| <b>HOMO</b>            | 33(18,14,1)/64/1  | 48(31,16,1)/49/1 | 58(40,16,2)/39/1  | 59(40,17,2)/39/1  |

Les compositions des orbitales frontières du monomère du composé **2** sont similaires à celles du complexe **4** à l'exception de la HOMO qui possède une contribution plus importante en or (33 %) et plus faible en sélénium (64 %). L'excitation correspondant à la transition de la HOMO vers la LUMO implique principalement les atomes d'or et de sélénium et, dans une proportion moindre, de phosphore. L'excitation de la première bande correspond à un transfert de charges des atomes de sélénium vers les atomes de phosphore avec une proportion en atomes d'or inchangée. En revanche la localisation des orbitales de valence d'or dans cette transition évolue, avec une diminution du caractère métallique entre la HOMO (18 %) et la LUMO (4 %), et une augmentation du caractère *p* passant de 1 à 23 % respectivement. Ainsi, ce dernier résultat indique également une transition centrée sur le métal. Ce transfert de charge est plus important pour ces espèces que pour le composé **4** (Tableau 4). Les orbitales frontières impliquées dans les transitions du dimère  $[Au]_4$  sont représentées sur la Figure 9. Dans une première approximation, elles sont constituées du doublement des orbitales du monomère. Cependant, les contributions en or et sélénium sont sensiblement différentes. Dans la HOMO, la participation de l'or augmente jusqu'à 59 % alors que la contribution du sélénium diminue à 39 %. Comme pour le composé **4**, la HOMO est une combinaison des paires libres de sélénium avec la combinaison anti-liante des orbitales métalliques  $d_{z^2}$  de l'or. Avec trois contacts anti-liants, cette combinaison des orbitales  $d_{z^2}$  est plus anti-liante pour le composé  $[Au]_4$  que pour le composé  $[Au]_2$ .

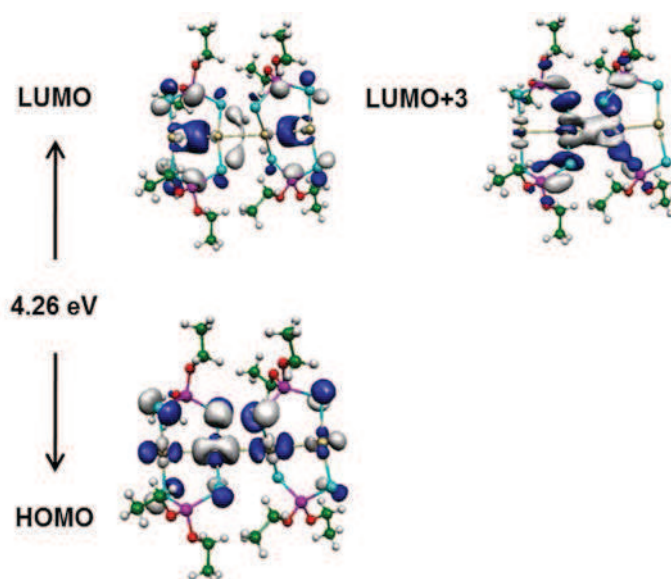


Figure 9. Représentation des orbitales HOMO et LUMO (gauche) et LUMO+3 (droite) pour le modèle  $[\text{Au}]_4$ .

Pour des raisons de symétrie, la LUMO de  $[\text{Au}]_4$ , qui possède un caractère  $6p$  liant, montre aussi une augmentation de la participation des atomes d'or (40 %) par rapport à  $[\text{Au}]_2$ . L'augmentation de la participation du métal dans la HOMO et la LUMO est d'autant plus importante que le nombre de monomères  $n$  est grand jusqu'à une valeur asymptotique représentant un polymère (Tableau 4). Cette limite est atteinte pour  $n = 4$  avec un maximum de participation de l'or à la fois dans la HOMO (59 %, principalement  $d$ ) et la LUMO (48 %, principalement  $p$ ). De plus, pour tout  $n > 1$  la transition HOMO-LUMO est principalement centrée sur l'or avec un transfert de charges des orbitales  $d$  vers les orbitales  $p$  (comme déjà décrit par différents auteurs),<sup>16,23,24</sup> avec un transfert des atomes d'or vers les atomes de phosphore alors que la participation des orbitales de sélénium reste quasi-identique dans les orbitales frontières. Cette indexation est en accord avec l'augmentation des forces d'oscillateur des excitations dues à l'accroissement de la chaîne d'or. La transition de haute énergie est due, dans chacun des cas, à un transfert électronique de la HOMO vers la LUMO+ $n+1$ . Ces orbitales LUMO+ $n+1$  peuvent être décrites comme la combinaison liante entre deux unités  $[\text{Au}]_2$ , principalement à cause des orbitales  $s$  (LUMO+3,  $[\text{Au}]_4$ ). Cette LUMO+ $n+1$  a une composition similaire pour les espèces présentant un degré d'oligomérisation plus important. Dans le cas de l'espèce  $[\text{Au}]_8$ , la composition de la LUMO+5 ( $n = 4$ ) est majoritairement or (47 %) et sélénium (32 %) et légèrement phosphore (18 %). Ainsi lors de l'excitation de la HOMO vers la LUMO+5, il y a un transfert de charge intra or ( $d$  vers  $s$ ) mais aussi des atomes d'or vers les phosphores.

En revanche, à l'inverse de la transition de grande longueur d'onde, sa force d'oscillateur est faible et indépendante de l'allongement de la chaîne, ceci est en raison de l'interdiction de la transition  $5d \rightarrow 6s$ .

#### 4. Conclusion

La structure et les propriétés optiques de différentes espèces d'or(I)  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]_2$  (**1**  $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ , **2**  $\text{R} = \text{Et}$  et **3**  $\text{R} = \text{}^n\text{Pr}$ ) (Schéma 1) ont été étudiées. A l'état solide les composés **1**, **2** et **3** donnent des polymères alors que le composé **4**  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}\}_2]_2$  reste une espèce monomérique. Les propriétés d'absorption et d'émission de **4** ont été rationalisées en utilisant des calculs DFT et TD-DFT. Les calculs effectués indiquent la formation d'une liaison Au-Au à l'état excité (singulet et triplet) pour ce composé, liaison qui n'existe pas à l'état fondamental. Des études expérimentales (notamment Raman vibrationnel sous irradiation UV) sont prévues pour confirmer le raccourcissement de la liaison Au-Au dans le composé **4** à l'état excité.

A la différence du composé **4**, le composé **2** présente une longueur de liaison Au-Au relativement courte à l'état fondamental due à l'interaction aurophilique. Les distances Au-Au expérimentales obtenues par la diffraction des RX sont reproduites de manière satisfaisante par la méthode MP2 alors qu'elles sont surestimées en DFT. L'influence de la polymérisation des espèces a été également analysée. Les calculs TD-DFT ont permis de montrer que les bandes d'excitation présentes expérimentalement étaient dues à des oligomères et non pas à des monomères. La présence de ces oligomères a été confirmée par des mesures ESI-MS. Les bandes du spectre d'excitation sont dues à des transitions HOMO-LUMO et montrent un caractère composite avec un transfert de charge des atomes d'or vers les atomes de phosphore ainsi qu'un autre transfert centré sur les atomes métalliques, des orbitales  $d$  vers leurs orbitales  $s$ .

Dans l'avenir, il serait intéressant d'expliquer la raison de l'oligomérisation pour les composés **1**, **2** et **3** et l'absence de celle-ci pour le composé **4**. La présence de l'atome d'oxygène dans le ligand des composés **1**, **2** et **3** alors qu'il est absent dans le composé **4**, pourrait être à l'origine de ce phénomène.

## 5. Bibliographie

1. Yam, V. V.-W.; Cheng, E. C. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1806-1813.
2. Mohr, F. *Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences*; Wiley-VCH: Weinheim Germany, **2009**.
3. Laguna, A. *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim Germany, **2008**.
4. Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1931-1951.
5. Pyykkö, P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 967-1997.
6. Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 4412-4456.
7. Elbjeirami, O.; Gonser, M. W. A.; Stewart, B. N.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M.; Cundari, T. R.; Omary, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, 1522-1533.
8. Muñiz, J.; Sansores, L. E.; Martinez, A.; Salcedo, R. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, 820, 141-147.
9. Crespo, O.; Diez-Gil, C.; Laguna, A.; Monge, M.; Gimeno, M. C.; Ospino, I. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10038-10046.
10. Sansores, L. E.; Salcedo, R.; Martínez, A. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2004**, 677, 145-151.
11. Mendizabal, F.; Reyes, D.; Olea-Azar, C. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, 106, 906-912.
12. Van Zyl, W. E.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Mohamed, A. A.; Staples, R. J.; Jr. Fackler, J. *P. Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4579-4589.
13. (a) Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 749-757. (b) Alvarez, S.; Ramon, V.; Hoffman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6253-6277. (c) Azani, M.-R.; Castillo, O.; Gallego, M. L.; Parella, T.; Aullon, G.; Crespo, O.; Laguna, A.; Alvarez, S.; Mas-Ballesté, R.; Zamora, F. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 9965-9976.
14. Hemmert, C.; Poteau, R.; Jean-Baptiste dit Dominique, F.; Ceroni, P.; Bergamini, G.; Gornitzka, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3892-3898.

15. Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Patterson, H. H.; Jr. Fackler, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11237-11247.
16. You, H.-J.; Fang, C.-S.; Lin, J.-L.; Sun, S.-S.; Liu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7641-7643.
17. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
18. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
19. (a) Dunning, Jr. T. H.; Hay, P. J. *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaeffer, H. F. Eds.; Plenum Press: New York, **1977**. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298. (d) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310. (e) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
20. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
21. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; in *GAUSSIAN 09*, revision A. 02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
22. Baron, M.; Tubaro, C.; Biffis, A.; Basato, M.; Graiff, C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Armaroli, N.; Accorsi, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1778-1784.
23. Huang, S.-P.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3572-3575.

24. Lee, Y.-A.; McGarrath, J. E.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10662-10663.



# Chapitre 5 : étude des propriétés émissives de complexes de platine(II)

## 1. Introduction

De nos jours, l'utilisation de la luminescence est partout présente, que ce soit dans les nouveaux écrans plats (technologie OLED, Organic Light-Emitting Diodes) mais aussi en imagerie médicale, métrologie, etc. Les complexes de métaux de transition, comme l'iridium et le platine dans la configuration électronique  $d^8$  (carré plan) ont été largement étudiés et utilisés comme émetteurs OLED.<sup>1</sup> L'intérêt porté à de tels complexes provient du fait qu'ils présentent souvent un grand déplacement de Stokes, une longue durée de vie d'émission en comparaison aux luminophores organiques ainsi qu'une possible modulation de la longueur d'onde d'émission notamment sous l'effet de solvants appropriés.<sup>2</sup> Pour les complexes métallacycles de Pt(II) carré plan coordonné par le ligand phényl-bipyridine ( $C^N^N$ ) il a été démontré que la présence de transitions de type métal-ligand ( $d \rightarrow \pi^*$ ) et ligand-ligand ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) était à l'origine de ces propriétés de luminescence.<sup>3</sup> Les dérivés acétylures de tels complexes semblent présenter un grand intérêt non seulement grâce à leur fort impact sur les rendements quantiques, mais aussi grâce à la possibilité de les fonctionnaliser par des groupements aryles-alkyles, ouvrant la voie vers de nouveaux systèmes pouvant contenir un nombre important de différents récepteurs (*sensor design*).<sup>4</sup>

Parmi tous ces complexes, les composés de formule générale  $(C^N^N)Pt-C\equiv C-R$ , où  $(C^N^N) = 6\text{-phenyl-2,2-bipyridine (phbpy)}$ , et R un groupement défini dans le Schéma 1, auxquels nous nous sommes intéressés, présentent une phosphorescence de forte intensité.<sup>5</sup>

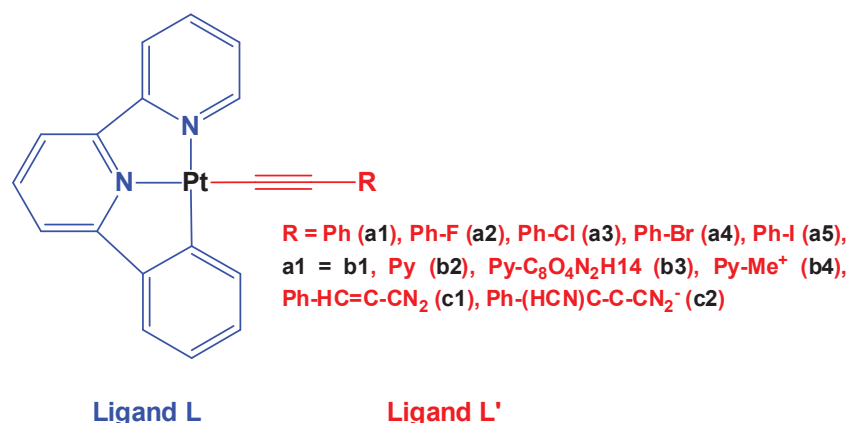


Schéma 1. Ligands considérés.

Le ligand L contient la bipyridine qui est un groupement accepteur d'électrons (en abrégé « accepteur ») et qui est souvent rencontré dans les complexes présentant une phosphorescence dans le visible.<sup>1,6</sup> Cette tendance est en accord avec l'indexation de la bande d'émission, correspondant à un transfert de charge du métal vers le ligand à l'état triplet ( $^3\text{MLCT} (\text{dPt}) \rightarrow \pi^*\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ), mélangé à un transfert de charge de l'acétylure (L') vers la phényl-bipyridine (L) ( $^3\text{L}'\text{LCT}$ ).<sup>3,5b</sup>

La possibilité de modifier le groupement L' semble être une voie de choix pour influencer sur les propriétés structurales et photo-physiques de ces complexes,<sup>6</sup> tant pour la modulation possible de leur longueur d'onde de luminescence que pour leur aptitude à servir en tant que détecteur. Trois séries de complexes notés **a1-a5**, **b1-b4** et **c1-c2**, présentant chacune des propriétés particulières, seront étudiées. Nous noterons L le ligand  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ , et L' le ligand acétylure-R (Schéma 1). Pour la série des complexes **a1-a5**, qui diffèrent par la nature de l'élément X (hydrogène ou halogène), nous étudierons l'influence de la nature de cet élément sur leurs propriétés structurales, spectroscopiques et de luminescence (Schéma 2). Le rôle important du solvant sera également étudié.

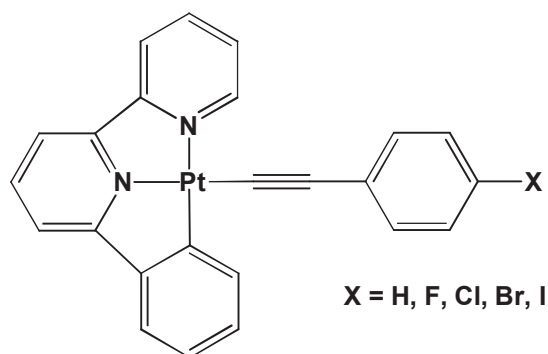


Schéma 2. Complexes **a1-a5** étudiées (X = H, F, Cl, Br et I).

Dans la série **b1-b4**, les complexes comportant un ligand acétylure-pyridile ( $\text{Pt-C}\equiv\text{C-Py}$ ) présentent à la fois un site de protonation et/ou de méthylation, et peuvent éventuellement servir d'hôte pour la capture d'ions métalliques. Ces complexes sont :  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N-Pt-C}\equiv\text{C-Ph}$  (**b1**),  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N-Pt-C}\equiv\text{C-Py}$  (**b2**),  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N-Pt-C}\equiv\text{C-Py}$ - associé d'une couronne macrocyclique diamide éther (**b3**) et le complexe **b4** [ $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N-Pt-C}\equiv\text{C-N-Me}$ ]<sup>+</sup> I<sup>-</sup> qui est de nature ionique (Schéma 3). Signalons que les complexes **a1** et **b1** sont identiques mais, dans le but de distinguer les séries de complexes, nous maintenons les deux numérotations différentes. Nous porterons notre attention sur les propriétés photophysiques des composés **b2** et **b3** et les

comparerons à celles de leurs espèces protonées, où le proton vient se lier à l'azote du ligand L', nommées respectivement **b2-H<sup>+</sup>** et **b3-H<sup>+</sup>**, ainsi qu'au complexe **b4**.

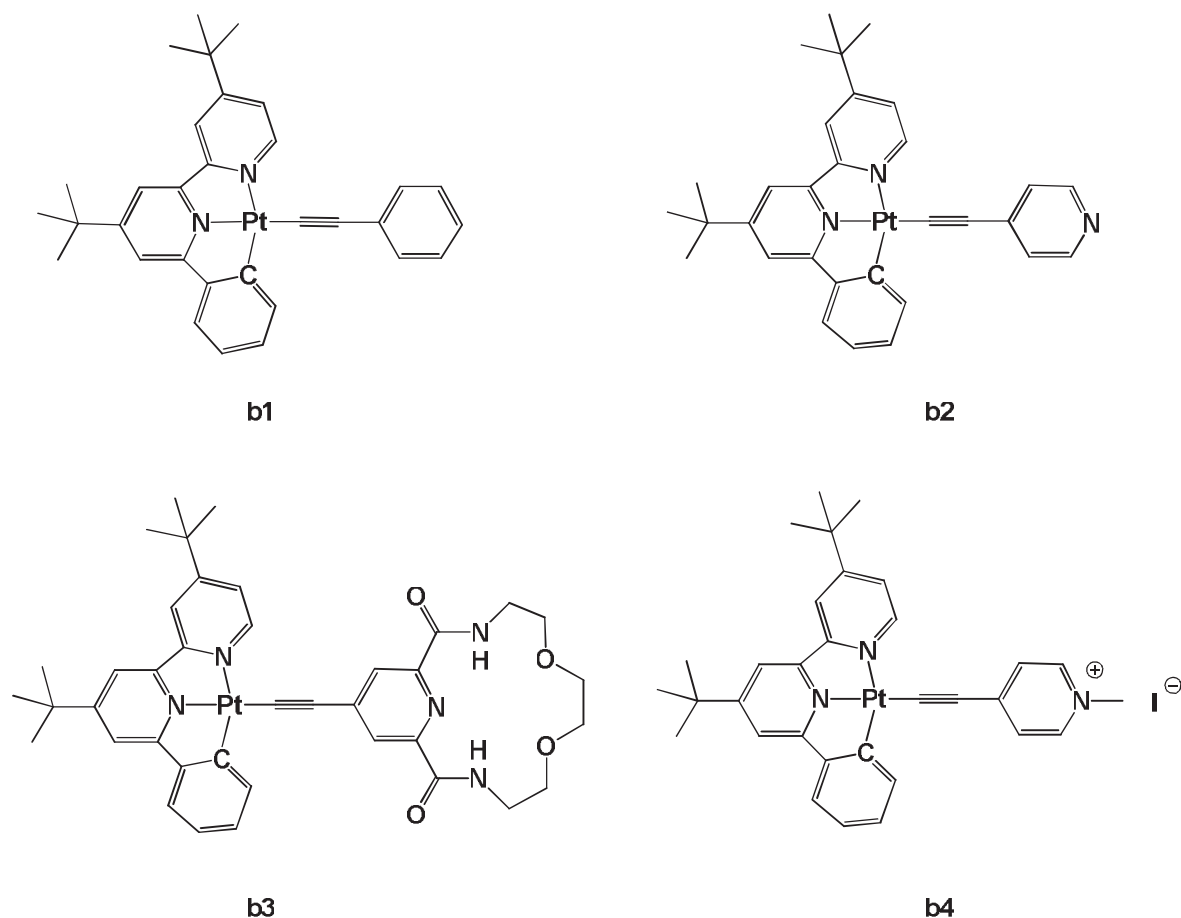
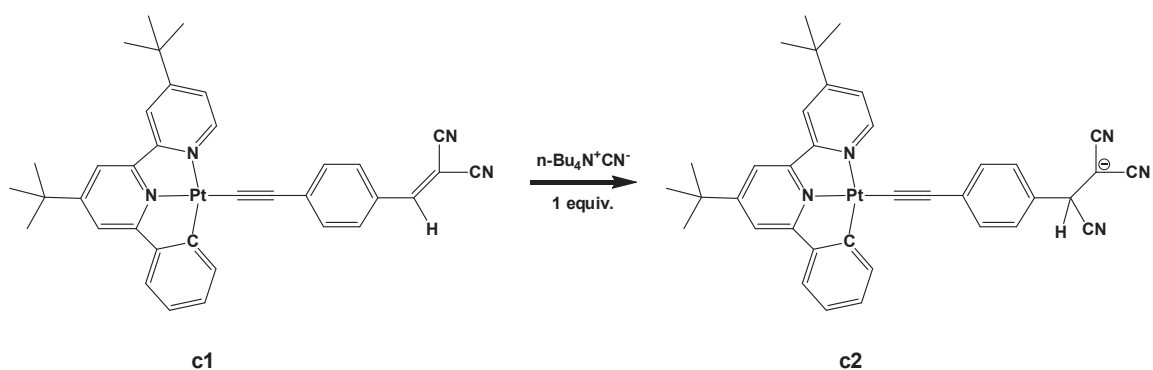


Schéma 3. Complexes **b1**, **b2**, **b3** et **b4**.

Enfin, puisque les anions sont largement présents et jouent un rôle prépondérant dans les systèmes biologiques, environnementaux, ainsi que dans les processus chimiques, leur détection sont des thèmes de recherche majeurs.<sup>7</sup> Par conséquent, le développement de capteurs d'ions de plus en plus évolués reste un domaine attractif de la recherche.<sup>8</sup> Sur ce terrain, les complexes de métaux de transition sont intéressants grâce à leurs propriétés de luminescence. A notre connaissance, il y a peu d'études relatives à la reconnaissance et à la détection d'anions au moyen de complexes de Pt(II).<sup>9</sup> Pour notre part, nous avons considéré le complexe de Pt(II) **c1** présentant la particularité de n'être émissif qu'en présence d'ions cyanure (Schéma 4).<sup>10</sup> Nous nous proposons d'expliquer cette propriété.

Schéma 4. Complexes **c1** et **c2**.

L'articulation de ce chapitre est la suivante : dans une première partie nous étudierons les propriétés structurales des complexes. La question de la planéité des complexes, qui conditionne la délocalisation du système  $\pi$ , sera examinée en particulier. Une fois déterminée la géométrie des complexes, il sera possible de procéder, sur la base de diagrammes des OM frontières, à l'indexation des bandes d'absorption UV-visible. Par la suite nous étudierons leurs états excités, notamment les premiers états triplets qui déterminent les propriétés de phosphorescence éventuelle des complexes. Parmi les applications possibles, nous nous intéresserons à la question de la modulation de la couleur de phosphorescence ainsi qu'à l'utilisation de cette propriété pour la détection des ions cyanures.

## 2. Méthodes de calculs

La même procédure a été utilisée pour tous les complexes. Nous avons dans un premier temps optimisé les géométries des différents composés à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle B3LYP<sup>11</sup> et la base LANL2DZ<sup>12</sup> augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes, avec le programme Gaussian 09.<sup>13</sup> Tous les calculs ont été effectués en prenant en compte l'effet du solvant au moyen du modèle PCM.<sup>14</sup> Le calcul des modes normaux des fréquences de vibration a permis de montrer que les structures optimisées étaient au minimum de la surface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire). Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries. Le dessin des structures optimisées et des orbitales a été réalisé avec le logiciel *Molekel*,<sup>15</sup> alors que les spectres théoriques ont été tracés avec le logiciel *SWizard* en prenant comme largeur de bande à mi-hauteur 3000 cm<sup>-1</sup>.<sup>16</sup> Enfin, la composition des orbitales moléculaires a été analysée avec le programme *AOMix*.<sup>17</sup>

### 3. Propriétés structurales

#### a. Complexes $C^N^N\text{-Pt-C}\equiv\text{C-Ph-X}$ (**a1-a5**)

Les optimisations des géométries des différents complexes du platine ont été effectuées en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution dans différents solvants. Dans le Tableau 1 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angles de liaisons et angles dièdres (°) des molécules optimisées en fonction de l'halogène X et du solvant utilisé (la numérotation des atomes est celle du Schéma 5).

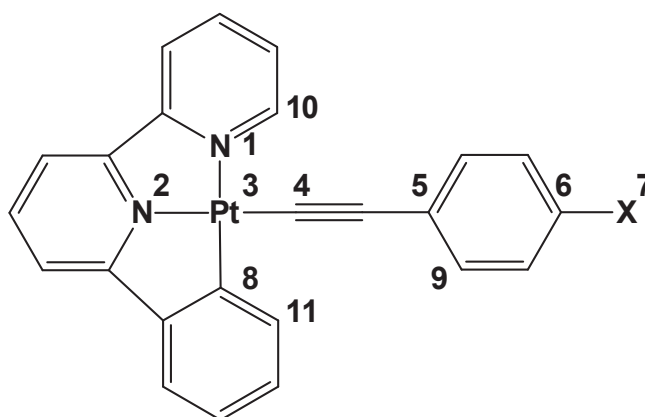


Schéma 5. Numérotation des atomes.

Les valeurs des quatre angles de liaisons (1-3-4, 1-3-2, 2-3-8 et 8-3-4) autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100 °. On observe une très faible évolution des longueurs des liaisons quel que soit le solvant ou l'halogène X. Seule la distance C-X terminale augmente avec le numéro atomique de X (résultat attendu du fait de l'augmentation du rayon atomique lorsqu'on descend dans le groupe des halogènes).

Une propriété structurale importante est mise en évidence : les molécules isolées ne sont pas planes. L'angle dièdre formé par les atomes 8-3-5-9, qui est l'angle formé par le plan du métallacycle de platine et le ligand acétylure L', montre que ces deux parties de la molécule sont pratiquement perpendiculaires, et ce, quelle que soit la nature de X.

En revanche, lorsque le complexe est mis en solution on observe une diminution de cet angle dièdre avec la polarité du solvant. Pour un solvant très polaire tel que CH<sub>3</sub>CN, les molécules sont quasiment planes (Figure 1). Ce résultat est important car la planéité de la molécule conditionne la délocalisation du système  $\pi$ .

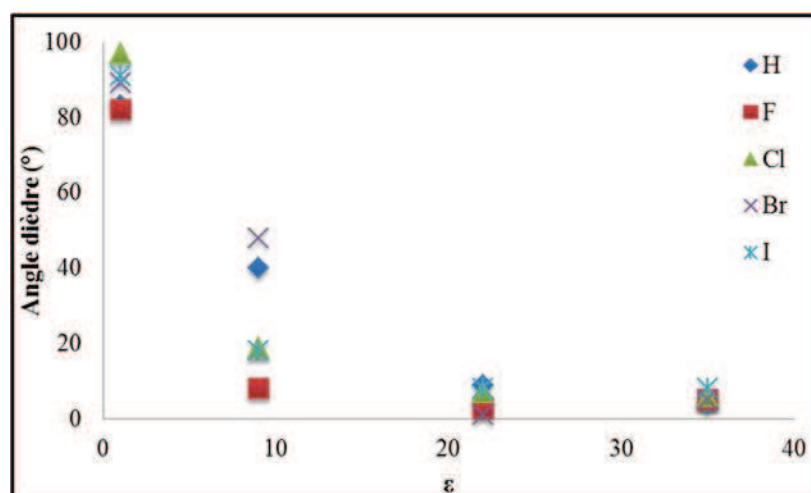


Figure 1. Evolution de l'angle dièdre 8-3-5-9 en fonction de la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon_{\text{vide}} = 1$ ,  $\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 8.9$ ,  $\epsilon_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 20.5$ ,  $\epsilon_{\text{CH}_3\text{CN}} = 35.7$ ).

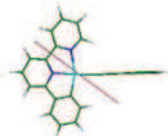
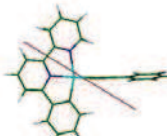
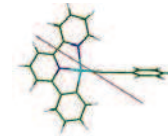
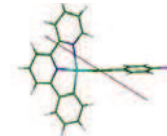
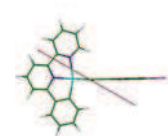
Tableau 1. Paramètres structuraux à l'état singulet dans différents environnements: Vide,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

| X  | C≡C   | C–X   | Pt–C  | Dièdre 8-3-5-9 | Dièdre 10-1-3-4 | Dièdre 11-8-3-4 | Angle 134 | Angle 132 | Angle 238 | Angle 834 |
|----|-------|-------|-------|----------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H  | 1.237 | 1.091 | 1.949 | 82.9           | 0.1             | 0.0             | 100.8     | 77.8      | 82.1      | 99.2      |
|    | 1.241 | 1.093 | 1.957 | 40.3           | 0.1             | 0.1             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.093 | 1.958 | 8.7            | 0.1             | 0.0             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.093 | 1.958 | 4.6            | 0.0             | 0.0             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
| F  | 1.237 | 1.357 | 1.950 | 80.6           | 0.1             | 0.0             | 100.9     | 77.8      | 82.1      | 99.1      |
|    | 1.241 | 1.362 | 1.957 | 8.1            | 0.1             | 0.0             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.362 | 1.958 | 2.5            | 0.1             | 0.0             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.363 | 1.958 | 4.8            | 0.0             | 0.0             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.5      |
| Cl | 1.237 | 1.757 | 1.949 | 96.8           | 0.1             | 0.0             | 101.0     | 77.8      | 82.1      | 99.1      |
|    | 1.241 | 1.761 | 1.956 | 19.4           | 0.1             | 0.1             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.761 | 1.956 | 6.4            | 0.0             | 0.0             | 101.7     | 77.8      | 81.9      | 98.5      |
|    | 1.241 | 1.761 | 1.957 | 5.8            | 0.0             | 0.0             | 101.7     | 77.8      | 81.9      | 98.5      |
| Br | 1.237 | 1.922 | 1.949 | 89.5           | 0.1             | 0.0             | 101.1     | 77.8      | 82.1      | 99.1      |
|    | 1.241 | 1.926 | 1.955 | 47.7           | 0.1             | 0.0             | 101.6     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.926 | 1.955 | 0.7            | 0.0             | 0.0             | 101.7     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 1.926 | 1.956 | 5.5            | 0.0             | 0.0             | 101.7     | 77.8      | 81.9      | 98.4      |
| I  | 1.237 | 2.112 | 1.950 | 90.9           | 0.1             | 0.0             | 101.2     | 77.8      | 82.1      | 99.1      |
|    | 1.241 | 2.116 | 1.955 | 18.0           | 0.1             | 0.1             | 101.7     | 77.8      | 81.9      | 98.6      |
|    | 1.241 | 2.116 | 1.955 | 8.3            | 0.0             | 0.0             | 101.7     | 77.8      | 81.9      | 98.5      |
|    | 1.241 | 2.116 | 1.956 | 7.5            | 0.0             | 0.0             | 101.7     | 77.8      | 81.8      | 98.4      |

Dans le Tableau 2 sont rassemblés les moments dipolaires calculés ; on constate l'augmentation du module de cette propriété lorsqu'un halogène remplace l'hydrogène terminal. En revanche, sa direction et son sens sont les mêmes pour tous les complexes. Son

module dépend peu de la nature de l'halogène. Le moment dipolaire est plus élevé en solution en raison de la conformation plane dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Tableau 2. Moments dipolaires en phase gazeuse et dans l'acétonitrile en fonction de X.

| Composé                            | a1 (H)                                                                            | a2 (F)                                                                            | a3 (Cl)                                                                           | a4 (Br)                                                                             | a5 (I)                                                                              |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mu$<br>(Debye)                   | 9.14 – (13.7)                                                                     | 10.7 – (15.5)                                                                     | 11.1 – (15.9)                                                                     | 11.3 – (16.1)                                                                       | 11.3 – (16.0)                                                                       |
| Représentation du moment dipolaire |  |  |  |  |  |

#### b. Complexes $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N-Pt-C}\equiv\text{C-Py}$ (**b1-b4**)

Cette étude sera détaillée en deux parties, axées premièrement sur les composés neutres (**b1**, **b2** et **b3**) et ensuite sur les composés chargés (**b2-H<sup>+</sup>**, **b3-H<sup>+</sup>**, **b4**). Les géométries optimisées des composés neutres et chargés sont relativement proches ; il ne sera discuté ici que des structures neutres. En prenant l'exemple des composés **b3** et **b3-H<sup>+</sup>**, la différence apparaît au niveau de l'angle dièdre 1-2-5-6 (Figure 2) dont la valeur est  $9.1^\circ$  pour le composé neutre et  $22.8^\circ$  pour le composé chargé. Les complexes **b1** à **b3** ont été simplifiés en remplaçant les groupements *tert*iobutyle des complexes synthétisés par des hydrogènes. Les principaux paramètres géométriques des composés optimisés en tenant compte du solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sont rassemblés dans le Tableau 3. La numérotation des atomes est donnée sur la Figure 2. Dans ce Tableau figurent également les paramètres géométriques de la structure RX de **1**.

Tableau 3. Principaux paramètres géométriques des structures optimisées. Entre crochets, les valeurs expérimentales.  $\varphi$  = angle dièdre 1-2-5-6.

| Complexe               | 1 [exp]     | 2    | 3    | 4    |
|------------------------|-------------|------|------|------|
| $\varphi$ ( $^\circ$ ) | 9.5 [49.9]  | 0.1  | 9.1  | 2.2  |
| Pt2-C3 (Å)             | 1.95 [1.97] | 1.95 | 1.95 | 1.94 |
| C3-C4 (Å)              | 1.24 [1.18] | 1.24 | 1.24 | 1.24 |
| C4-C5 (Å)              | 1.44 [1.45] | 1.43 | 1.43 | 1.42 |
| N1-Pt2-C3 ( $^\circ$ ) | 101 [102]   | 102  | 103  | —    |
| Pt2-C3-C4 ( $^\circ$ ) | 178 [177]   | 177  | 179  | —    |
| C3-C4-C5 ( $^\circ$ )  | 178 [178]   | 179  | 178  | —    |
| C4-C5-C6 ( $^\circ$ )  | 121 [121]   | 122  | 121  | —    |

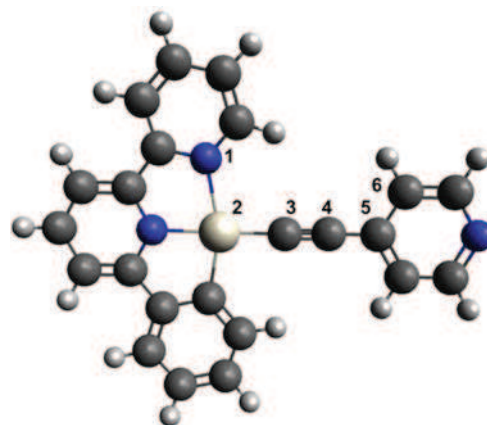


Figure 2. Numérotation de référence, composé **b2**.

Les angles de liaison N1-Pt2-C3, Pt2-C3-C4, C3-C4-C5 et C4-C5-C6 sont pratiquement les mêmes pour tous les composés et sont très proches des valeurs expérimentales du complexe **b2**.

Les distances Pt2-N1 et Pt2-N1' calculées (2.02 Å et 2.18 Å) sont, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales (1.90 Å et 2.12 Å). Egalement, la longueur de la liaison Pt2-C3 calculée (1.95 Å) s'accorde très bien avec la valeur expérimentale (1.97 Å).

Cependant, on peut remarquer que la longueur de la triple liaison C≡C calculée (1.24 Å) est supérieure à sa valeur expérimentale (1.18 Å) ; cela est souvent constaté pour cette liaison lorsqu'on compare des structures RX au résultat d'une optimisation de géométrie. Une différence importante entre les structures modélisées et cristallines se situe au niveau de l'angle dièdre,  $\phi$  (1-2-5-6), avec des valeurs calculées entre 0.1 et 9.5° selon les composés et une valeur de 49.9° expérimentalement.

On peut également remarquer que la barrière de rotation calculée dans l'intervalle de variation de  $\phi$  (9.5 - 49.9 °) en présence de dichlorométhane, est estimée à 0.2 kcal.mol<sup>-1</sup>, donc très faible, ce qui permet d'expliquer la différence observée entre la structure RX et les structures modélisées du complexe isolé ou en présence du solvant. On peut donc attribuer les différences observées à des effets d'empilement dans le cristal. Afin d'obtenir la structure géométrique des composés à l'état triplet, nous avons procédé à l'optimisation de géométrie pour cet état au moyen d'un simple calcul sans contrainte de spin (spin *unrestricted*).

Un résultat important a été obtenu : toutes les molécules de la série **a1-a5** sont planes à l'état triplet (Tableau 4) et ce, quel que soit le milieu et l'halogène X. Cette tendance est également respectée pour les autres composés étudiés (**b1-b4** et **c1-c2**).

De plus, on remarque l'allongement de la longueur de la triple liaison C≡C pour chacun de ces composés entre l'état fondamental et l'état excité triplet (passage de 1.24 Å à 1.26 Å) concomitant à la réduction de la distance Pt-C entre le métal et l'atome de carbone de l'acétylure (1.95 Å à l'état fondamental et 1.90 Å à l'état excité). L'allongement de la longueur de la triple liaison dans l'état triplet trouvera son explication lorsque nous aborderons l'étude de la structure électronique des complexes.

Tableau 4. Paramètres structuraux de l'état triplet pour la série **a1-a5** en fonction du milieu (**Vide**, **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, **CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>**, **CH<sub>3</sub>CN**). Les longueurs de liaison sont en Å et les angles en °.

| X  | C≡C   | C-X   | Pt-C  | Dièdre 8-3-5-9 |
|----|-------|-------|-------|----------------|
| H  | 1.263 | 1.091 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.094 | 1.901 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.094 | 1.901 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.094 | 1.901 | 0.0            |
| F  | 1.263 | 1.344 | 1.896 | 0.1            |
|    | 1.263 | 1.348 | 1.900 | 0.1            |
|    | 1.261 | 1.348 | 1.900 | 0.1            |
|    | 1.263 | 1.348 | 1.900 | 0.1            |
| Cl | 1.263 | 1.741 | 1.900 | 2.1            |
|    | 1.263 | 1.744 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.744 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.744 | 1.900 | 0.0            |
| Br | 1.263 | 1.906 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.909 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.909 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 1.908 | 1.900 | 0.0            |
| I  | 1.263 | 2.097 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 2.099 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 2.099 | 1.900 | 0.0            |
|    | 1.263 | 2.099 | 1.900 | 0.0            |

#### 4. Structure électronique et spectres d'absorption UV-Visible

##### a. Complexes $C^N^N-Pt-C\equiv C-Ph-X$ (**a1-a5**)

Nous nous intéressons à présent à la structure électronique des molécules **a1-a5**. Le diagramme des orbitales moléculaires (OMs) frontières est représenté sur la Figure 3 pour le complexe **a4** (X = Br) à titre d'exemple (le diagramme est analogue pour tous les complexes). Les orbitales les plus hautes occupées (HOMOs) possèdent un caractère métallique important qui sera décrit en détail ultérieurement (Tableau 5). HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère acétylure (C≡C) et terminal L'. Les LUMOs sont principalement localisées sur le ligand L phényl-bipyridine. Ce résultat était attendu en raison du caractère fortement accepteur de ce ligand. L'allongement de la triple liaison C≡C à l'état triplet pour la série de complexes **a1-a5** s'explique du fait que si la HOMO est fortement liante pour cette liaison, la LUMO, qui est occupée dans cet état, ne présente aucun caractère liant pour cette liaison (Figure 3).

L'étude de la composition des OM a été effectuée avec le logiciel AOMIX. Dans le Tableau 5, nous donnons le poids des orbitales métalliques *d* du platine dans les orbitales frontières susceptibles d'être impliquées dans des transitions électroniques de basse énergie.

Tableau 5. Poids des orbitales 5d du platine dans les orbitales frontières. X = F, Cl, Br, I.

| X  | OM     | H-5 | H-4 | H-3 | H-2 | H-1 | H  | L | L+1 | L+2 |
|----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|----|---|-----|-----|
| F  | % OA d | <1  | 4   | 71  | 30  | 26  | 16 | 2 | <1  | 1   |
| Cl |        | 32  | 4   | 71  | 25  | 30  | 16 | 2 | <1  | 1   |
| Br |        | 24  | 5   | 70  | 31  | 28  | 15 | 2 | <1  | 1   |
| I  |        | 18  | 5   | 70  | 27  | 29  | 15 | 2 | <1  | 1   |

On constate le poids important des orbitales d du métal dans certaines OM occupées pouvant conduire à des transitions de type MLCT. Nous notons, par contre, que le métal ne contribue pas aux plus basses OM vacantes (LUMO à LUMO+2).

Dans le Tableau 6, nous pouvons remarquer l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant. Cela est principalement dû à la déstabilisation de l'orbitale vacante. HOMO et LUMO étant les orbitales mises en jeu pour la transition de plus grande longueur d'onde pour chacun des composés, on s'attend à une diminution de cette longueur d'onde en présence d'un solvant.

Tableau 6. Énergies des OM en fonction du solvant (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN).

| X  | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Ecart HOMO-LUMO (eV) |
|----|-----------|-----------|----------------------|
| H  | -5.37     | -2.64     | 2.73                 |
|    | -5.46     | -2.39     | 3.07                 |
|    | -5.49     | -2.39     | 3.10                 |
| F  | -5.40     | -2.65     | 2.75                 |
|    | -5.46     | -2.40     | 3.06                 |
|    | -5.49     | -2.39     | 3.10                 |
| Cl | -5.44     | -2.66     | 2.78                 |
|    | -5.50     | -2.41     | 3.09                 |
|    | -5.52     | -2.41     | 3.11                 |
| Br | -5.45     | -2.66     | 2.79                 |
|    | -5.47     | -2.41     | 3.06                 |
|    | -5.53     | -2.41     | 3.12                 |
| I  | -5.45     | -2.67     | 2.78                 |
|    | -5.47     | -2.41     | 3.06                 |
|    | -5.53     | -2.41     | 3.12                 |

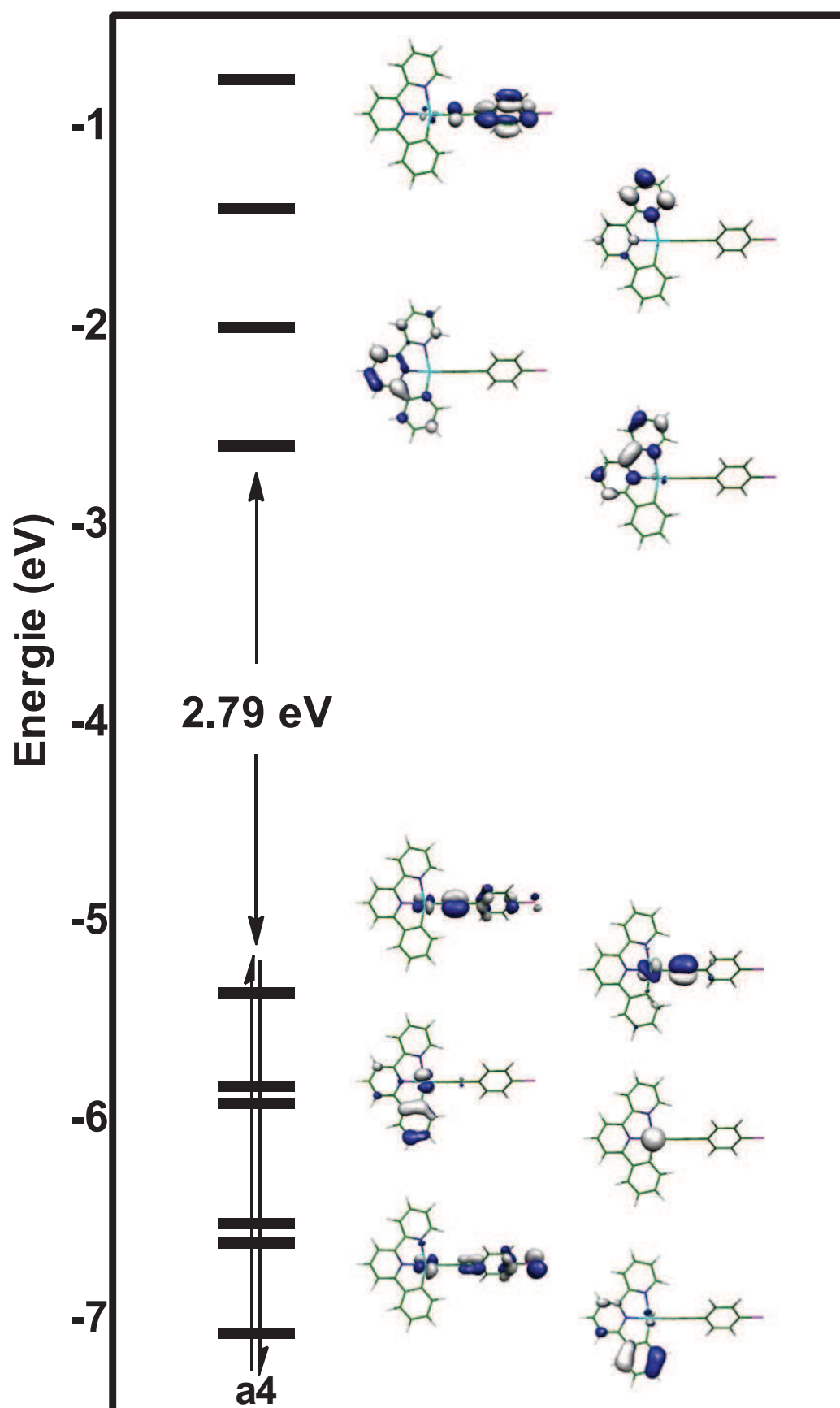


Figure 3. Diagramme des orbitales frontières pour le complexe **a4** (X = Br).

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées des complexes étudiés, pour en déduire leurs spectres électroniques. La Figure 4 représente les différents spectres d'absorption simulés pour les complexes de la série **a1-a5** ; ces derniers comportent trois bandes principales. Une première à environ 500 nm, une seconde plus intense à 350 nm et la troisième encore plus intense autour de 300 nm.

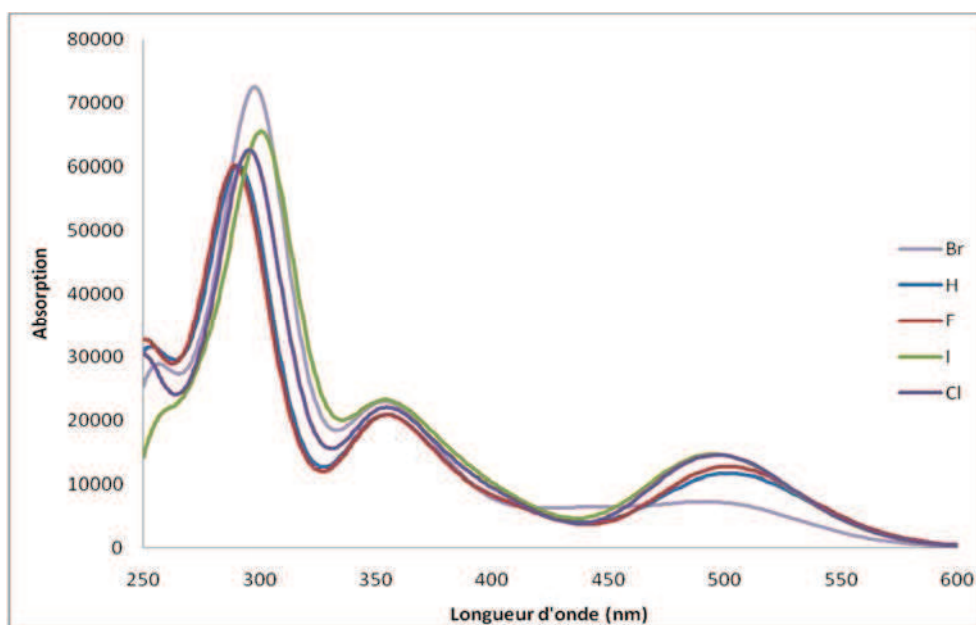


Figure 4. Spectres d'absorption théoriques en fonction du substituant X.

Pour chacun des composés, la bande de plus grande longueur d'onde correspond à une transition de la HOMO (possédant à la fois un caractère métallique et ligand L' important) vers la LUMO (localisée sur la bipyridine du ligand L). Dans le Tableau 7 nous donnons la nature des transitions électroniques mises en jeu dans le cas du complexe **a3**.

La même méthode de calcul est utilisée afin d'étudier la structure électronique et d'indexer les bandes d'absorption des composés de la famille **b1-b4**. Nous nous intéresserons en particulier à l'influence du caractère plus ou moins accepteur du ligand L' de ces complexes.

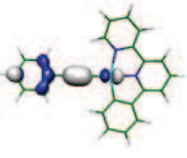
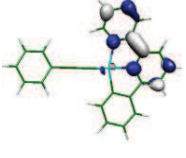
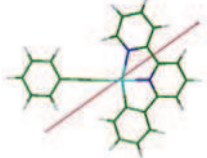
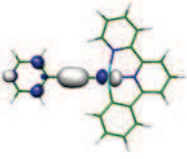
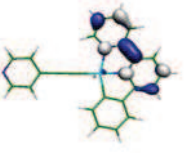
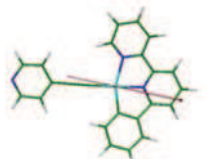
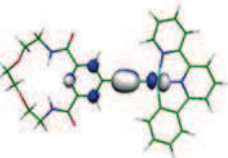
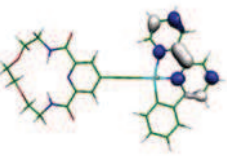
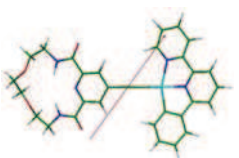
Tableau 7. Transitions électroniques pour le complexe **a3** (X = Cl).

| $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | 298                             | 354                             | 493                                                             |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| f (force d'oscillateur)     | 0.61                            | 0.12                            | 0.09                                                            |
| Transitions (poids)         | H-4→L+1<br>(85 %)               | H-4→L<br>(79 %)                 | H→L<br>(98 %)                                                   |
| Nature des excitations      | ILCT<br>$\pi \rightarrow \pi^*$ | ILCT<br>$\pi \rightarrow \pi^*$ | MLCT, L'LCT<br>$d \rightarrow \pi^*$<br>$\pi \rightarrow \pi^*$ |

b. Complexes  $C^N^N\text{-Pt-C}\equiv\text{C-Py}$  (**b1-b4**)

Dans le Tableau 8 sont représentés les OMs frontières (HOMO et LUMO, avec leurs énergies respectives), l'écart entre la HOMO et la LUMO, ainsi que le vecteur moment dipolaire avec sa valeur et son orientation, pour les complexes **b1** à **b3**.

Tableau 8. Propriétés calculées pour les complexes **b1-b3**.

| Propriété<br>Complexe | HOMO<br>(eV)                                                                                 | LUMO<br>(eV)                                                                                 | Ecart<br>HOMO-<br>LUMO (eV) | Moment<br>dipolaire<br>(D)                                                                    |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>b1</b>             | <br>-5.47 | <br>-2.66 | 2.81                        | <br>13.7 |
| <b>b2</b>             | <br>-5.85 | <br>-2.72 | 3.13                        | <br>17.7 |
| <b>b3</b>             | <br>-6.05 | <br>-2.75 | 3.30                        | <br>10.5 |

Les HOMOs et LUMOs de ces complexes sont similaires. Les HOMOs présentent un certain caractère métallique (orbitale  $d_{yz}$ ), respectivement de 15 %, 22 % et 23 % pour les composés **b1-b3**, et se développent également sur le fragment  $\pi$  ( $C\equiv C-Ph$ ) avec les valeurs respectives de 77 %, 69 % et 66 %. Les LUMOs de ces composés sont également localisées de manière similaire indépendamment du composé, à savoir, sur la bipyridine du ligand L. C'est pourquoi, la transition la plus basse énergétiquement, qui peut être attribuée à un transfert de la HOMO vers la LUMO, sont donc un mélange L'LCT et MLCT. Comme attendu, on remarque également que lorsque le ligand L' est moins donneur d'électron (**b2** et **b3**, par rapport à **b1**) la HOMO est stabilisée énergétiquement. Elle est donc stabilisée de 0.4 eV et de 0.6 eV, respectivement pour les composés **b2** et **b3** par rapport au composé **b1**, alors que le niveau énergétique de la LUMO ne varie pas. Ceci entraîne donc une augmentation de l'écart HOMO-LUMO pour ces composés.

Les calculs TD-DFT sur ces composés dans leurs géométries optimisées, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption (Annexe A1). En effet, les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 483, 444, 438 nm, correspondent aux bandes observées expérimentalement à 455, 430 et 410 nm pour les complexes **b1**, **b2** et **b3** respectivement. La transition de plus grande longueur d'onde, identique pour tous les composés, est une transition de la HOMO vers la LUMO. Le déplacement vers les grandes énergies de cette bande d'absorption s'explique par l'accroissement du caractère accepteur du ligand L' dans les différents complexes **b1**, **b2** et **b3**. Les spectres d'absorption et d'émission expérimentaux du composé **b2** en solution dans l'acétonitrile sont présentés sur la Figure 5. Plusieurs bandes sont présentes entre 290 et 460 nm.

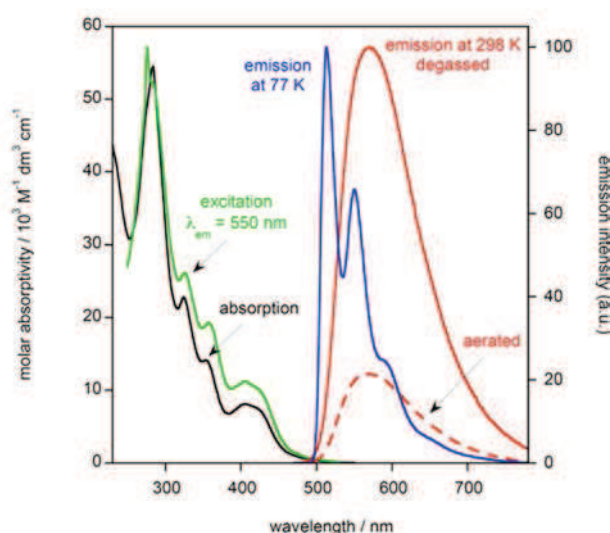


Figure 5. Spectres d'absorption, d'excitation et émission de **b2**.

En accord avec des publications antérieures,<sup>2a,7</sup> nous pouvons dire que la bande de haute énergie, pour le complexe **b2**, correspond à un transfert de charges intra-ligand (ILCT et IL'CT). En revanche, la bande étalée entre 390 et 460 nm est indexée comme étant une transition de type métal vers ligand (MLCT) et interligand (L'LCT). L'effet accepteur de la pyridine sur le ligand acétylure n'apporte pas/peu de décalage vers le bleu par rapport à **b1**. A l'inverse, cet effet est présent pour le composé **b3** avec l'existence des deux groupes *amido* du macrocycle et/ou la présence de liaisons hydrogène entre l'azote de la pyridine et le groupement N-H de l'amide. Pour obtenir le composé **b2-H<sup>+</sup>** expérimentalement, le composé **b2** est protoné par ajout de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (7 équivalents). Le résultat, suivi par spectroscopie d'absorption, montre un déplacement de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde vers le bleu avec un maximum entre 350 et 400 nm et un doublement de l'intensité de la bande à 400 nm (Figure 6a). Ce résultat est cohérent avec l'apparition d'une entité pyridinium plus électroattractive qu'une entité pyridile, qui entraînerait une stabilisation des dernières orbitales occupées et accentuerait l'écart HOMO-LUMO, la LUMO restant située sur le fragment phenyl-bipyridine. Les calculs TD-DFT montrent que cette approche est trop simplifiée. Le composé **b3-H<sup>+</sup>** n'a pas pu être obtenu par voie expérimentale.

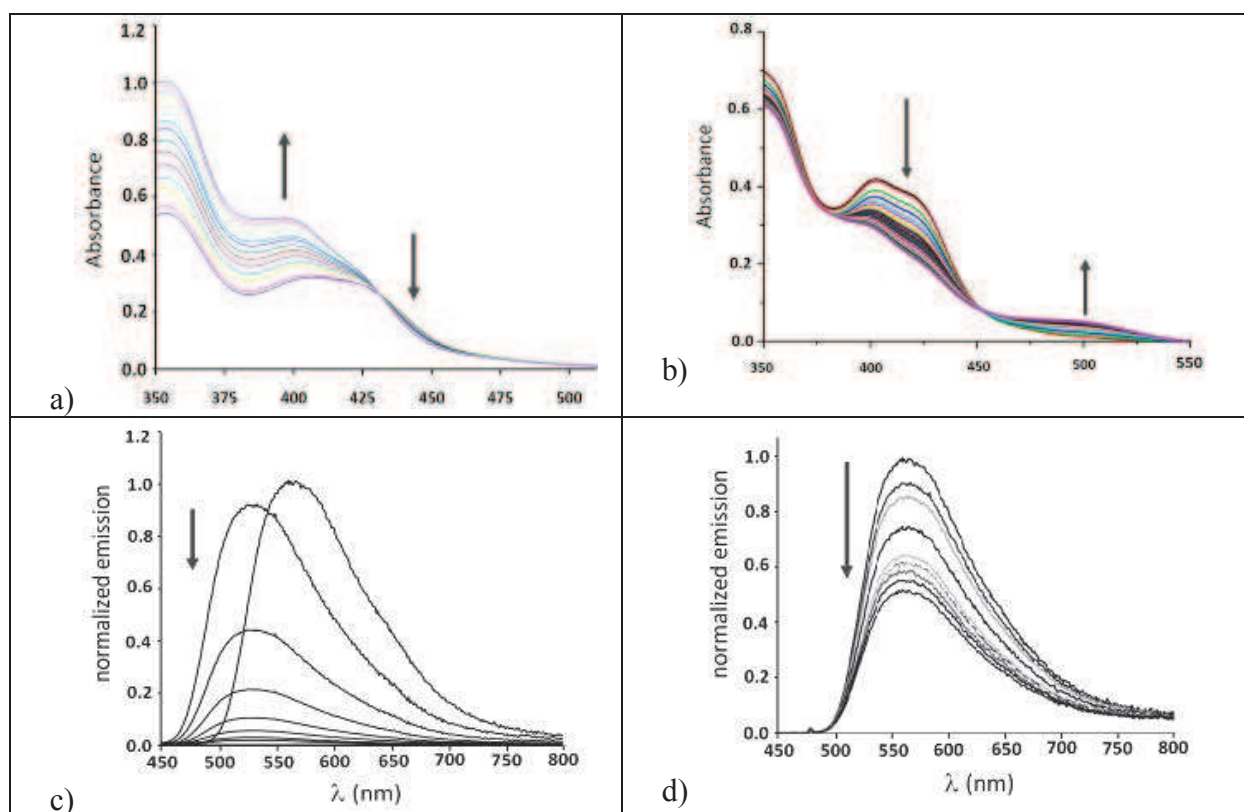
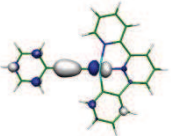
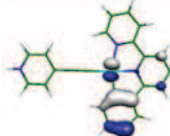
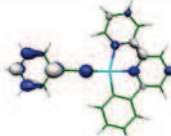
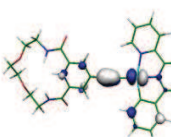
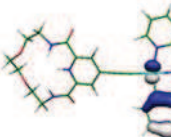
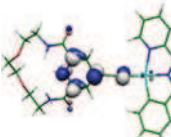
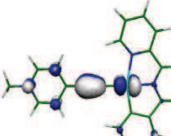
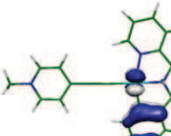
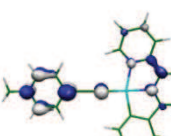


Figure 6. Evolution des spectres d'absorption (a) et de luminescence (c) du composé **b2** ( $5.5 \times 10^{-5}$  M) après addition (jusqu'à 7 équivalents) de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. Evolution des spectres d'absorption (b) et de luminescence (d) du composé **b3** ( $5.7 \times 10^{-5}$  M) après addition (jusqu'à 3 équivalents) de Pb<sup>2+</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Nous considérons maintenant les composés chargés : **b2-H<sup>+</sup>**, **b3-H<sup>+</sup>**, **b4**. Des calculs DFT et TD-DFT ont été effectués sur ces complexes pour établir leurs structures électroniques et comprendre leurs propriétés photo-physiques. Nous nous sommes une nouvelle fois intéressés aux spectroscopies d'absorption et d'émission et avons comparé les résultats des modèles **b2-H<sup>+</sup>** et **b4** aux données expérimentales disponibles. Les géométries optimisées des espèces cationiques sont similaires à celles des composés neutres à l'exception de l'angle dièdre pour **b3-H<sup>+</sup>** (22.8 °) comparé à **b3** (9.1 °). Les orbitales frontières des composés ioniques sont radicalement différentes de celles des espèces neutres (Tableau 9).

Tableau 9. Propriétés calculées pour les complexes ioniques.

| Complexe                | HOMO-1<br>(eV)                                                                               | HOMO<br>(eV)                                                                                 | LUMO<br>(eV)                                                                                  | Ecart H-L<br>(eV) |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>b2-H<sup>+</sup></b> | <br>-6.64   | <br>-6.31   | <br>-3.13   | 3.18              |
| <b>b3-H<sup>+</sup></b> | <br>-6.71 | <br>-6.33 | <br>-3.43 | 2.90              |
| <b>b4</b>               | <br>-6.57 | <br>-6.28 | <br>-3.13 | 3.15              |

Les HOMOs des complexes cationiques sont localisées sur le fragment phényle du métallacycle avec une contribution du métal de 22 %, 21 % et 24 % pour **b2-H<sup>+</sup>**, **b3-H<sup>+</sup>** et **b4**, respectivement.

Le ligand acétylure dans ces composés ne figure pas dans la HOMO. En revanche, les LUMOs des espèces ioniques sont partiellement localisées sur le ligand acétylure avec une contribution non négligeable du ligand bipyridine pour les composés **b2-H<sup>+</sup>** (39 %) et **b4** (40 %).

La protonation ou la méthylation des complexes **b2** et **b3** conduit à une modification de la nature des OMs frontières. Le passage de **b2** à **b2-H<sup>+</sup>** montre que les énergies des OMs frontières diminuent, en gardant un écart HOMO-LUMO quasi constant malgré l'implication d'OM avec des caractères radicalement différents. Les LUMOs des espèces ioniques sont également différentes de celles des composés neutres. La différence la plus importante concerne la LUMO et la LUMO+1 de **b2-H<sup>+</sup>** qui correspondent aux LUMO+3 et LUMO+4 du composé **b2** (Annexes B, diagrammes orbitaux des différents composés). La cause de ce changement est la contribution importante de l'acétylure dans les LUMOs des espèces protonées. La bande de basse énergie est attribuée pour le composé **b2-H<sup>+</sup>** à un transfert de charges de la HOMO-1 vers la LUMO (Annexes A2). Ainsi on retrouve une transition mettant en jeu un poids important (dans la HOMO-1) du métal vers le ligand L' (ML'CT),  $[d\pi\text{Pt} - \pi^*\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}]$  et une transition inter-ligand (LL'CT)  $[\pi\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N} \rightarrow \pi^*\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}]$ . Les bandes de plus haute énergie sont attribuées à des transitions ILCT (intra-ligand L) et MLCT.

La même tendance apparaît pour le composé **b4**. Il est intéressant de souligner que la différence d'énergie entre la HOMO-1 et la LUMO dans le composé **b2-H<sup>+</sup>** est plus grande (+ 0.38 eV) que celle entre la HOMO et la LUMO du composé **b2**. On remarque d'un point de vue théorique le déplacement hypsochrome des bandes d'absorption entre les composés **b2** et **b2-H<sup>+</sup>** (comme observé), mais aussi l'augmentation des forces d'oscillateur pour ces excitations entre les deux composés. Ce dernier point explique l'accroissement de l'intensité des bandes observées. La nature des HOMOs pour le composé **b3-H<sup>+</sup>** est comparable à celle du composé **b2-H<sup>+</sup>**. A l'inverse, la contribution du platine, du groupement aryle et du fragment bipyridine dans les LUMOs diffère entre ces deux composés (Tableau 10).

Pour le composé **b3**, la LUMO et la LUMO+2 sont presque exclusivement localisées sur le groupement  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}$ , et les LUMO+1 et LUMO+3 sont également presque uniquement localisées sur le fragment phényl-bipyridine, alors que la distribution est plus délocalisée dans les composés **b2-H<sup>+</sup>** et **b4**. La bande de plus basse énergie pour le composé **b3-H<sup>+</sup>** peut être attribuée à la combinaison de deux transitions : une  $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}$  (61 %) et une  $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$  (22 %), portant la contribution moyenne du platine et du fragment acétylure à 78 %, ce qui donne lieu à un état excité issu d'une excitation composite ML'CT et L'L'CT (Annexes A4).

Tableau 10. Composition (%) des LUMOs des composés ioniques.

|                 | <b>b2-H<sup>+</sup></b>                       | <b>b4</b>                                     | <b>b3-H<sup>+</sup></b>                       |
|-----------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                 | Pt ; C≡C-Ar ; C <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N | Pt ; C≡C-Ar ; C <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N | Pt ; C≡C-Ar ; C <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N |
| <b>LUMO + 3</b> | 0 ; 100 ; 0                                   | 0 ; 100 ; 0                                   | 2 ; 2 ; 96                                    |
| <b>LUMO + 2</b> | 2 ; 5 ; 93                                    | 2 ; 5 ; 93                                    | 0 ; 100 ; 0                                   |
| <b>LUMO + 1</b> | 4 ; 36 ; 60                                   | 4 ; 36 ; 60                                   | 4 ; 13 ; 83                                   |
| <b>LUMO</b>     | 5 ; 56 ; 39                                   | 5 ; 54 ; 41                                   | 4 ; 84 ; 12                                   |

Energétiquement, cette bande d'absorption est décalée de 0.2 eV par rapport à la transition de la bande pour le complexe **b2-H<sup>+</sup>**. Cette diminution s'explique par la stabilisation de la LUMO dans **b3-H<sup>+</sup>** (-0.3 eV) alors que l'énergie de la HOMO-1 reste quasi identique pour les deux composés (-6.713 et -6.642 eV pour les composés **b2-H<sup>+</sup>** et **b3-H<sup>+</sup>** respectivement). Une explication à ce phénomène serait la présence des groupements carbonyles dans le macrocycle. En effet, ils renforcent le caractère accepteur du ligand.

*c. Complexes C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N-Pt-C≡C-Ph-HCC-CN<sub>2</sub> (c1-c2)*

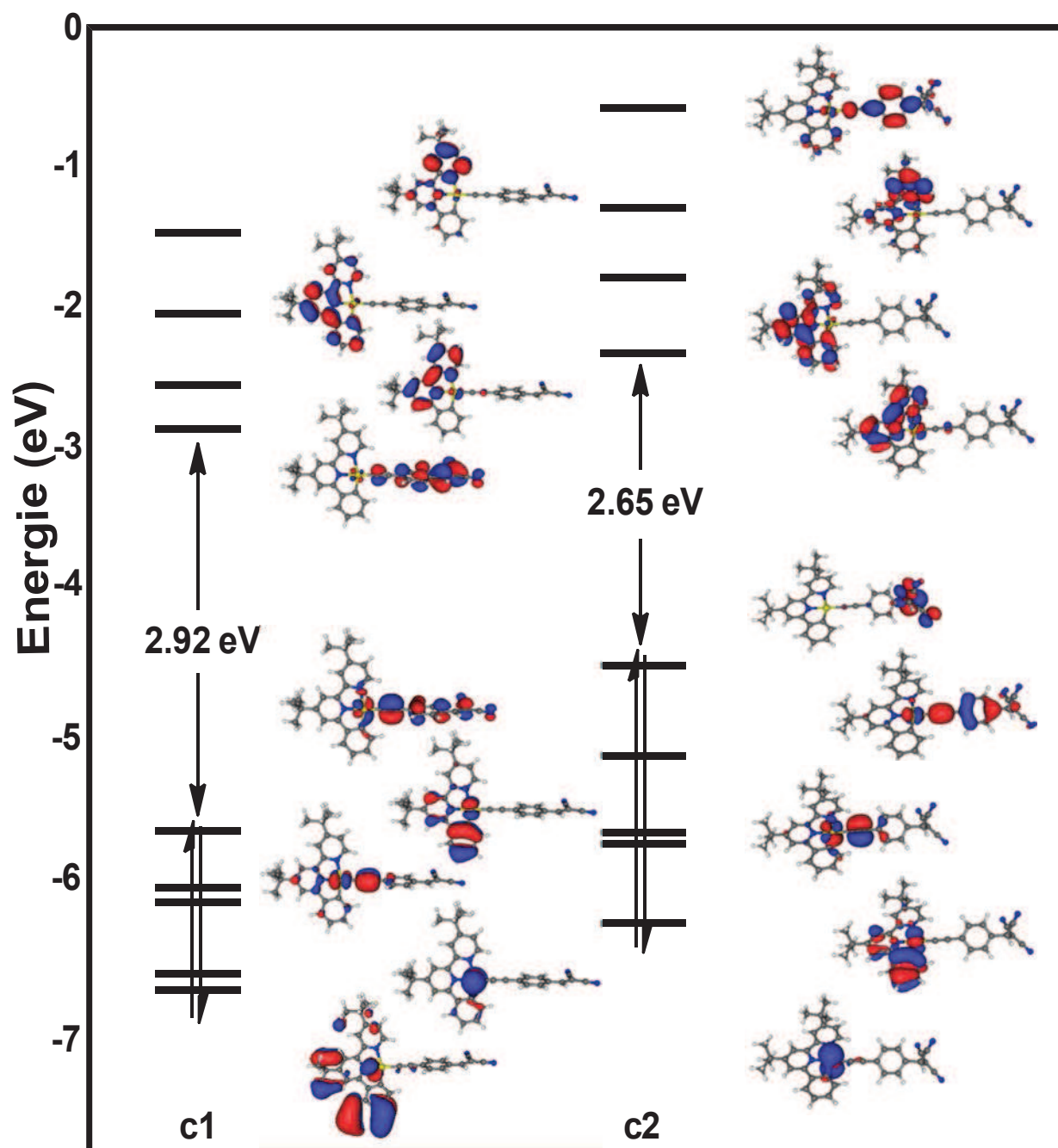
Nous nous intéressons à présent aux complexes **c1** et **c2** dont les groupements terminaux sont des dicyanovynyles. Leurs diagrammes d'OM frontières sont représentés sur la Figure 7.

Les orbitales les plus hautes occupées de l'espèce **c1** sont le résultat de combinaisons de l'orbitale  $d_{yz}$  du platine (15 % dans la HOMO, 29 % HOMO-1), des orbitales du fragment L' (80 % dans la HOMO, 52 % dans la HOMO-2) et du groupement L (5 % dans la HOMO, 70 % dans la HOMO-1, 13 % dans la HOMO-2). La contribution des fragments  $5d$  du métal et du ligand L'est donnée dans le Tableau 11.

Un point important à souligner est que la LUMO du complexe **c1** est principalement localisée sur le ligand acétylure. Ceci est en accord avec une forte stabilisation de la LUMO à cause de la présence du groupement électroattracteur dicyanovinyle. Les autres OMs vacantes de basse énergie sont principalement localisées sur le ligand L phényl-bipyridine.

Tableau 11. Pourcentages en métal (5d) et L' dans les HOMOs.

| Composé\MO | HOMO-4 | HOMO-3 | HOMO-2 | HOMO-1 | HOMO  |
|------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| <b>c1</b>  | 7/2    | 68/2   | 35/52  | 29/0   | 15/80 |
| <b>c2</b>  | 77/2   | 32/0   | 27/69  | 15/75  | 0/77  |

Figure 7. Diagrammes orbitaux des composés **c1** et **c2**.

La HOMO de l'espèce **c2** est complètement localisée sur le fragment anionique (H(CN)C-C(CN)<sub>2</sub>) de l'acétylure, résultat de l'addition de CN<sup>-</sup>, ce qui en fait la plus forte partie donneuse d'électron de la molécule. On peut également souligner que la HOMO du composé **c2** est d'environ 1 eV plus haute énergétiquement que la HOMO du composé **c1**. Les autres OM occupées du composé **c2** de la Figure 7 sont le résultat des combinaisons vues précédemment sur le composé **c1**. On peut également noter la présence d'une orbitale approximativement pure  $d_{z^2}$ , commune aux deux espèces (HOMO-3 pour **c1** et HOMO-4 pour **c2**).

Pour le composé **c2**, les orbitales vacantes de plus basses énergies sont principalement localisées sur le fragment C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N. On peut donc en déduire qu'après l'addition du cyanure, la modification de l'acétylure rend le ligand L' moins attracteur.<sup>18</sup> Le groupement C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N devient alors la partie la plus acceptrice d'électrons de la molécule. Cela se voit clairement sur le Tableau 12 où sont indiquées les compositions des LUMOs des composés **c1** et **c2**.

Tableau 12. Contribution du métal, L' et L dans les LUMOs des espèces **c1** et **c2**.

| Composé   | Fragment | 5d Pt | L' | C <sup>^</sup> N <sup>^</sup> N |
|-----------|----------|-------|----|---------------------------------|
| <b>c1</b> |          | 1     | 96 | 3                               |
| <b>c2</b> |          | 2     | 1  | 97                              |

Par la suite, des calculs TD-DFT ont été effectués sur les géométries optimisées à l'état fondamental dans le but d'obtenir les énergies d'excitation verticales, ainsi que les forces d'oscillateurs qui leur sont associées (Tableau 13). Les spectres UV-visible simulés sont comparés aux spectres expérimentaux sur la Figure 8.

L'addition nucléophile du cyanure en position  $\alpha$  du fragment dicyanovinyle conduit à l'espèce anionique **c2** (Schéma 4). Cette addition ne réduit pas uniquement la conjugaison de la molécule, mais, elle confère également au groupement acétylure auxiliaire un caractère moins électrodéficient. Le suivi de la réaction est réalisé par spectroscopie UV-visible ainsi que par l'étude de ses propriétés émissives en fonction de la concentration de l'anion. Premièrement, l'addition de cyanure entraîne sur le complexe **c1** des changements significatifs, tant en absorption qu'en émission (Figure 8, gauche). La bande d'absorption ML'CT de basse énergie ainsi que celle basée sur le ligand décroissent avec l'addition de cyanure. Deux nouvelles bandes larges apparaissent à 420 et 452 nm et sont indexées pour le complexe **c2**, respectivement à des transferts de charges  $[d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*({}^t\text{Bu}_2\text{-C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  (MLCT) et  $[\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*({}^t\text{Bu}_2\text{-C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  (L'LCT). De manière concomitante, il y a l'apparition d'une bande d'émission centrée à 590 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 413$  nm) en réponse à l'addition de CN<sup>-</sup> à température ambiante (Figure 8, droite). Cette émission, avec un temps de vie de 500 ns, est probablement due à une MLCT liée au système acétylure. Pour examiner la sensibilité du composé **c1** vis-à-vis du cyanure, sa limite de détection est évaluée. Dans le but de confirmer la formation du composé **c2**, une étude RMN a été effectuée.

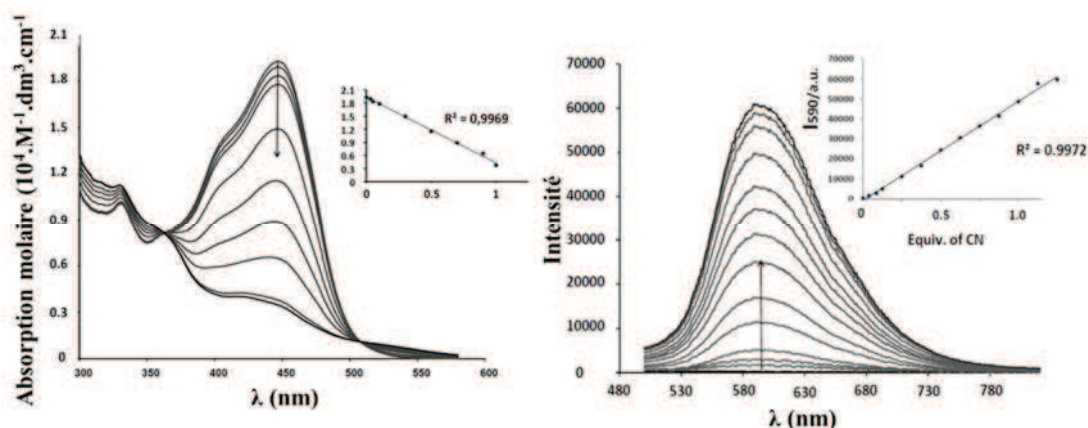


Figure 8. Evolution du spectre UV-visible en fonction de la concentration en  $\text{CN}^-$  (de 0 à  $10^{-6}$  M).

Les spectres simulés des composés **c1** et **c2** sont représentés sur la Figure 9. On peut remarquer le bon accord entre les spectres observés et les spectres simulés ce qui permet d'indexer de manière précise et détaillée les bandes observées.

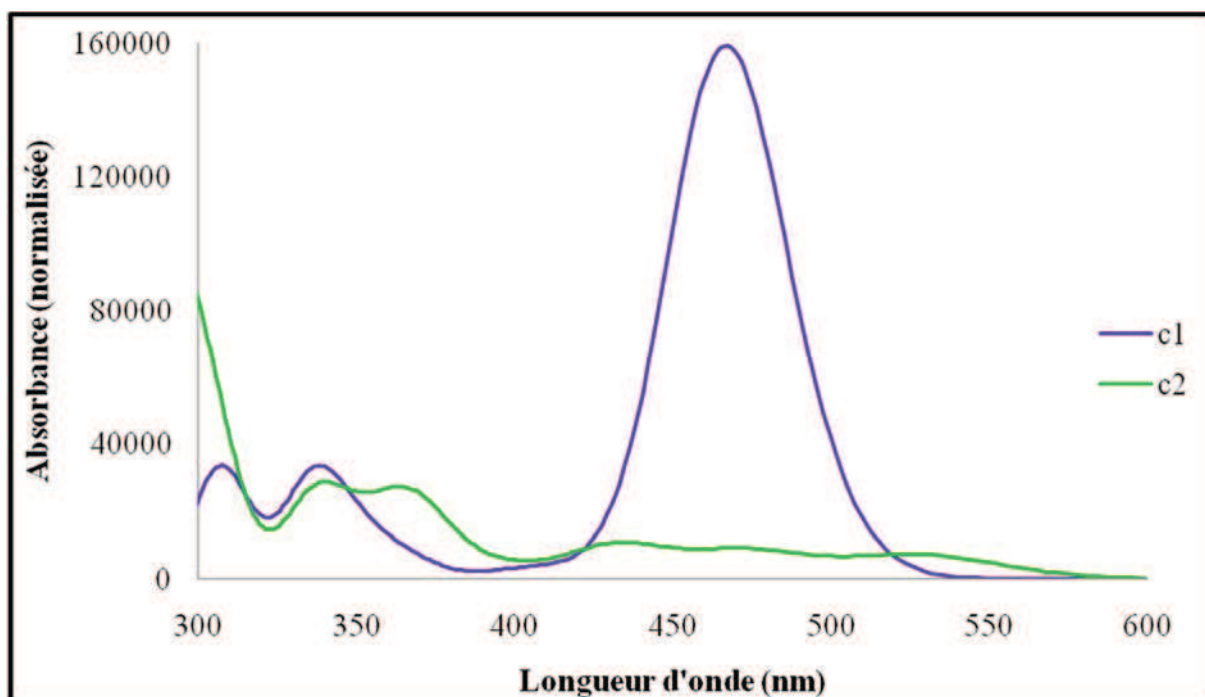


Figure 9. Spectres simulés des composés **c1** et **c2**.

Le spectre simulé du composé **c1** montre une bande intense à 467 nm et une plus faible à 336 nm, pouvant correspondre aux bandes observées à 450 et 330 nm respectivement. De plus, un très faible épaulement est présent à 408 nm correspondant à celui observé à 400 nm. La bande de plus basse énergie du composé **c1** à 467 nm correspond à une transition de HOMO vers la LUMO avec un transfert de charges de type  $\text{L}'\text{L}'\text{CT}/\text{ML}'\text{CT}$ . L'épaulement à

408 nm correspond à un transfert de charge de type MLCT/L'LCT et ne contribue que très peu au spectre d'absorption en raison de sa force d'oscillateur très faible ( $f = 0.025$ ). La seconde transition significative ( $f = 0.25$ ), à 336 nm, est un transfert de charge mixte LLCT/MLCT avec une transition à partir de la HOMO-4 qui possède une faible contribution métallique. Pour le complexe **c2**, les calculs révèlent une superposition de différents types de transitions (inter-ligand, intra-ligand, métal-ligand) dans le spectre UV-visible. Les bandes de basses énergies apparaissent respectivement à 529, 475 et 431 nm donnant une bande d'absorption large avec son maximum ( $\lambda_{\max}$ ) à environ 440 nm.

Tableau 13. Energies d'excitation, longueur d'onde d'absorption et forces d'oscillateur ainsi que la composition des excitations issues du calcul TD-DFT.

| Complexe  | Energie (eV)<br>$\lambda$ (nm)<br>( $f^*$ ) | $\lambda_{\max}$ (nm)<br>[Exp] | Transitions (Poids %)           |
|-----------|---------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| <b>c1</b> | 2.66<br>467 (1.3679)                        | 467 [450]                      | H-0->L+0 (84 %)                 |
|           | 3.04<br>408 (0.0250)                        | [400]                          | H-3->L+0 (56 %) H-2->L+1 (38 %) |
|           | 3.69<br>336 (0.2540)                        | 336 [330]                      | H-4->L+1 (85 %) H-2->L+2 (9 %)  |
|           |                                             |                                | H-0->L+0 (89 %) H-1->L+0 (10 %) |
| <b>c2</b> | 2.34<br>529 (0.0647)                        |                                |                                 |
|           | 2.61<br>475 (0.0719)                        | 440 [452]<br>[420]             | H-1->L+0 (86 %) H-0->L+0 (11 %) |
|           | 2.88<br>431 (0.0707)                        |                                | H-0->L+1 (68 %) H-3->L+0 (25 %) |
|           | 3.34<br>371 (0.1266)                        |                                | H-2->L+1 (80 %) H-3->L+1 (11 %) |
|           | 3.41<br>364 (0.0904)                        | 349 [330]                      | H-3->L+1 (85 %) H-2->L+1 (10 %) |
|           | 3.67<br>338 (0.2015)                        |                                | H-5->L+0 (87 %) H-4->L+1 (6 %)  |

\*  $f$  = force d'oscillateur

Ces excitations ne donnent pas lieu à une bande intense en absorption à cause de leurs faibles forces d'oscillateur. Ceci est en accord avec la décoloration observée après addition de cyanure (Figure 8, gauche). Les excitations calculées à 475 et 431 nm (correspondant aux bandes observées à 450 et 420 nm) impliquent les transitions de la HOMO et la HOMO-1 vers la LUMO et LUMO+1 et correspondent à la fois à des transferts de charges [ $\pi(\text{C}\equiv\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})$ ] (L'LCT) et [ $d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})$ ] (MLCT) alors que la transition de plus basse énergie (529 nm) correspond à une transition L'LCT sans contribution métallique. Une autre

bande de plus haute énergie, à 349 nm (330 expérimentalement), implique également plusieurs excitations (MLCT/LLCT et L'LCT) et se montre plus intense comme observé expérimentalement.

En conséquence, nos calculs permettent de mettre en évidence que les différences observées entre les spectres des composés **c1** et **c2** correspondent à un changement de transferts de charge. Ces transferts de charge sont de type L'L'CT/ML'CT pour l'espèce **c1** et de type L'LCT/MLCT (L = ligand C<sup>N</sup>N) pour le complexe **c2**.

## 5. Phosphorescence

### a. Modulation de la couleur de phosphorescence

Nous nous intéressons maintenant à l'effet du solvant sur les longueurs d'onde d'émission des complexes étudiés (solvatochromisme). Les résultats pour la série **a1-a5** sont présentés dans le Tableau 14. Les valeurs obtenues proviennent de la différence d'énergie entre les structures optimisées de l'état fondamental singulet et de l'état triplet, l'énergie de cet état excité étant évaluée au moyen d'un simple calcul *unrestricted*.

Tableau 14. Longueurs d'onde d'émission en fonction du solvant (**Gaz**, **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, **CH<sub>3</sub>CN**).

| Milieu                              | X =                 | H          | F          | Cl         | Br         | I          |
|-------------------------------------|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Gaz</b>                          | $\lambda_{em}$ (nm) | <b>665</b> | <b>661</b> | <b>652</b> | <b>649</b> | <b>647</b> |
| <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> |                     | <b>593</b> | <b>594</b> | <b>584</b> | <b>585</b> | <b>583</b> |
| <b>CH<sub>3</sub>CN</b>             |                     | <b>578</b> | <b>583</b> | <b>575</b> | <b>573</b> | <b>572</b> |

La nature du solvant modifie de manière significative la longueur d'onde d'émission. En effet, on constate que la longueur d'onde d'émission diminue avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant.

De plus on remarque que la nature de l'atome X a un faible impact sur la longueur d'onde d'émission, cette dernière diminuant très faiblement lorsqu'on descend dans le groupe des halogènes.

Les longueurs d'onde d'émission des complexes **b1-b4** ont également été calculées en méthode TD-DFT, donnant un résultat plus proche des valeurs observées qu'en procédant à la simple différence d'énergie entre l'état fondamental singulet et l'état triplet relaxé calculé en méthode sans contrainte de spin (*unrestricted*).

On note, au plan expérimental, que l'émission de l'espèce **b3** chute en intensité avec l'addition de Pb<sup>2+</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mais sans changement de longueur d'onde (Figure 6d). Ces

changements pour le composé **b3** après ajout de  $\text{Pb}^{2+}$ , à la fois en absorption et émission, pourraient s'expliquer par la stabilisation à basse énergie d'une transition ML'CT ( $\text{dPt} \rightarrow \pi^*\text{C}\equiv\text{C}$ ) qui est non émissive et rentre en compétition avec la transition mixte MLCT/L'LCT. La différence de comportement entre les espèces **b2-H<sup>+</sup>** et **b3-Pb<sup>2+</sup>** observée expérimentalement, pourrait se rationaliser par l'effet très électroattracteur du macrocycle pyridine, où les deux fragments amido sont impliqués dans la complexation du plomb renforçant une nouvelle fois le caractère électroattracteur. Nous envisageons de procéder à l'étude théorique de ce phénomène.

L'émission du composé **b3**, à température ambiante, montre une bande avec un maximum à 566 nm et un rendement quantique de l'ordre de 6 %. En accord avec des études précédentes,<sup>5a,7</sup> cette émission est indexée comme une transition de transfert de charge du métal vers le ligand L, et entre les ligands L et L'. La longueur d'onde observée est de 566 nm, qui, comparée au composé **b1**, est légèrement plus basse. Ce résultat est en accord avec le caractère moins donneur de ce composé, comparé à **b1**, ce qui explique une longueur d'onde d'émission plus courte.

Le passage du composé **b2** au composé **b2-H<sup>+</sup>** implique également un déplacement hypsochrome de la longueur d'onde d'émission, passant de 570 à 525 nm pour **b2** et **b2-H<sup>+</sup>**, respectivement (Figure 6c). De manière similaire, le composé **b4** présente une émission à 549 nm ce qui est légèrement décalé vers le bleu par rapport au composé **b2** et moins que le composé **b2-H<sup>+</sup>** (ceci s'explique par la substitution de H par Me).

Enfin, à la fois le rendement quantique et l'intensité de l'émission des espèces **b2-H<sup>+</sup>** et **b4** sont inférieurs à ceux de l'espèce **b2**.<sup>19</sup>

Cette baisse d'intensité pour les composés **b2-H<sup>+</sup>** et **b4** s'explique par l'absence de transition d-d centrée sur le métal. En effet, les transitions d-d sont connues pour induire une désactivation non radiative rapide si elles sont thermiquement accessibles, comme dans le cas de complexes avec des ligands à champ faible. Cependant, les composés présentés possèdent un acétylure ainsi que des ligands cyclométallés, considérés comme des ligands à champ fort, autour de la sphère du platine ce qui pousse les états d-d plus haut énergétiquement. Une autre explication est que la protonation de l'éthynylepyridine conduit à la stabilisation d'orbitales  $\pi^*$  localisées sur le groupement auxiliaire alkynyle, ce qui fournit un chemin efficace de désactivation des transitions possibles (MLCT/L'LCT et une non radiative ML'CT).

Les complexes **b1-b4** ont été optimisés dans leurs états excités triplets. Structuralement il n'y a pas de changement significatif. Connaissant les énergies de ces états triplets optimisés, les longueurs d'onde de phosphorescence ont été calculées par simple différence d'énergie avec l'état fondamental (Tableau 15).

Tableau 15. Longueurs d'onde de phosphorescence expérimentales et calculées des composés **b1**, **b2**, **b2-H<sup>+</sup>**, **b3** et **b4**.

| Complexes<br>$\lambda_{em}$ (nm) | <b>b1</b> | <b>b2</b> | <b>b2-H<sup>+</sup></b> | <b>b3</b> | <b>b4</b> |
|----------------------------------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|
| Expérimentale                    | 588       | 570       | 525                     | 566       | 549       |
| calculée                         | 578       | 564       | 543                     | 559       | 551       |

Les longueurs d'onde d'émission calculées sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales (moins de 4 % d'erreur). Les LUMOs des composés neutres sont principalement localisées sur le ligand L (*c. a.* 90 %), alors que les composés chargés possèdent un caractère L' plus important (56 et 54 % pour **b2-H<sup>+</sup>** et **b4**, respectivement) et L plus faible (39 et 41 %). Pour le composé **b3-H<sup>+</sup>**, sa LUMO est localisée à 89 % sur ligand L'.

#### *b. Détection d'ions cyanures*

En utilisant la méthode TD-DFT, nous avons également estimé les longueurs d'onde de phosphorescence des états triplets provenant des transitions mentionnées ci-dessus pour le composé **c2**. La valeur obtenue est de 645 nm, proche de la valeur observée de 590 nm. Il est important de noter que la même différence de 55 nm apparaît entre théorie et expérience en absorption (475 *vs.* 420 nm) et en émission (645 *vs.* 590). Ces longueurs d'onde de phosphorescence (calculées et observées) correspondent à l'émission à partir d'un état triplet principalement issu d'une excitation de la HOMO-1 vers la LUMO, cette dernière localisée sur le fragment L du composé **c2**. La nature de l'énergie de phosphorescence est attribuée à une combinaison de transitions L'LCT et MLCT. Le complexe **c1** ne montre pas une telle transition (L'LCT) ce qui explique pourquoi il n'est pas observé de phosphorescence pour ce composé.

## 6. Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence le fait que les molécules isolées dérivant de la formule brute  $C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Ph-X$  où X est un halogène, ne sont généralement pas planes à l'état fondamental. Les solvants ont une influence sur la géométrie de ces complexes : dans un solvant très polaire, les molécules adoptent une géométrie plane. Nous avons ensuite, au moyen de la TD-DFT pu indexer les bandes d'absorption d'UV-visible observées en termes de transitions de type intra-ligand, inter-ligand, métal-ligand. Nous avons également entrepris l'étude de l'état excité triplet de chacun des composés en présence de chacun des solvants. Les complexes **a1-a5** adoptent tous une géométrie plane dans leur état triplet, et ce, quel que soit le milieu. De plus, nous avons pu mettre en évidence une possible modulation de la longueur d'onde d'émission de toutes ces molécules sous l'effet du solvant (solvatochromisme).

Dans la seconde partie de cette étude, les propriétés photo-physiques des espèces neutres et chargées des composés **b1-b3** de type  $C^{\wedge}N^{\wedge}N-Pt-C\equiv C-Py$  ont été comparées. Les bandes d'absorption ont été indexées pour tous les composés. Nous avons pu interpréter théoriquement l'origine de la phosphorescence de ces composés. Pour les composés **b2** et **b3**, la bande de plus basse énergie est le résultat de la combinaison de deux transferts de charge : MLCT et L'LCT. L'étude des composés chargés a montré une permutation des niveaux énergétiques et une localisation des LUMOs radicalement différente entre les espèces chargées et neutres. Cette étude a également établi que la permutation de ces niveaux est responsable de la différence de la nature des transitions électroniques pour ces composés. Nous avons également observé qu'ils possèdent des propriétés optiques intéressantes telles qu'un grand déplacement de Stokes, un haut rendement quantique et une longue durée de vie (de l'ordre de la micro-seconde). Nous avons également vu que le groupement alkyle terminal, en para du phényle-acétylure, offre un site de choix pour la modulation de la phosphorescence mais peut aussi servir de site pour la capture de cations (métaux lourds, tels que le  $Pb^{2+}$ ). Un changement du signal optique peut être observé en raison de la modification des états excités.

La dernière étude que nous avons effectuée sur les complexes de platine a conduit à la compréhension du mécanisme de fonctionnement d'un capteur de type chemo-dosimètre hautement sélectif pour détecter, même à des quantités très faibles, des ions  $CN^-$ . En effet, le complexe **c1** peut servir de base pour la détection de  $CN^-$  dans des quantités 1 : 1 avec un

processus impliquant l'apparition de la phosphorescence. Les calculs DFT et TD-DFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de luminescence après l'ajout d'ions cyanures conduisant au complexe **c2**. En effet, les orbitales frontières qui sont impliquées dans les spectres d'absorption des espèces **c1** et **c2** sont radicalement différentes. Le composé **c2** est le seul à présenter une transition de type MLCT/L'LCT nécessaire pour engager une phosphorescence. Au final, le système proposé possède une sélectivité très élevée aux ions cyanures (Figure 10).

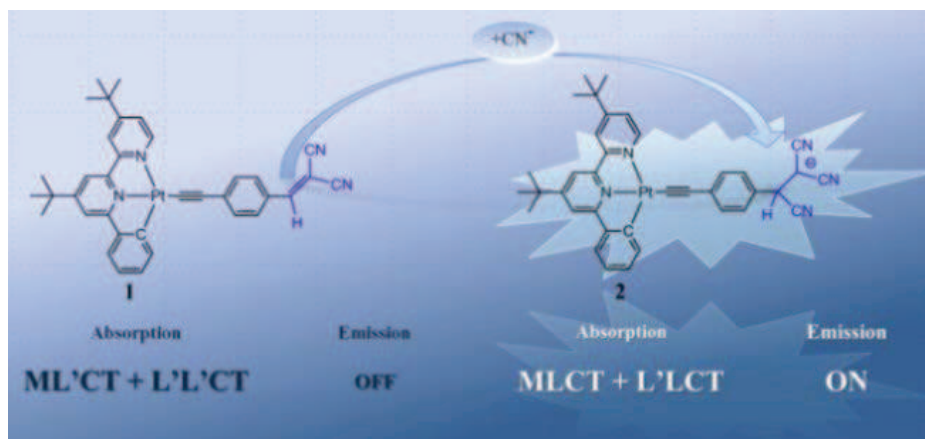


Figure 10. Principe du détecteur d'ion cyanure.

## 7. Bibliographie

1. J.-L. Fillaut, J. Andriès, R. D. Marwaha, P.H. Lanoë, O. Lohio, L. Toupet, J. A. G. Williams *J. Org. Chem* **2008**, *15*, 228-234.
2. (a) Che, C. M.; Zhang, J.-L.; Lin, L.-R. *Chem. Commun.* **2002**, 2556-2557. (b) McGuire, R.; Wilson, M. H.; Nash, J. J.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2946-2948. (c) Wong, K. M. C.; Yam, V. W. W. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2477-2488. (d) Zhao, Q. A.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3007-3030. (e) Wong, K.-H.; Chan, M. C.-W.; Che, C.-M. *Chem.-Eur. J.* **1995**, *5*, 2845-2849. (f) Guo, H.; Muro-Small, M. L.; Ji, S.; Zhao, J.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6802-6804.
3. P.-H. Lanoë, thèse de l'Université de Rennes 1, « Ingénierie moléculaire de complexes de platine : application à la détection de cations métalliques par luminescence », **2009**, n°4031.
4. (a) Siu, P. K. M.; Lai, S.-W.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2749-2752. (b) Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507. (c) Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Le Bozec, H.; Guerchais, V. *Chem. Commun.* **2008**, 4333-4335. (d) Lanoë, P.-H.; Le Bozec, H.; Williams, J. A. G.; Fillaut, J.-L.; Guerchais, V. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 707-710. (e) Lanoë, P.-H.; Fillaut, J.-L.; Guerchais, V.; Le Bozec, H.; Williams, J. A. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *8*, 1255-1259.
5. (a) Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C. W.; Yan, B. P.; Zhu, N. Y.; Che, C. M.; Fu, W. F. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 417-435. (b) Lu, W.; Mi, B. X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C. M.; Zhu, N. Y.; Lee, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971. (c) Sun, W.; Zhu, H.; Barron, P. M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2602-2610. (d) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C. M.; Li, C.; Hui, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639-7651. (e) Shao, P.; Sun, W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8603-8612. (f) Shao, P.; Li, Y.; Sun, W. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1172-1179.
6. (a) Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828. (b) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Commun.* **2002**, 206-207. (c) Ziesel, R.; Seneclauze, J. B.; Ventura, B.; Barbieri, A.; Barigelletti, F. *Dalton Trans.* **2008**, 1686-

1688. (d) Schneider, J.; Du, P.; Jarosz, P.; Lazarides, T.; Wang, X.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4306-4316.
7. (a) Gale, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3746-3771. (b) Gale, P. A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 82-86. (c) Gunnlaugsson, T.; Glynn, M.; Tocci, G. M.; Kruger, P. E.; Pfeffer, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3094-3117.
8. (a) Galbraith, E.; D., J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3831-3842. (b) Moragues, M. E.; Martinez-Mañez, R.; Sancenon, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2593-2643.
9. Fan, Y.; Zhu, Y.-M.; Dai, F.-R.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-N. *Dalton. Trans.* **2007**, 3885-3892.
10. Yang, Q. Z.; Wu, L. Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Wu, Z. X.; Zhang, L. P.; Tung, C. H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5195-5197.
11. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, G. R. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) Beck, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 11623-11627.
12. (a) Dunning, Jr. T. H.; Hay, P. J. *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaeffer, H. F. Eds.; Plenum Press: New York, **1977**. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298. (d) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310. (e) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
13. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J.

- B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; in GAUSSIAN 09, revision A. 02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
14. (a) Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210-3221. (b) Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43-54.
15. Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *Molekel 4.3*; Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, **2000-2002**, <http://www.cscs.ch/molkel/>.
16. Gorelsky, S. I. *Swizard program, revision 4.5* [www.sg-chem.net/swizard](http://www.sg-chem.net/swizard).
17. Gorelsky, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis* **2009**, [www.sg-chem.net](http://www.sg-chem.net).
18. Lee, C.-H.; Yoon, H.-J.; Shim, J.-S.; Jang, W.-D. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4513-4516.
19. (a) Englman, R.; Jortner, J. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145-164. (b) Wilson, J. S.; al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9412-9417. (c) Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150.

## 8. Annexes

**Annexe T1. Données spectroscopiques expérimentales et théoriques des complexes neutres.**

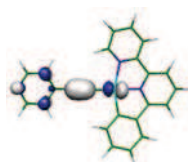
| Complexe  | $\lambda_{\text{exp}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{max}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{calc}}$<br>(nm) | Force<br>d'oscillateur (f) | Transitions<br>(poids)                                                |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| <b>b1</b> | 455                            | 483                            | 483                             | 0.1719                     | H-0->L+0 (98 %)                                                       |
|           | 434                            |                                |                                 |                            |                                                                       |
|           | 366                            | 349                            | 366                             | 0.1380                     | H-1->L+1 (90 %)                                                       |
|           | 335                            |                                | 345                             | 0.1654                     | H-4->L+0 (92 %)                                                       |
|           | 281                            | 288                            | 293                             | 0.2690                     | H-4->L+1 (70 %) H-0->L+3 (14 %)                                       |
|           |                                |                                | 288                             | 0.3563                     | H-0->L+3 (55 %) H-6->L+0 (17 %)                                       |
|           |                                |                                | 277                             | 0.1508                     | H-4->L+1 (11 %)<br>H-7->L+0 (31 %) H-1->L+3 (27 %)<br>H-8->L+0 (22 %) |
| <b>b2</b> | 430                            | 445                            | 445                             | 0.1933                     | H-0->L+0 (97 %)                                                       |
|           | 360                            | 354                            | 364                             | 0.2224                     | H-1->L+1 (74 %) H-0->L+1 (19 %)                                       |
|           | 330                            |                                | 346                             | 0.1969                     | H-4->L+0 (92 %)                                                       |
|           | 280                            | 292                            | 312                             | 0.1224                     | H-1->L+2 (87 %)                                                       |
|           |                                |                                | 299                             | 0.2233                     | H-0->L+3 (72 %)                                                       |
|           |                                |                                | 292                             | 0.1579                     | H-4->L+1 (79 %)                                                       |
|           |                                |                                | 285                             | 0.2697                     | H-7->L+0 (78 %)                                                       |
| <b>b3</b> | 410                            | 438                            | 439                             | 0.2620                     | H-0->L+0 (79 %) H-1->L+0 (19 %)                                       |
|           | 350                            | 350                            | 364                             | 0.3133                     | H-1->L+1 (75 %) H-0->L+1 (18 %)                                       |
|           |                                |                                | 346                             | 0.1987                     | H-4->L+0 (90 %)                                                       |
|           | 322                            | 328                            | 326                             | 0.2254                     | H-0->L+2 (54 %) H-0->L+3 (19 %)                                       |
|           |                                | 290                            | 294                             | 0.1508                     | H-4->L+1 (84 %)                                                       |

**Annexe T2. Données spectroscopiques expérimentales et théoriques des complexes chargés.**

| Complexe    | $\lambda_{\text{exp}}$<br>(nm) | $\lambda_{\text{max}}$<br>(nm) <sup>a</sup> | $\lambda_{\text{calc}}$<br>(nm) | Force<br>d'oscillateur<br>(f) | Transitions<br>(poids)          |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| <b>2-H+</b> |                                | 415                                         | 418                             | 0.4194                        | H-1->L+0 (+94 %)                |
|             |                                | 355                                         | 357                             | 0.3313                        | H-0->L+2 (53 %) H-1->L+1 (28 %) |
|             |                                |                                             | 349                             | 0.1231                        | H-1->L+1 (55 %) H-0->L+2 (19 %) |
|             |                                | 290                                         | 289                             | 0.2192                        | H-5->L+0 (72 %)                 |
|             |                                |                                             | 287                             | 0.1386                        | H-4->L+2 (42 %) H-1->L+3 (22 %) |
|             |                                |                                             | 281                             | 0.0314                        | H-6->L+0 (71 %) H-4->L+2 (10 %) |
|             |                                |                                             | 262                             | 0.1143                        | H-5->L+1 (52 %) H-8->L+0 (42 %) |
| <b>3-H+</b> |                                | 422                                         | 424                             | 0.5153                        | H-1->L+0 (61 %) H-2->L+0 (22 %) |
|             |                                |                                             | 415                             | 0.1123                        | H-3->L+0 (69 %) H-1->L+0 (11 %) |
|             |                                |                                             |                                 |                               | H-0->L+1 (11 %)                 |
|             |                                | 366                                         | 364                             | 0.2990                        | H-1->L+1 (39 %) H-3->L+1 (22 %) |
|             |                                |                                             |                                 |                               | H-0->L+3 (17 %)                 |
|             |                                | 294                                         | 297                             | 0.1506                        | H-9->L+0 (81 %)                 |
| <b>4</b>    |                                |                                             | 269                             | 0.1577                        | H-9->L+1 (62 %) H-6->L+2 (23 %) |
|             |                                | 420                                         | 420                             | 0.4995                        | H-1->L+0 (94 %)                 |
|             |                                | 357                                         | 359                             | 0.3679                        | H-0->L+2 (43 %) H-1->L+1 (41 %) |
|             |                                | 288                                         | 291                             | 0.2245                        | H-5->L+0 (85 %)                 |
|             |                                |                                             | 288                             | 0.1413                        | H-4->L+2 (44 %) H-6->L+0 (15 %) |
|             |                                |                                             |                                 |                               | H-1->L+3 (14 %) H-1->L+4 (14 %) |
|             |                                | 261                                         | 264                             | 0.1253                        | H-5->L+1 (54 %) H-8->L+0 (40 %) |

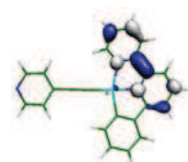
## Annexe A1. Indexation de la bande de plus grande longueur d'onde du complexe b2.

### Complexe b2 :



HOMO

$\lambda_{\max} = 445 \text{ nm} ; f = 0.1933$   
 $H \rightarrow L (98 \%)$



LUMO

#### Composition de la HOMO

$M \rightarrow \text{Pt } 23 \%$   
 $L' \rightarrow \text{C}\equiv\text{C } 45 \%$   
 Pyridine  $\rightarrow 24 \%$

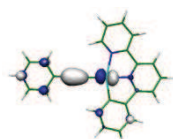
#### Composition de la LUMO

$L \rightarrow \text{Bipyridine } 82 \%$

**Nature de l'excitation : MLCT + L'LCT**

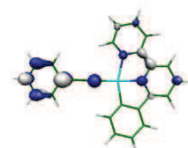
## Annexe A2. Indexation de la bande de plus grande longueur d'onde du complexe b2-H<sup>+</sup>.

### Complexe b2-H<sup>+</sup> :



HOMO-1

$\lambda_{\max} = 418 \text{ nm} ; f = 0.4194$   
 $H-1 \rightarrow L (94 \%)$



LUMO

#### Composition de la HOMO-1

$M \rightarrow \text{Pt } 28 \%$   
 $L' \rightarrow \text{C}\equiv\text{C } 33 \%$   
 Pyridinium  $\rightarrow 16 \%$

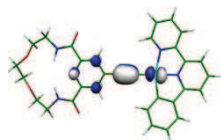
#### Composition de la LUMO

$L \rightarrow 39 \%$   
 $M \rightarrow 5 \%$   
 $L' \rightarrow 55 \%$

**Nature de l'excitation : ML'CT + L'LCT + MLCT + L'L'CT**

### Annexe A3. Indexation de la bande de la plus grande longueur d'onde du complexe b3.

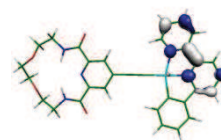
#### Complexe b3 :



**HOMO**

$$\lambda_{\max} = 438 \text{ nm} ; f = 0.2620$$

1ère transition H → L (79 %)



**LUMO**

Composition de la HOMO

**L' → 66 %**

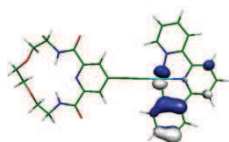
**M → 23 %**

Composition de la LUMO

**M → 5 %**

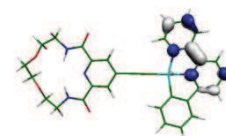
**L → 89 %**

**Nature de l'excitation : MLCT + L'LCT**



**HOMO-1**

2nde transition H-1 → L (19 %)



**LUMO**

Composition de la HOMO -1

**L → 74 %**

**M → 26 %**

Composition de la LUMO

**M → 5 %**

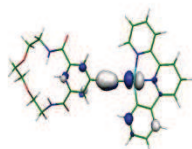
**L → 89 %**

**Nature de l'excitation : MLCT + LLCT**

## Annexe A4. Indexation de la bande de plus grande longueur d'onde du complexe b3-H<sup>+</sup>.

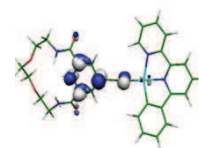
### Complexe b3-H<sup>+</sup> :

$$\lambda_{\max} = 422 \text{ nm} ; \lambda_{\text{calc}} = 424 \text{ nm} ; f = 0.513$$



HOMO-1

1ère transition : H-1 → L (61 %)



LUMO

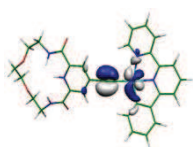
#### Composition de la HOMO-1

L' → 41 %  
M → 30 %  
L → 24 %

#### Composition de la LUMO

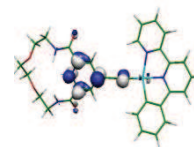
L' → 83 %  
M → 4 %  
L → 8 %

Nature de l'excitation : M'LCT + L'L'CT



HOMO-2

Seconde transition: H-2 → L (22 %)



LUMO

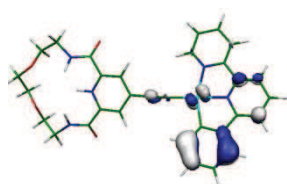
#### Composition de la HOMO-2

L' → 51 %  
M → 33 %  
L → 12 %

#### Composition de la LUMO

L' → 83 %  
M → 4 %  
L → 8 %

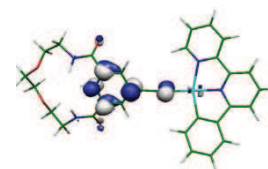
Nature de l'excitation : M'LCT + L'L'CT



HOMO-3

$$\lambda_{\text{calc}} = 415 \text{ nm} ; f = 0.1123$$

H-3 → L (69 %)



LUMO

#### Composition HOMO-3

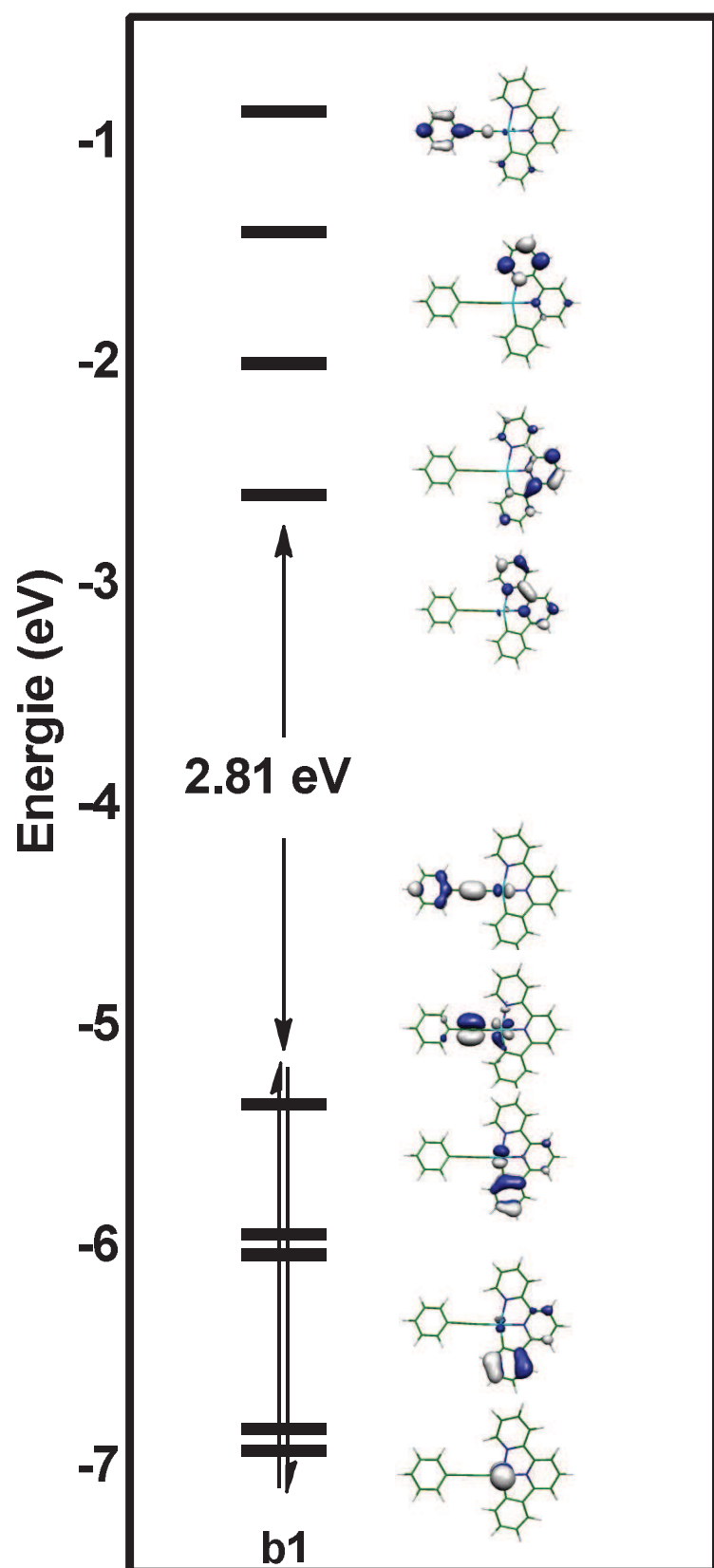
L' → 12 %  
M → 11 %  
L → 75 %

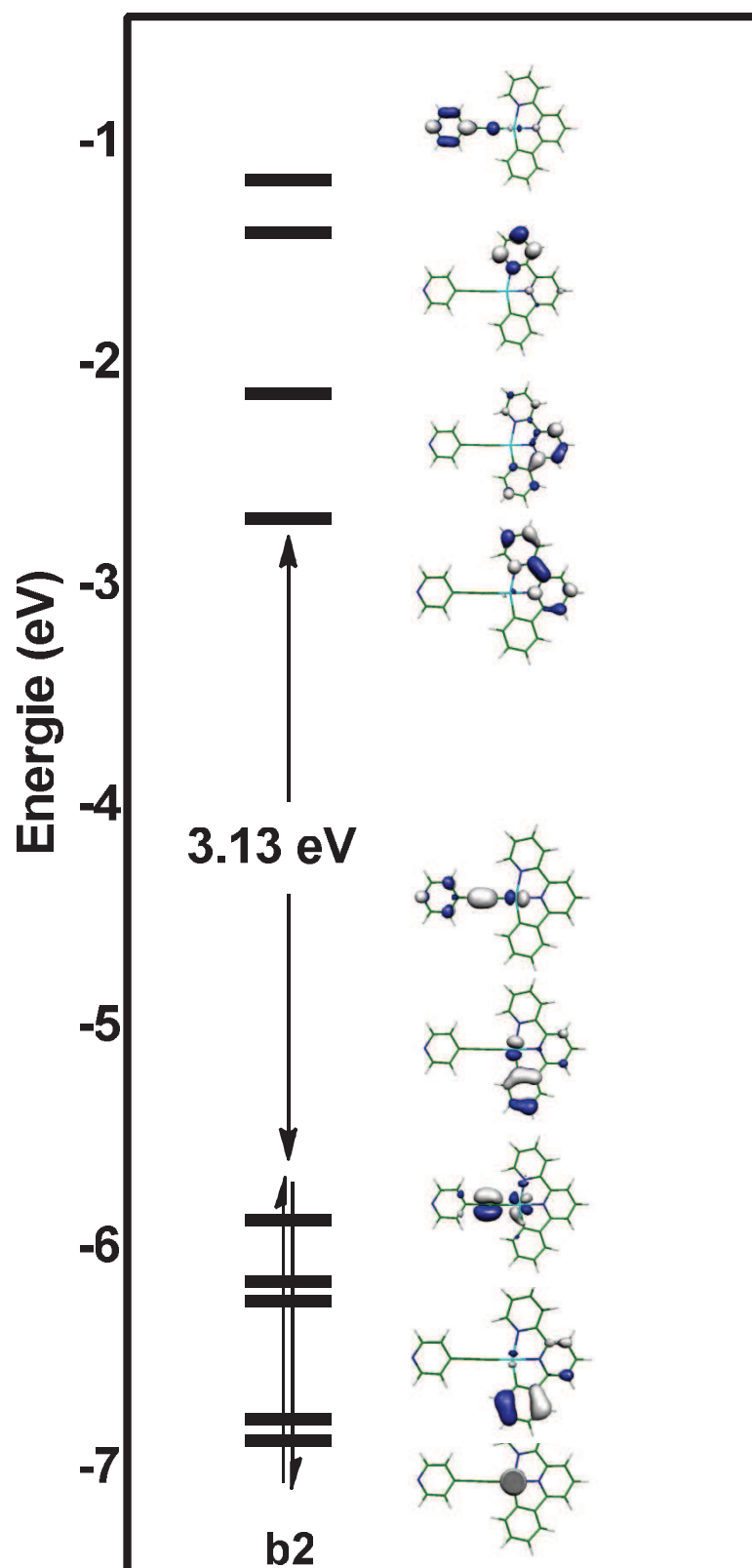
#### Composition de la LUMO

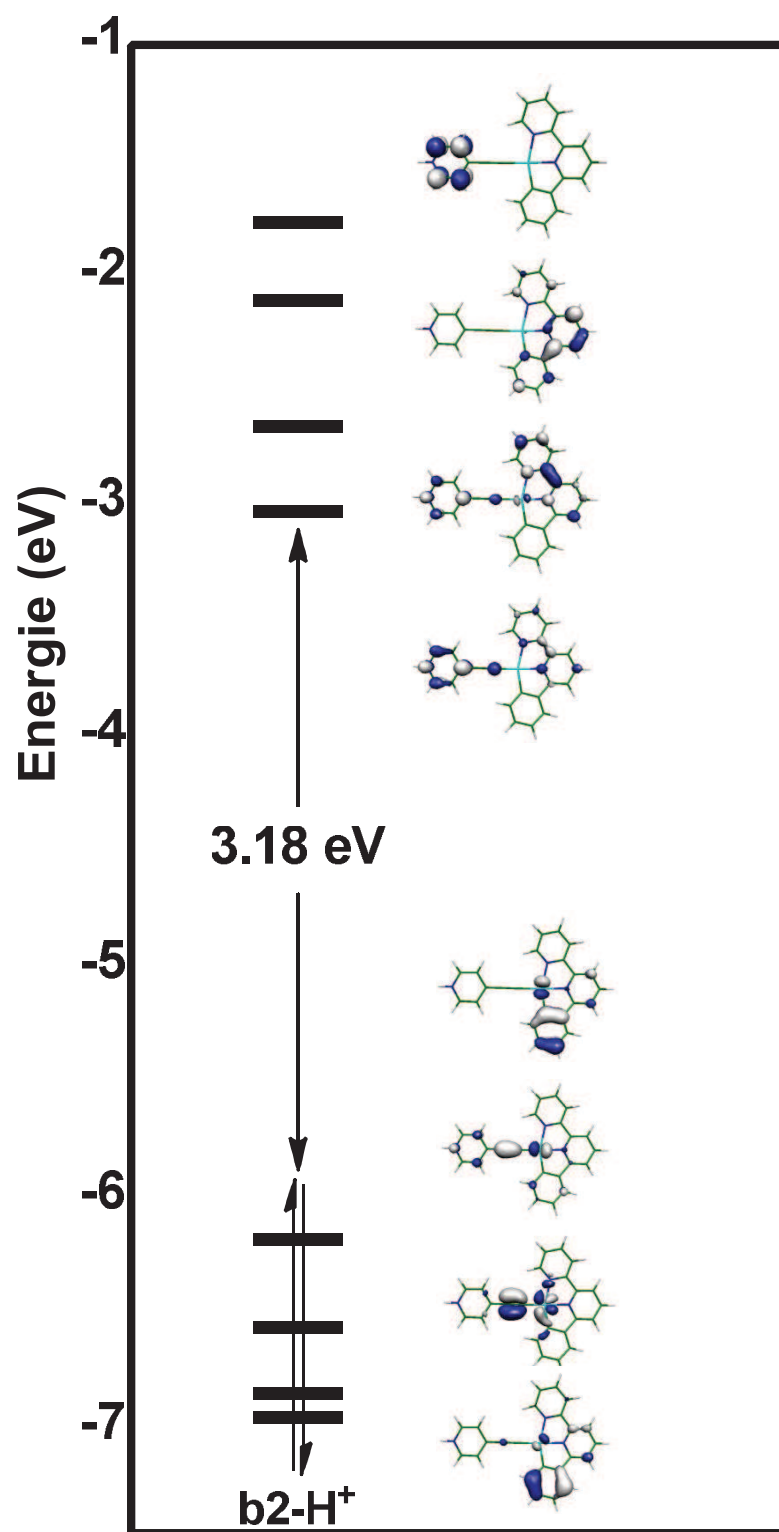
L' → 83 %  
M → 4 %  
L → 8 %

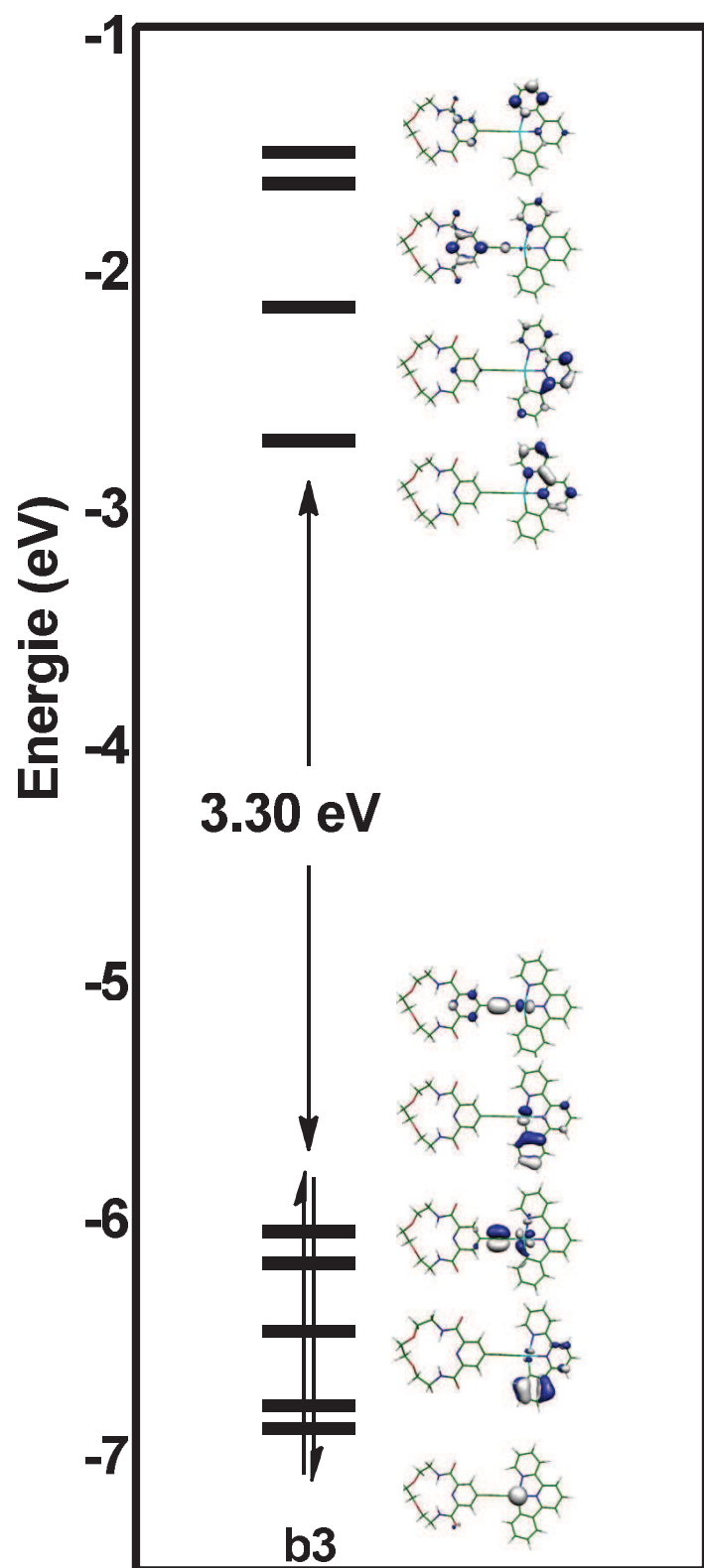
Nature de l'excitation: LL'CT

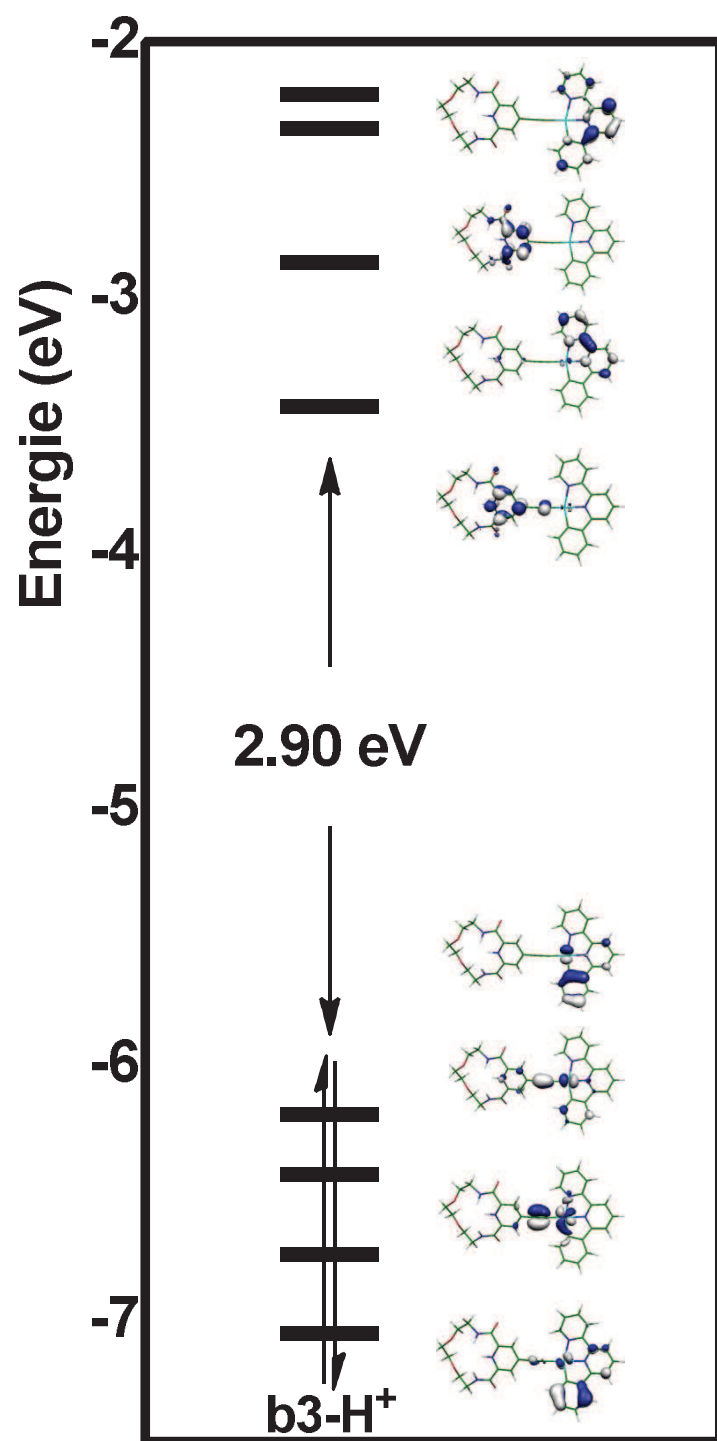
**Annexes B. Diagrammes des orbitales frontières des composés bn et bn-H<sup>+</sup>  
(n = 1 – 4).**

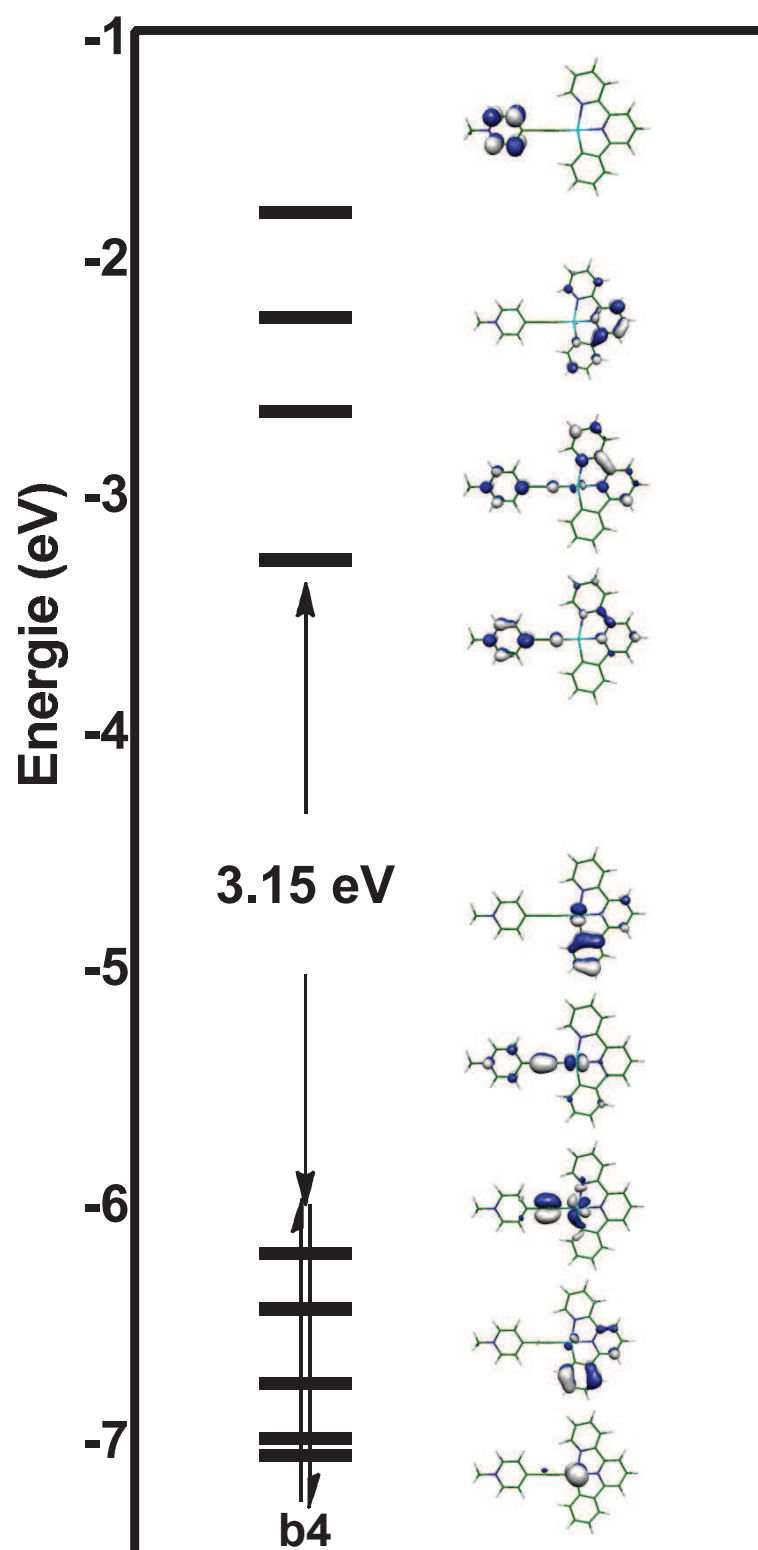














## Conclusion Seconde Partie

---

La structure et les propriétés optiques de différentes espèces d'or(I)  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]_2$  (**1**  $\text{R} = ^i\text{Pr}$ , **2**  $\text{R} = \text{Et}$  et **3**  $\text{R} = ^n\text{Pr}$ ) ont été étudiées. Les propriétés d'absorption et d'émission de **4**  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}\}]_2$  ont été rationalisées en utilisant des calculs DFT et TD-DFT. Les calculs effectués indiquent la formation d'une liaison Au-Au à l'état excité (singulet et triplet) pour ce dernier composé, liaison qui n'existe pas à l'état fondamental. A la différence du composé **4**, le composé **2** présente une longueur de liaison Au-Au relativement courte à l'état fondamental due à l'interaction aurophilique. Les calculs TD-DFT ont permis de montrer que les bandes d'excitation observées expérimentalement pour le composé **2** sont dues à des oligomères et non pas à des monomères. Il serait intéressant d'expliquer la raison de l'oligomérisation pour les composés **1**, **2** et **3** et l'absence de celle-ci pour le composé **4**.

Nous avons pu mettre en évidence le fait que les molécules isolées dérivant de la formule brute  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}\text{-Pt-C}\equiv\text{C-Ph-X}$  ne sont généralement pas planes à l'état fondamental. Les solvants ont une influence sur la géométrie de ces complexes : dans un solvant très polaire, les molécules adoptent une géométrie plane. Nous avons également montré le rôle important du solvant qui peut conduire, en fonction de sa polarité, à une modulation de la longueur d'onde d'émission de toutes les molécules (*solvatochromisme*). Nous avons également observé que le groupement terminal, en para du phényle-acétylure, offre un site de choix pour la modulation de la phosphorescence mais peut aussi servir de site pour la capture de cations (métaux lourds tels que  $\text{Pb}^{2+}$ ). La dernière étude sur les complexes de platine a conduit à la compréhension du fonctionnement d'un capteur de type chemo-dosimètre hautement sélectif pour détecter, même à des quantités très faibles, des ions cyanures. Les calculs en méthodes DFT et TD-DFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de luminescence après l'ajout d'ions cyanures.



## Conclusion Générale et Perspectives

---

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'application des méthodes de la chimie quantique à l'étude de différents types et familles de composés, à savoir, des clusters encapsulant des anions et des complexes inorganiques de métaux de transition. On s'est particulièrement intéressé à la structure géométrique, la structure électronique et aux propriétés de molécules pour la plupart synthétisées et caractérisées.

Dans une première partie, nous avons entrepris l'étude de différents clusters qui sont synthétisés et caractérisés par le groupe du Pr. C. W. Liu (National Dong Hwa University, Taïwan). Un premier chapitre a montré la grande capacité de modulation de la cage métallique des composés  $[M_8(X)(E_2PH_2)_6]^q$  ( $M = Cu, Ag$  ;  $X = \square$  (lacune),  $q = +2$  ;  $X = H, F, Cl, Br, q = +1$  ;  $X = O, S, Se, q = 0$  ;  $X = N, P, q = -1$  ;  $X = C, q = -2$  ;  $E = S, Se$ ) dans une configuration locale  $ML_3$  plane à 16 électrons pour chaque métal. Des effets de taille, covalence et ionicité induisent la forme de la cage qui peut être cubique, tétraédrique ou octaédrique. La distorsion tétraédrique est forte lorsque l'hydruure est encapsulé (également observée), moyenne pour l'oxo et faible pour le fluorure (également observées). Lorsqu'un anion de la troisième ou de la quatrième période est encapsulé, la cage est cubique et d'autant plus grande que la taille de l'anion est importante. Les calculs en méthode DFT prédisent une architecture métallique de type octaèdre bicoiffé lorsque les anions carbure et nitrure sont encapsulés. Suite à nos prédictions théoriques, des synthèses de ces composés sont en cours. Nous avons également montré que dans les clusters mixtes  $[Cu_4Ag_4(X)(E_2PH_2)_6]^q$  ( $X = \square, H, F, Cl, Br, S, Se$  ;  $E = S, Se$ ) les ions hydruure et fluorure préfèrent être liés aux atomes d'argent alors que l'ion oxo préfère être lié aux atomes de cuivre.

Le second chapitre a traité de la filiation des clusters octanucléaires vers des structures où un, puis deux métaux sont enlevés du cube initial. Nos calculs ont montré que les clusters heptanucléaires, tous de symétrie  $C_3$ , et hexanucléaires de symétries  $S_6$ ,  $C_3$  et  $C_2$ , présentent la même adaptabilité de cage que les clusters octanucléaires. Nous avons également étudié les clusters de l'argent heptanucléaires avec des ligands dichalcogénophosphates. Après avoir proposé une interprétation fine de la géométrie et de la structure électronique ainsi qu'une indexation des bandes d'absorption UV-visible, nous avons comparé ces résultats avec les données expérimentales existantes. Nous avons obtenu, globalement, un bon accord quelle

que soit la nucléarité des clusters étudiés. A la vue de nos résultats qui suggèrent la possibilité d'incorporer d'autres anions dans des cages heptanucléaires, le groupe du Pr. Liu a essayé et réussi à encapsuler des halogénures à l'intérieur de cette cage ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ ). Une étude topologique mettant en jeu des calculs de dynamique moléculaire sur les clusters hexanucléaires en collaboration avec le Dr. J. Cuny (Toulouse) et le Dr. E. Furet (Rennes) est en cours.

Dans le chapitre 3 nous avons présenté deux études portant sur l'encapsulation de l'ion iodure dans des cages à onze et douze métaux. Les clusters présentent respectivement neuf et douze contacts avec l'iodure, fournissant des interactions Ag-I iono-covalentes. Les bandes d'absorption observées ont été indexées. Selon nos calculs, il serait également possible d'encapsuler un ion  $\text{Br}^-$  dans la cage à douze métaux.

Dans la seconde partie de cette thèse, les molécules étudiées ont été des complexes inorganiques synthétisés et caractérisés dans le groupe du Pr. Liu (complexes de l'or) et les groupes des Dr. Fillaut et Guerschais (complexes de platine). Les complexes de l'or ont été étudiés par des méthodes post-HF et DFT. Les complexes  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}]_2$  (**1**  $\text{R} = ^i\text{Pr}$ , **2**  $\text{R} = \text{Et}$  et **3**  $\text{R} = ^n\text{Pr}$ ) polymérisent à l'état solide alors que le composé **4**  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}\}]_2$  reste sous la forme d'un complexe bimétallique. A la différence du composé **4**, les composés **1**, **2**, **3** présentent une interaction aurophilique ( $d^{10}\text{-}d^{10}$ ). Nous avons indexé les bandes d'absorption de ces composés mais également calculé la longueur d'onde d'émission du composé  $[\text{Au}\{\mu\text{-Se}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}\}]_2$ . Pour les complexes **1**, **2** et **3**, les calculs en méthode TD-DFT ont permis de montrer que les bandes d'excitation observées expérimentalement étaient dues à des oligomères et non pas à des monomères. La présence de ces oligomères a été confirmée par des mesures ESI-MS. Les bandes du spectre d'excitation sont dues à des transitions HOMO-LUMO et montrent un caractère composite avec un transfert de charge des atomes d'or vers les atomes de phosphore ainsi qu'un autre transfert centré sur les atomes métalliques, des orbitales  $d$  vers leurs orbitales  $s$ . L'étude effectuée a mis en évidence la formation d'une liaison Au-Au pour le composé **4** à l'état excité ; des études expérimentales (notamment, Raman vibrationnel sous irradiation UV) sont prévues pour confirmer la formation de cette liaison. Il serait également intéressant de comprendre pourquoi les composés **1**, **2** et **3** polymérisent alors que le complexe **4** reste sous la forme d'un complexe bimétallique.

Enfin, nous avons également étudié des complexes de platine possédant des propriétés émissives intéressantes. Nous avons pu indexer, au moyen de la méthode TD-DFT, les bandes d'absorption UV-visible observées en termes de transitions de type intra-ligand, inter-ligand, métal-ligand. Nous avons également entrepris l'étude de l'état excité triplet de chacun des composés, en présence de chacun des solvants. Nous avons pu mettre en évidence une nouvelle fois le rôle important du solvant qui conduit non seulement à une géométrie plane de l'état fondamental mais aussi à une modulation de la longueur d'onde d'émission de toutes les molécules (*solvatochromisme*). Nous avons également démontré que le groupement alkyle terminal, en para du phényle-acétylure, offre un site de choix pour la modulation de la phosphorescence mais peut aussi servir de site pour la capture de cations (métaux lourds, tels que le  $\text{Pb}^{2+}$ ). Un changement du signal optique a été observé avec une modification des états excités.

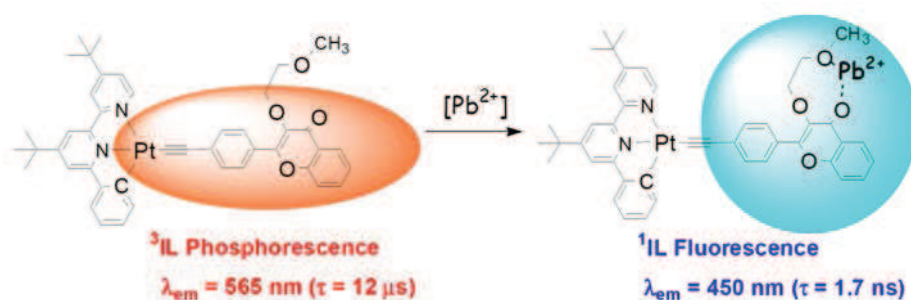


Figure 1. Passage de phosphorescence à fluorescence.

La dernière étude sur le platine a conduit à la compréhension et au développement d'un capteur de type chemo-dosimètre hautement sélectif pour détecter, même à des quantités très faibles, des ions  $\text{CN}^-$ . Les calculs en méthodes DFT et TD-DFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de luminescence après l'ajout d'ions cyanures. En effet, les orbitales frontières qui sont impliquées dans les spectres d'absorption des espèces neutre et chargées sont radicalement différentes. Le complexe de platine neutre n'est pas émissif mais le devient après ajout d'ions  $\text{CN}^-$  car il présente alors une transition de type MLCT/L'LCT nécessaire pour engager une phosphorescence.