



HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Institut de Chimie de Strasbourg
Laboratoire de Chimie Quantique

Présentée par

Christophe Gourlaouen

Soutenance prévue le 24 mai 2019

Prof. Fabienne Alary	LCPQ, Toulouse, France	(Rapporteur)
Prof. Carles Bo	ICIQ, Tarragonne, Espagne	(Rapporteur)
Dr. Chantal Daniel	LCQ, Strasbourg, France	
Prof. Hélène Gérard	LCT, Paris, France	
Dr. Jean-François Halet	ISCR, Rennes, France	(Rapporteur)
Dr. Jacques Maddaluno	COBRA, Rouen, France	

Remerciements

En premier, je tiens à remercier Fabienne Alary, Carles Bo, Jean-François Halet, Hélène Gérard et Jacques Maddaluno pour avoir accepté de siéger dans ce Jury.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire de Chimie Quantique avec qui je travaille depuis 2010. En particulier Chantal Daniel pour m'avoir encouragé à postuler et m'avoir accueilli au LCQ. Je la remercie également pour m'avoir fait découvrir une nouvelle thématique de recherche. Je remercie ensuite Vincent Robert, Roberto Marquardt, Etienne Gindensperger, Emmanuel Fromager pour les discussions scientifiques fructueuses que nous avons eues. Je remercie également Yann Cornaton, Julien Eng, Killian Deur et tous les autres (ex-)doctorants et (ex-)post-doctorants du laboratoire pour les nombreuses bières partagées ! Enfin, je remercie Sylvie Fersing et Paola Sager sans qui rien n'est possible au LCQ.

Je souhaite également remercier l'ensemble des expérimentateurs avec qui je collabore au sein de l'Institut de Chimie et ailleurs sans lesquels la plupart de ces travaux n'auraient jamais été réalisés, pour les défis permanents qu'ils me posent dans mes recherches et pour leur patience sans faille face aux problèmes de convergence !

Je remercie également mes anciens encadrants Olivier Parisel, F  liu Mas  ras et Jean-Pierre Dognon pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et permis de découvrir différents aspects de la chimie théorique.

Enfin, un grand merci à mes parents et    ma famille dont le soutien sans faille ne se d  ment pas depuis toutes ces années.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Curriculum Vitae	7
Liste des publications	11
Travaux de recherches	17
<i>Introduction</i>	19
<i>I Description et propriétés de l'état fondamental d'édifices mono ou polymétalliques</i>	25
I.a Edifice d'éléments du groupe principal	25
I.b Structure de fils métalliques	27
I.c Role des interactions faibles dans la structure des complexes	30
<i>II Spectroscopie d'absorption et d'émission de complexes métalliques</i>	33
II.a Luminescence d'un dérivé de porphyrine	33
II.b Etat métal centré de complexes de platine	36
II.c Luminescence de complexes de rhénium	40
<i>III Mécanisme réactionnel</i>	45
III.a Hémiabilité d'un complexe de rhodium	45
III.b Isomérisation d'un complexe de zinc	47
III.c Polymérisation d'une lactone par un complexe d'Al(II)	50
Projet de Recherche	53
Table des acronymes	61

Curriculum Vitae

Principaux domaines de recherche

- Propriétés structurales de complexes (poly)métalliques
- Liaisons métal-métal, de Van der Waals et covalentes
- Analyses topologiques (ELF, NCI)
- Mécanismes réactionnels – Propriétés spectroscopiques (RMN, RPE, UV-Visible)
- Etude des états excités pour les propriétés de luminescence de complexes de métaux de transitions.

Carrière académique

- 2010 – Chargé de Recherche CNRS, LCQ Strasbourg
- 2008 – 2010 Post-Doctorat, LCCEF, CEA-Saclay, France
- 2006 – 2008 Post-Doctorat, ICIQ, Tarragona, Espagne
- 2006 Doctorat, Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Paris VI

Production Scientifique

- 62 publications (h = 13), 50 depuis 2010
- un article de revue
- un chapitre de livre

Participation à des conférences

1. Rencontres des Chimistes Théoriciens Francophones, 8-12 octobre 2018, Toulouse,
Poster : Propriétés et réactivité d'un précurseur de NHC tridentate.
2. 16th International Congress of Quantum Chemistry, 18-23 juin 2018, Menton,
Poster : Luminescence of dinuclear copper(I) complexes: Thermally activated delayed fluorescence in flexible systems.
3. 11th Triennial Congress of the World association of theoretical and Computational Chemists, 27 août-1 septembre 2017, Munich
Poster : Squaramide polymerisation of lactide : Crucial role of a weak interaction network
4. Colloque GDR « Solar fuels », 30-31 mai 2016, Strasbourg
Présentation Orale : On emission properties, play with symmetry
5. 9^{ème} RCTGE, 7-8 juin 2013, Moussy
Poster : Polarisable Force Field Parametrization for Lanthanides and Actinides

6. 14th International DFT Conference, 29 août-3 septembre 2011, Athènes
Poster : Ground state of mixed ruthenium-nickel string complexes

7. GECOM CONCOORD, 15-20 mai 2011, Merlimont
Poster : Nature of metal-metal interaction in $n d^{10} (n+1) s^0$ ions aggregates

Activités d'encadrement et d'enseignement (2010-2018)

Encadrement de 12 étudiants de Master et 4 étudiants de Licence

- 2011 : Cours aspect théorique de la réactivité (16 heures)
- 2013-2018 : TP de modélisation (4 heures/an)
- 2018 : TP de modélisation M2 (8 heures)
- 2018 : TP de modélisation M1 (Ecole Universitaire de Recherche) (6 heures)

Responsabilités administratives (2010-2018)

- Membre du Conseil de l'UMR 7177, 2018 – ...
- Membre de la Commission Paritaire Interne des ITA/BIATSS, 2015 - ...
- Membre du groupe de travail sur la répartition des charges intra-UMR 2015
- Accueil des stagiaires du LCQ
- Membre du Jury de concours IGR externe en calcul scientifique à l'UPMC, 2017

Participation à des projets financés (2010 – 2018)

- ANR blanc NT09_466403 Heterocop « Heteroleptic copper complexes for solar energy conversion applications », Coordinateur F. Odobel (Université de Nantes 2009-2012)
- Projet Synergie, « Accurate description of extended metallic complexes: from ground state structures to excited states properties » Coordinateurs C. Gourlaouen, J.-P. Djukic, 2013
- Contrat de recherche en collaboration avec CYNORA GMBH, Werner von Siemens strasse 26, geb 51 10, 76646 Brucksahl Germany SATT connectus Alsace 2016-2018

Collaborations

Locales

- Dominique Matt, Eric Brenner, David Sémeril (LCIMC, UMR 7177)
- Pierre Braunstein (LCC, UMR 7177)
- Jean Weiss, Jennyfer Wytko (CLAC, UMR 7177)
- Valerie Heitz, Henri-Pierre Jacquot (LSAMM, UMR 7177)
- Jean-Pierre Djukic (LCSOM, UMR 7177)
- Philippe Turek, Sylvie Choua (POMAM, UMR 7177)

- Samuel Dagorne (SRCO, UMR 7177)
- Jean-Marc Planeix, Aurélie Guenet (LTM, UMR 7140)

Nationales

- Yann Pellegrin (CEISAM, UMR 6230, Nantes)
- Jean-Philip Piquemal (LCT, UMR 7616, Paris)

Internationales

- Simon Dalgleish (Institute of Experimental Physics, Freie Universität Berlin, Germany)
- Michael Sommer (Freiburger Materialforschungszentrum, Stefan-Meier-Str. 21, Universität Freiburg, 79104 Freiburg, Germany)

Liste des publications

1. New experimental and theoretical assessment of the dissociation energy of C₂
B. Visser, M. Beck, P. Bornhauser, G. Knopp, J. A. van Bokhoven, P. Radi, C. Gourlaouen, R. Marquardt, *Mol. Phys.* (2019) ASAP
2. Linear Cu^I₂Pd⁰, Cu^IPd⁰₂, and Ag^I₂Pd⁰ Metal Chains Supported by Rigid N,N'-Diphosphanyl N-Heterocyclic Carbene Ligands and Metallophilic Interactions
P. Ai, K. Monakhov, J. Van Leusen, P. Kögerler, C. Gourlaouen, M. Tromp, R. Welter, A. Danopoulos, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.*, 24 (2018) 8787-8793
3. Pairing-up viologen cations and dications: a microscopic investigation of van der Waals interactions
C. Gourlaouen, S Vela, S. Choua, M. Berville, J. A. Wytko, J. Weiss, V. Robert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018), 27878-27884
4. A Highly Stable Organic Radical Cation
M Berville, J. Richard, M. Stolar, S. Choua, N. Le Breton, C. Gourlaouen, C. Boudon, L. Ruhlmann, T. Baumgartner, J. A. Wytko, J. Weiss, *Org. Lett.* 20 (2018), 8004–8008
5. Luminescent Dinuclear Copper(I) Complexes as Potential Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: A Theoretical Study Novel
A. Stoianov, C. Gourlaouen, S. Vela, C. Daniel, *J. Phys. Chem. A*, 122 (2018) 1413-1421
6. New luminescent copper(I) complexes with extended π -conjugation
K. Soulis, C. Gourlaouen, C. Daniel, A. Quatela, F. Odobel, E. Blart, Y. Pellegrin, *Polyhedron*, 140 (2018) 42-50
7. Low valent Al(II)–Al(II) catalysts as highly active ϵ -caprolactone polymerization catalysts: indication of metal cooperativity through DFT studies
O. Kazarina, C. Gourlaouen, L. Karmazin, A. Morozov, I. Feduskin, S. Dagorne, *Dalton Trans.*, 47 (2018), 13800-13808
8. Balancing steric and electronic effects of bidentate, mixed P,N ligands to control Kumada catalyst transfer polycondensation of a sterically hindered thiophene
S. Hameury, C. Gourlaouen, M. Sommer, *Polym. Chem.*, 9 (2018) 3398-3405
9. Controlling the crystallinity and crystalline orientation of “shuttlecock” naphthalocyanine films for near-infrared optoelectronic applications
S. dalgleish, L. Reissig, Y. Shuku, C. Gourlaouen, S. Vela, K. Awaga, *J. Mat. Chem. C*, 6 (2018) 1959-1970
10. Identification of a new low energy 1_u state in dicopper with resonant four-wave mixing
B. Visser, M. Beck, P. Bornhauser, G. Knopp, A. van Bokhoven, R. Marquardt, C. Gourlaouen, P. P. Radi, *J. Chem. Phys.*, 147 (2017) 214308

11. Accessing Two-Coordinate Zn^{II} Organocations by NHC Coordination: Synthesis, Structure, and Use as π -Lewis Acids in Alkene, Alkyne, and CO₂ Hydrosilylation
D. Specklin, F. Hild, C. Fliedel, C. Gourlaouen, L. F. Veiros, S. Dagorne, *Chem. Eur. J.*, 23 (2017) 15908-15912
12. Tritopic NHC Precursors: Unusual Nickel Reactivity and Ethylene Insertion into a C(sp³)–H Bond
X. Ren, C. Gourlaouen, M. Wesolek, P. Braunstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 12557-12560
13. Chemical bonding alteration upon electronic excitation in transition metal complexes
C. Daniel, C. Gourlaouen, *Coord. Chem. Rev.*, 344 (2017), 131-149
14. Metal–metal bonding in 1st, 2nd and 3rd row transition metal complexes: a topological analysis
B. Schweitzer, C. Daniel, C. Gourlaouen, *J. Mol. Mod.*, 23 (2017) 163
15. N-Heterocyclic Carbene Based Tri-organyl-Zn–Alkyl Cations: Synthesis, Structures, and Use in CO₂ Functionalization
D. Specklin, C. Fliedel, C. Gourlaouen, J.-C. Bruyere, T. Avilés, C. Boudon, L. Ruhlmann, S. Dagorne, *Chem. Eur. J.*, 23 (2017) 5509-5519
16. Flexible Viologen Cyclophanes: Odd/Even Effects on Intramolecular Interactions
M. Berville, S. Choua, C. Gourlaouen, C. Boudon, L. Ruhlmann, C. Bailly, S. Cobo, E. Saint-Aman, J. Wytko, J. Weiss, *ChemPhysChem*, 18 (2017) 796-803
17. Catalytic Behaviour of Calixarenylphosphanes in Nickel-Catalysed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling
L. Monnerau, D. Sémeril, D. Matt, C. Gourlaouen, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 581-586
18. Calix[4]arene-fused phospholes
F. Elaieb, D. Sémeril, D. Matt, M. Pfeffer, P.-A. Bouit, M. Hissler, C. Gourlaouen, J. Harrowfield, *Dalton. Trans.*, 46 (2017) 9833-9845
19. Synthesis and structural characterization of NHC-stabilized Al(III) and Ga(III) alkyl cations and use in the ring-opening polymerization of lactide
G. Schnee, A. Bolley, C. Gourlaouen, R. Welter, S. Dagorne, *J. Organomet. Chem.*, 820 (2016) 8-13
20. Bonding, Luminescence, Metallophilicity in Linear Au₃ and Au₂Ag Chains Stabilized by Rigid Diphosphanyl NHC Ligands
P. Ai, M. Mauro, C. Gourlaouen, S. Carrara, L. De Cola, Y. Tobon, U. Giovanella, C. Botta, A. Danopoulos, P. Braunstein, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 8527-8542
21. Zwitterionic Cobalt Complexes with Bis(diphenylphosphino)(N-thioether)amine Assembling Ligands: Structural, EPR, Magnetic, and Computational Studies
C. Fliedel, V. Rosa, B. Vileno, N. Parizel, S. Choua, C. Gourlaouen, P. Rosa, P. Turek, P. Braunstein, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 4183-4198

22. Disclosing the Ligand- and Solvent-Induced Changes on the Spin Transition and Optical Properties of Fe(II)-Indazolylpyridine Complexes
S. Vela, C. Gourlaouen, M. Fumanal, J. Ribas-Arimo, *Magnetochemistry*, 2 (2016)
23. π -Extended diketopyrrolopyrrole–porphyrin arrays: one- and two-photon photophysical investigations and theoretical studies
M. Alam, F. Bolze, C. Daniel, L. Flamigni, C. Gourlaouen, V. Heitz, S. Jenni, J. Schmitt, A. Sour, B. Ventura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 21954-21965
24. Novel Di- and Trinuclear Palladium Complexes Supported by N,N'-Diphosphanil NHC Ligands and N,N'-Diphosphanylimidazolium Palladium, Gold, and Mixed-Metal Copper-Gold Complexes
P. Ai, C. Gourlaouen, A. Danopoulos, P. Braunstein
Inorg. Chem., 55 (2016) 1219-1229
25. On-Demand Cyclophanes: Substituent-Directed Self Assembling, Folding and Binding
P.-T. Skowron, M. Dumartin, E. Jeamet, F. Perret, C. Gourlaouen, A. Baudouin, B. Fenet, J.-V. Naubron, F. Fotiadu, L. Vial, J. Leclaire
J. Org. Chem., 81 (2016) 654-661
26. "Hummingbird" Behaviour of N-Heterocyclic Carbenes Stabilises Out-of-Plane Bonding of AuCl and CuCl Units
M. Teci, E. Brenner, D. Matt, C. Gourlaouen, L. Toupet
Chem. Eur. J., 21 (2015) 10997-1100
27. N-Alkylfluorenyl-substituted N-heterocyclic carbenes as bimodal pincers
M. Teci, E. Brenner, D. Matt, C. Gourlaouen, L. Toupet
Dalton Trans., 44 (2015) 9260-9268
28. Spin-Vibronic Quantum Dynamics for Ultra-Fast Excited States Processes
J. Eng, C. Gourlaouen, E Gindensperger, C Daniel
Acc. Chem. Res. 48(3) (2015) 809-817
29. Perturbation-facilitated detection of the first quintet-quintet band in C₂
P. Bornhauser, R. Marquardt, C. Gourlaouen, G. Knopp, M. Beck, T. Gerber, J.A. van Bokhoven, P. P. Radi
J. Chem. Phys. 142 (2015) 094313
30. Quantum Interpretation of Ultrafast Luminescence Decay and Intersystem Crossings in Rhenium(I) Carbonyl Bipyridine Complexes
C Gourlaouen, J Eng, M Otsuka, E Gindensperger, C Daniel
J. Chem. Theor. Comp. 11(1) (2015) 99-110
31. Spin-Orbit Effects in Square-Planar Pt(II) Complexes with Bidentate and Terdentate Ligands: Theoretical Absorption/Emission Spectroscopy
C Gourlaouen, C Daniel
Dalton Transaction 43 (47) (2014) 17806-1781

32. Synthesis, Structure, and Optical Properties of Pt(II) and Pd(II) Complexes with Oxazolyl- and Pyridyl-Functionalized DPPM-Type Ligands: A Combined Experimental and Theoretical Study
S.M. Zhang, R. Pattacini, P. Braunstein, L. DeCola, E. Plummer, M. Mauro, C. Gourlaouen, C. Daniel
Inorg. Chem. 53 (2014) 12739-12756
33. Hydration gibbs free energies of open and closed shell trivalent lanthanide and actinide cations from polarizable molecular dynamics
A. Marjolin, C. Gourlaouen, C. Clavaguera, P.Y.Y Ren, J.-P. Piquemal, J.-P. Dognon
J. Mol. Mod. 20 (2014) 2471
34. Photophysical Properties of Ru (II) polypyridyl DNA Interlacators : Effects of the Molecular Surroundings
T Véry, D Ambrosek, M Otsuka, C Gourlaouen, X Assfeld, A Monari, C Daniel
Chem. Eur. J., 20(40) (2014) 12901-12910
35. Directional properties of fluorenylidene moieties in unsymmetrically substituted N-heterocyclic carbenes. Unexpected CH activation of a methylfluorenyl group with palladium. Use in palladium catalysed Suzuki- Miyaura cross coupling of aryl chlorides
M. Teci, E. Brenner, D. Matt, C. Gourlaouen, L. Toupet
Dalton Trans. 43 (2014) 12251-12262
36. Structural and optical properties of new cyclometalated Ru (II) derived compounds
S Finck, JT Issenhuth, S Despax, C Sirlin, M Pfeffer, C Poidevin, C Gourlaouen, A Boeglin, C Daniel
Journal of Organometallic Chemistry, 760 (2013) 248-259
37. NIR dual luminescence from an extended porphyrin : Spectroscopy, Photophysics and Theory
C Gourlaouen, C Daniel, F Durola, J Frey, V Heitz, J -P Sauvage, B Ventura, L Flamigni
J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 3616-3624
38. Understanding the structure and electronic properties of Th⁴⁺-water complexes
C. Gourlaouen, C. Clavaguera, A. Marjolin, J.-P. Piquemal, J.-P. Dognon,
Can. J. Chem. 91 (2013) 821-831
39. *Ab initio* and DFT analysis of the low-lying electronic states of metal dihalides: quantum chemical calculations on the neutral BrMCl (M= Cu, Ag, Au)
M Atsumi, R Lindh, L González, C Gourlaouen, C Daniel
Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (25) (2013) 10151-10157
40. Synthesis and Crystal Structure of a "FeBi" Cluster Compound with Noncovalent Low-Valent Bi center ... pi(Arene) Interactions
K. Monakhov, C. Gourlaouen, T. Zessin, G. Linti
Inorg. Chem. 52 (2013) 6782-6784

41. Towards energy decomposition analysis for open and closed shell f-elements mono aqua complexes
A. Marjolin, C. Gourlaouen, C. Clavaguera, J.-P. Dognon, J.-P. Piquemal
Chem. Phys. Lett. 563 (2013) 25-29
42. Synthesis and Structural Characterization of Various N,O,N-Chelated Aluminum and Gallium Complexes for the Efficient ROP of Cyclic Esters and Carbonates: How Do Aluminum and Gallium Derivatives Compare ?
F. Hild, N. Neehaul, F. Bier, M. Wirsum, C. Gourlaouen, S. Dagorne
Organometallics 32 (2013) 587-598
43. Stabilisation of a triply-bridging cyclopentadienyl ligand in a tetrapalladium cluster
K. Monakhov, C. Gourlaouen, P. Braunstein
Chem. Comm. 48 (2012) 8317-8319
44. On the Insertion of ML_2 ($M = Ni, Pd, Pt$; $L = PH_3$) into the E-Bi Bond ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$) of a Bicyclo[1.1.1]Pentane Motif: A Case for a Carbenoid-Stabilized Bi(0) Species ?
K. Monakhov, C. Gourlaouen
Organometallics 31 (2012) 4415-4428
45. Toward accurate solvation dynamics of lanthanides and actinides in water using polarizable force fields: from gas-phase energetics to hydration free energies
A. Marjolin, C. Gourlaouen, C. Clavaguera, P.Y.Y Ren, J.C. Wu, N. Gresh, J.-P. Dognon, J.-P. Piquemal
Theo. Chem. Acc. 131 (2012)
46. Heptabismuthate $[Bi_7I_{24}]^{3-}$: A Main Group Element Anderson-Type Structure and Its Relationships with the Polyoxometalates
K. Monakhov, C. Gourlaouen, R. Pattacini, P. Braunstein
Inorg. Chem. 51 (2012) 1562-1568
47. Phosphine and solvent effects on oxidative addition of CH_3Br to $Pd(PR_3)$ and $Pd(PR_3)_2$ complexes
M. Besora, C. Gourlaouen, B. Yates, F. Maseras
Dalton Trans. 40 (2011) 11089-11094
48. Revisiting the holo- and hemidirected structural transition within the $[Pb(CO)_n]^{(2+)}$ model series using first-principles Molecular Dynamics
C. Gourlaouen, O. Parisel, H. Gerard
Dalton Trans. 40 (2011) 11282-11288
49. Importance of BackDonation in $[M-(CO)]^{(p+)}$ complexes isoelectronic to $[Au-(CO)]^{(+)}$
C. Gourlaouen, O. Parisel, J.-P. Piquemal
J. Chem. Phys. 133 (2010) 219901

50. Application of the Topological Analysis of the Electronic Localization Function to Archetypical [Pb(II)L-n](p) Complexes: The Bonding of Pb²⁺ Revisited
M.C. van Severen, C. Gourlaouen, O. Parisel
J. Comp. Chem. 31 (2010) 185-194

Travaux de recherches

Depuis mon arrivée au Laboratoire de Chimie Quantique en novembre 2010, mes travaux de recherche se sont développés autour de trois axes principaux :

- Description et propriétés de l'état fondamental d'édifices mono ou polymétalliques
- Spectroscopie d'absorption et d'émission de complexes métalliques
- Mécanisme réactionnel pour la catalyse en phase homogène

Ces travaux sont menés en étroite collaboration avec les équipes expérimentales de l'institut de chimie de Strasbourg dans un dialogue constant théorie/expérience. J'ai ainsi pu m'intégrer facilement au sein de l'équipe et de l'institut et bénéficier d'un environnement stimulant. J'ai pu valoriser mes différentes compétences (expertise en structure électronique fondamentale et analyse topologique) et acquérir de nouvelles compétences principalement dans l'étude des états excités.

En parallèle, j'ai poursuivi ma collaboration avec J.-P. Piquemal du Laboratoire de Chimie Théorique (Université de Paris 6) et J.-P. Dognon du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Catalyse pour l'énergie (IRAMIS, CEA, Saclay), sur les structures et propriétés de complexes d'éléments f.

Des collaborations ont été nouées avec X. Assfeld et A. Monari du Laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (Université de Nancy), M. Mauro et L. de Cola du Laboratoire de Chimie et des Biomatériaux Supramoléculaires (ISIS, Université de Strasbourg) et J. Weinstein (Université de Sheffield) pour l'étude des propriétés d'émission.

Introduction

Mes travaux de thèse ont porté sur les origines moléculaires de la toxicité du cation Pb^{2+} . Cette thèse a été soutenue en 2006 au Laboratoire de Chimie Théorique de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et réalisée sous la direction d'Olivier Parisel et de Bernard Silvi. Ces travaux de thèse résumés ici ont donné lieu à 11 publications. Si la toxicité du plomb était largement connue, la manière dont il affectait les voies métaboliques ne l'était pas. En 2006, peu de travaux avaient été réalisés sur des complexes du plomb, à l'exception d'un article publié par L. Shimoni-Livni dédié à la chimie de coordination du plomb.¹ Nous étions confrontés à plusieurs difficultés. La première concernait la nature des méthodes à employer pour décrire le plomb. Celui-ci étant un métal lourd, les effets relativistes devaient être bien reproduits par le pseudopotentiel employé pour décrire le métal. Sur le plan expérimental, aucune structure protéique contenant du plomb n'était connue et peu de données sur des complexes de plomb et/ou son comportement dynamique n'étaient disponibles. Shimoni-Livni avait bien mis en évidence la structure lacunaire de la sphère de coordination du plomb, mais rien n'indiquait si cette structure persistait en phase condensée et dans quelle mesure cela influait sur l'évolution de cette structure.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de la structure des complexes de plomb. Nous avons montré, en comparant des résultats non-relativistes et relativistes, que ces effets étaient peu importants sur les structures (longueurs de liaisons) et que les résultats obtenus avec des pseudopotentiels étaient de bonne qualité.² Nous avons ensuite réalisé des simulations Car-Parinello³ pour étudier le comportement du cation Pb^{2+} dans l'eau. Les résultats obtenus sur des clusters comme $[\text{Pb}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, initialement octaédriques, ont conduit à des structures lacunaires en octaèdre cis-divacant, deux molécules partant en seconde sphère de coordination. Les résultats obtenus à partir d'une simulation réalisée dans une boîte d'eau en conditions périodiques ont conduit à un résultat inverse. Partant d'un complexe hexacoordiné, une molécule d'eau supplémentaire rentre en première couche et reste stable sur les 10 ps suivantes, malgré de grandes fluctuations des distances Pb-O (allant jusqu'à 3.7 Å).⁴ Ces différents résultats ont montré une grande sensibilité de la sphère de coordination du plomb à son environnement. Des résultats obtenus sur le complexe $[\text{Pb}(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)_4]$ ont suggéré une réduction de cette sphère de coordination en présence de ces ligands plus donneurs par localisation du doublet électronique du cation dans une direction privilégiée. Cette localisation dépend de la nature des ligands, le doublet cherchant à se positionner le plus loin possible des ligands les plus donneurs (Figure 1). De plus, l'espace occupé par ce doublet libre va dépendre de l'importance du transfert de charge du ligand vers le métal, cette population supplémentaire contribuant au volume occupé par le doublet libre. Il se forme alors une zone autour du cation métallique où s'accumulent les électrons, issue de la polarisation sp du doublet $6s^2$ du cation et aussi de la donation dans les orbitales 6p des ligands. Cette zone est le bassin de valence du plomb V(Pb) de la Figure 1.

¹ 'Lone Pair Functionality in Divalent Lead Compounds' L. Shimoni-Livni, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1853

² ' $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$: Four-component density functional theory calculations, correlated scalar relativistic constrained-space orbital variation energy decompositions, and topological analysis', C. Gourlaouen, J.-P. Piquemal, O. Parisel, *J. Chem. Phys.*, 17 (2006) 174311

³ 'Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory', R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 2471

⁴ 'Exploring the Hydration of Pb^{2+} : Ab Initio Studies and First-Principles Molecular Dynamics', C. Gourlaouen, H. Gérard, O. Parisel, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 5024

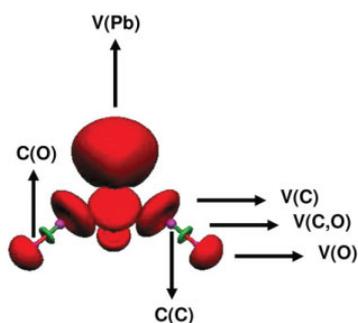


Figure 1 : Analyse ELF du complexe $[\text{Pb}(\text{CO})_3]^{2+}$. En rouge sont les bassins des paires libres, en violet les bassins de cœurs et en vert les bassins de liaison.⁵

La présence structurante de ce bassin nous a permis d'identifier deux mécanismes à l'origine de la toxicité du plomb. Expérimentalement, il a été montré que les metalloprotéines contenant des cations Zn^{2+} ou Ca^{2+} étaient parmi les plus sensibles à la présence de Pb^{2+} . Nous avons particulièrement étudié le cas de l'acide aminolévulinique déshydratase (ALAD), qui contrôle l'une des étapes de la synthèse de l'hème et qui est inhibée en présence de plomb. Cette protéine contient un cation Zn^{2+} dans une sphère de coordination tétraédrique contenant trois cystéines déprotonées et une histidine neutre. Un modèle avait été synthétisé permettant de réaliser des calculs sur un système réel.⁶ Nous avons trouvé que la substitution du zinc par le plomb était favorable en accord avec les résultats expérimentaux. De plus, nous avons montré que cette protéine est inhibée en présence de plomb à cause de la présence du bassin de valence du plomb (Figure 2). Celui-ci occupe la position où devrait se coordonner l'histidine (remplacée par un acétonitrile dans le modèle). Or cette histidine est le point de fixation du substrat de la protéine, celui-ci ne peut donc plus se fixer et la protéine est inhibée. Le premier mécanisme de toxicité est donc dû à l'impossibilité des substrats de se fixer sur les protéines à cause de la présence de ce bassin de valence.⁷ Néanmoins, dans ce cas, la structure du complexe est conservée.

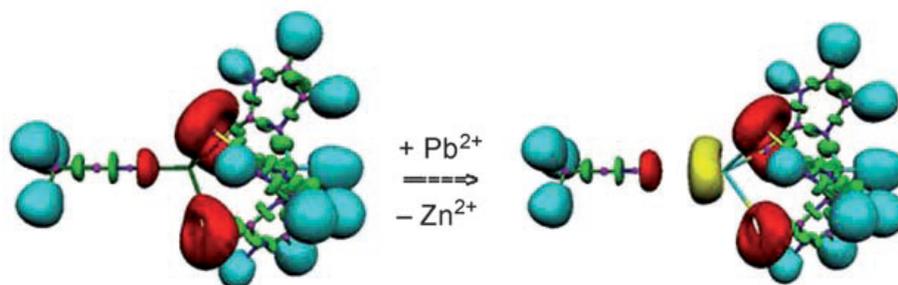


Figure 2 : Effet structural de la substitution du cation Zn^{2+} (structure gauche) par Pb^{2+} (structure droite) analysé au travers de la fonction ELF. En bleu clair sont les bassins de valence C-H, en vert les bassins de liaison, en violet les bassins de cœur des atomes, en vert les liaisons covalentes et en rouge les paires libres. La paire du plomb est coloriée en jaune.⁷

⁵ 'Application of the topological analysis of the electronic localization function to archetypical $[\text{Pb}(\text{II})\text{L}_n]^p$ complexes: The bonding of Pb^{2+} revisited', M.-C. Van Severen, C. Gourlaouen, O. Parisel, *J. Comp. Chem.*, 31 (2010) 185

⁶ 'Lead Fingers: Pb^{2+} Binding to Structural Zinc-Binding Domains Determined Directly by Monitoring Lead-Thiolate Charge-Transfer Bands', J. C. Payne, M. A. ter Horst, H. A. Godwin, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 6850

⁷ 'Is an Electronic Shield at the Molecular Origin of Lead Poisoning? A Computational Modeling Experiment' C. Gourlaouen, O. Parisel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 553

Un second mécanisme a été mis en évidence sur un modèle de la calmoduline. Cette protéine régulatrice de plusieurs voies biochimiques possède plusieurs sites de coordination de cation Ca^{2+} qui vont moduler son activité. Le calcium est heptacoordiné, dans une structure bipyramidale à base pentagonale, par des ligands oxygénés. De nouveau la substitution de Ca^{2+} par Pb^{2+} est favorable, et entraîne une large distorsion de la sphère de coordination. Néanmoins, aucun ligand n'est expulsé, seule la distribution des ligands autour du cation est affectée ainsi que les longueurs de liaison. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux qui montrent une perturbation du fonctionnement de la protéine et non une totale inhibition. Ces observations montrent que le second mode d'action du cation Pb^{2+} est du à la dénaturation du site de fixation du cation métallique.

A la fin de mes travaux de thèse, j'ai effectué un séjour post-doctoral à l'ICIQ (Institut Català d'Investigació Química, Tarragone, Espagne) dans l'équipe de F. Maseras. Ce projet de recherche a été mené en étroite collaboration avec les équipes de synthèse et de caractérisation dans le domaine de la catalyse homogène. Plusieurs mécanismes réactionnels ont été étudiés, notamment une variante du couplage de Suzuki.⁸ Cette réaction permet en trois étapes la formation d'une liaison C-C catalysée par complexe de Pd^0 . La première étape consiste en l'addition oxydante d'un composé $\text{R}^1\text{-X}$ (R^1 est un alkyle ou un aryle et X un halogène) sur le complexe de palladium. La seconde étape est une transmetallation. L'halogène coordonné au palladium est substitué par un second groupement R^2 transféré par un sel de bore (typiquement $[\text{B}(\text{OH})_3(\text{R}^2)]^-$). Il s'ensuit une élimination réductrice par couplage entre les groupements R^1 et R^2 et régénération du catalyseur.

L'étude portait sur le cas où le groupe R^1 est un α -bromosulfoxyde. Cette molécule possède deux centres stéréogéniques : sur le soufre du sulfoxyde et sur le carbone portant le brome (Figure 3). Les résultats expérimentaux avaient mis en évidence une inversion de la configuration au niveau du carbone. Les étapes de transmetallation et d'élimination réductrice ne peuvent influencer sur la configuration du carbone, cette inversion ne peut donc se produire que lors de l'étape d'addition oxydante. Il a été prouvé que l'addition oxydante d'halogénures d'aryles sur le palladium se faisait via un mécanisme concerté⁹ (Figure 3), dans lequel le métal s'insère dans la liaison C-X. Un tel mécanisme sur un α -bromosulfoxyde aurait conduit à une rétention de configuration et donc un autre mécanisme doit être envisagé.

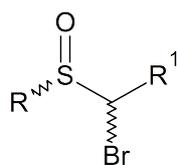


Figure 3 : Structure générale d'un α -bromosulfoxyde avec les deux centres stéréogéniques.

L' α -bromosulfoxyde possède plusieurs sites de complexation, le métal pouvant se lier soit par le brome, par l'oxygène ou par le soufre. Ces complexes engendrent plusieurs chemins possibles et notamment un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$, qui typiquement conduit à une inversion de configuration du centre réactif. Déjà proposé dans d'autres cas,¹⁰ ce mécanisme

⁸ 'A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides', N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 3437

⁹ 'Computational Characterization of the Role of the Base in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction' A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9298

¹⁰ 'The Mechanisms of the Stille Reaction', P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 4704

est issu d'une complexation sur l'oxygène¹¹ dans notre cas. Cette structure conduit naturellement à une réaction de type S_N2 (Figure 4) via une barrière très faible (13.4 kcal.mol⁻¹), les autres mécanismes possèdent des barrières plus élevées (Table 1). Notamment, le mécanisme concerté usuel (8-conc1, Figure 4) n'est pas compétitif.

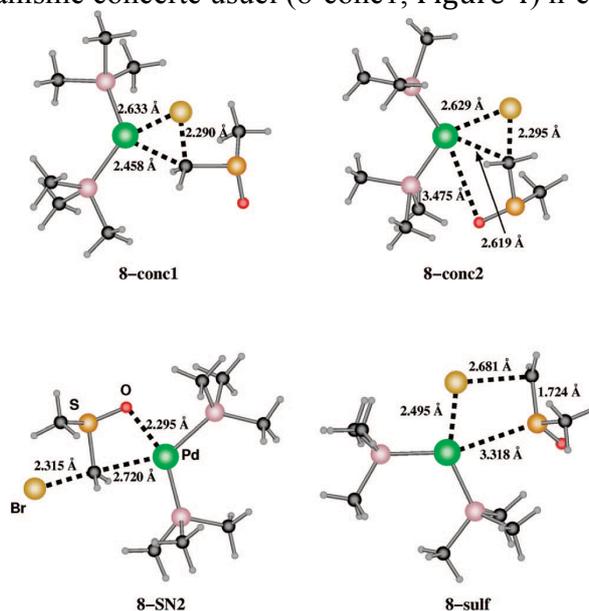


Figure 4 : Mécanismes possibles de l'addition oxydante du complexe Pd(P(Me)₃)₂ sur α-bromosulfoxide.

	Adduit	TS
Conc1	1.4	27.6
Conc2	1.5	28.8
S _N 2	5.4	18.8
sulf	2.5	23.1

Table 1 : Energies (en kcal.mol⁻¹) des premières étapes de l'addition oxydante. L'énergie de référence sont les réactifs séparés.

Ce travail post-doctoral, qui a produit quatre articles, a mis en exergue l'importance des effets d'environnement. C'est l'interaction du métal avec l'oxygène qui va guider l'attaque du métal, stabiliser le départ du brome en solution et donc la formation d'une espèce à séparation de charge intermédiaire.

J'ai réalisé ensuite un second post-doctorat au Laboratoire de Chimie de Coordination des éléments f (IRAMIS, CEA, Saclay) sous la direction de J.-P. Dognon. L'utilisation croissante des lanthanides (Ln) dans l'industrie et la nécessité de retraitement des déchets nucléaires contenant divers actinides (An) stimulent la recherche de nouvelles méthodes de recyclage permettant d'extraire spécifiquement chacune de ces terres rares. Leur cherté, et les difficultés que leur toxicité (chimique et radiologique) impose à leur emploi, accroissent l'intérêt de la modélisation. Or, au niveau théorique, le traitement est complexe du à la présence d'électrons non-appariés sur les couches 4f (Ln) ou 5f (An). Les méthodes de type Complete Active Space (CAS) sont en principe les plus appropriées mais elles sont très couteuses et limitent grandement la taille des systèmes pouvant être traités. Une alternative est

¹¹ 'Why Is the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of sp³ Carbons in α-Bromo Sulfoxide Systems Fast and Stereoselective? A DFT Study on the Mechanism' C. Gourlaouen, G. Ujaque, A. Lledós, M. Medio-Simon, G. Asensio, F. Maseras, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 4049

d'utiliser des approches classiques de type mécanique moléculaire pour étudier certaines propriétés comme la solvation.

Mon travail a consisté à réaliser les calculs *Ab initio* nécessaires pour la détermination des paramètres pour le champ de forces AMOEBA¹². Pour cela, nous devons calculer la courbe de dissociation de ces cations avec une molécule d'eau. Cette étude posait plusieurs difficultés. La présence de couches ouvertes imposait un traitement multi-référence et nous avons adopté une approche de type MRCI. Ensuite, le degré d'oxydation élevé de ces cations (typiquement +III ou +IV) implique le croisement d'états à transfert de charge de la molécule d'eau vers le cation (Figure 5). L'état « fondamental » $\text{Th}^{4+} - \text{OH}_2$ croise les états $\text{Th}^{3+} - \text{OH}_2^+$. Ces courbes ne sont pas utilisables pour le paramétrage et doivent être diabatisées. De plus, nous avons dû choisir judicieusement l'espace CAS en tirant avantage des symétries pour réduire le nombre d'état à calculer lors de l'interaction de configuration.

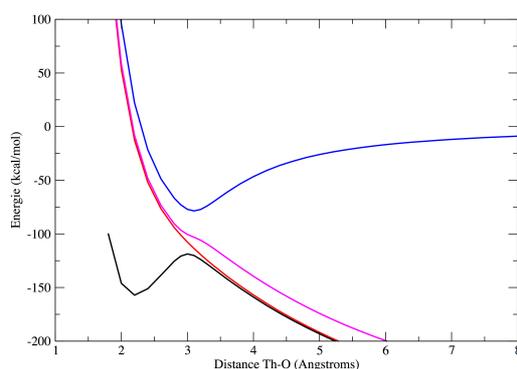


Figure 5 : Courbe de dissociation du complexe $[\text{Th}(\text{OH}_2)]^{4+}$ en symétrie C_{2v} , seuls les états A_1 sont représentés.

Pour pouvoir réaliser ces travaux, nous avons modifié l'approche de Sima *et al*¹³. Cette approche va comparer les états calculés à une géométrie à ceux obtenus à une géométrie de référence. Elle ne prend donc pas en compte une éventuelle modification de la description des états au cours de la dissociation et donc conduit à une mauvaise asymptote (Figure 6, à gauche, courbe orange). Nous avons résolu ce problème en modifiant la description de la référence,¹⁴ la nouvelle définition conduisant à la courbe diabatique recherchée (Figure 6, à droite).

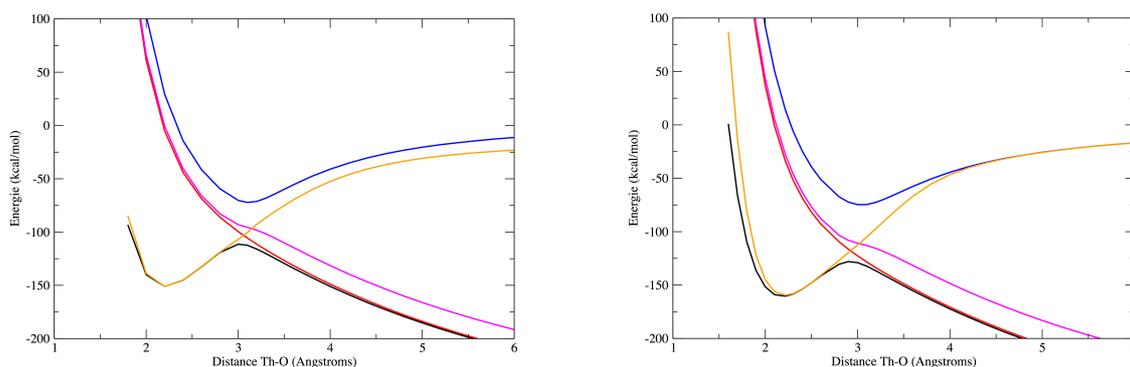


Figure 6 : Diabatisation de la courbe de dissociation (en orange) à gauche, et avec référence modifiée (à droite).

¹² 'Polarizable Atomic Multipole Water Model for Molecular Mechanics Simulation', P. Ren P, J. W. Ponder, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5933

¹³ 'Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled *ab initio* potential energy surfaces', D. Simah, B. Hartke, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4523

¹⁴ 'Understanding the structure and electronic properties of Th^{4+} -water complexes', C. Gourlaouen, C. Clavaguera, A. Marjolin, J.-P. Piquemal, J.-P. Dognon, *Can. J. Chem.*, 91 (2013) 821

Ce verrou tombé, les données nécessaires pour paramétrer le thorium dans AMOEBA étaient disponibles. Et cette méthode a pu être étendue à d'autres cations, notamment La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Am^{3+} , et Cm^{3+} . Pour juger de la qualité des résultats, des simulations ont ensuite été réalisées pour déterminer les énergies d'hydratation de ces cations. Les résultats obtenus étaient en excellent accord avec les valeurs disponibles dans la littérature¹⁵ et ont fait l'objet de quatre articles.

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de ma thèse et de mes stages post-doctoraux m'a permis d'aborder différents domaines de la chimie théorique, que ce soient les propriétés structurales de l'état fondamental, de la réactivité et également des systèmes multi-références. J'ai pu me former aux méthodes d'analyses topologiques (ELF, NCI) et acquérir une expérience dans l'étude des complexes métalliques. L'ensemble de ces outils a été valorisé lors de mon recrutement au Laboratoire de Chimie Quantique à Strasbourg.

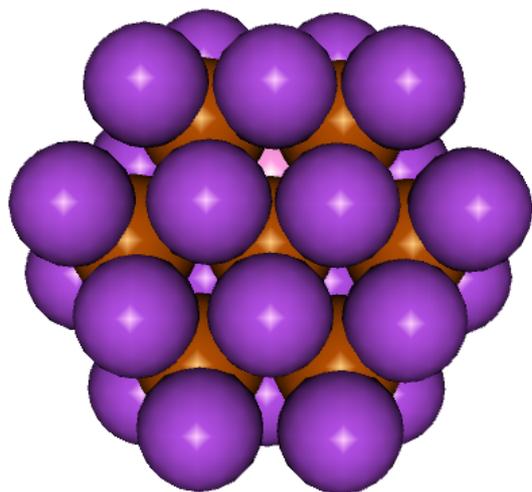
¹⁵ 'Hydration gibbs free energies of open and closed shell trivalent lanthanide and actinide cations from polarizable molecular dynamics', A. Marjolin, C. Gourlaouen, C. Clavaguéra, P. Y. Ren, J.-P. Piquemal, J.-P. Dognon, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2471

I Description et propriétés de l'état fondamental d'édifices mono ou polymétalliques

La fonction de localisation électronique (ELF) est un outil puissant pour analyser les édifices moléculaires et déterminer la présence ou non d'interactions fortes entre atomes et le cas échéant la nature de cette interaction. Cette analyse peut être complétée pour mettre en évidence la présence d'interactions faibles que nous regrouperons en trois groupes : attractives électrostatiques (charge-charge ou liaison hydrogène), dispersives (Van der Waals) ou répulsives (charge-charge ou répulsion stérique). Nous reprenons ici le découpage adopté pour les études NCI (Non-Covalent Interactions). Ces outils ont permis de nouer des collaborations au sein de l'Institut de Chimie de Strasbourg, notamment avec les équipes de P. Braunstein, de S. Dagorne et D. Matt.

I.a Edifice d'éléments du groupe principal

Cette étude a été menée en collaboration avec l'équipe de P. Braunstein. K. Monakhov a synthétisé de nombreux complexes polymétalliques contenant des cations des colonnes 14 et 15. A leur degré d'oxydation commun (+II pour la famille du plomb et +III pour celle du bismuth) ou à des degrés inférieurs, ces éléments possèdent une paire électronique ns^2 ($n=3$ à 6) et des orbitales np partiellement ou totalement vacantes, les couches sous-jacentes $(n-1)d$ pleines étant généralement inertes. Ce remplissage électronique confère des caractéristiques particulières à ces éléments qui présentent fréquemment des sphères de coordination lacunaires mises en évidence notamment par L. Shimon-Livni.¹ Cette lacune est liée à la coordination des ligands, au travers de la donation électronique vers les orbitales p vides du cation et de la polarisation de la paire ns^2 . Cette dernière va avoir tendance à se déformer dans la direction opposée au ligand le plus donneur⁷ en repoussant les éventuels ligands présents.



K. Monakhov a synthétisé un agrégat mixte d'iode et de bismuth $[Bi_7I_{24}]^{3-}$.¹⁶ Nous avons cherché à comprendre la structure et la nature des liaisons à l'intérieur de cet édifice. La principale interrogation provenait des différentes distances Bi-I observées. Quatre groupes sont identifiables. Un ensemble de liaisons courtes, à 2.84 Å, entre chacun des cations Bi^{3+} de la couronne (notés Bi_p) et deux anions I^- , liés uniquement à un seul cation (notés I_e). Un second groupe est à distance intermédiaire, à 3.08 Å, liant le Bi^{3+} central (Bi_c) aux six I^- centraux (I_c). Le troisième groupe est à longue distance, à 3.40 Å, et lie les I^- centraux (I_c) à chacun des atomes de bismuth périphériques (Bi_p). Enfin le dernier groupe comprend les distances entre les anions pontant entre deux cations de la couronne. Ces distances ne sont pas équivalentes avec une distance relativement courte (3.08 Å) et une longue (3.14 Å). Toutes ces données sont regroupées sur la Figure 7. Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette dispersion dans les distances Bi-I. Nous

¹⁶ 'Heptabismuthate $[Bi_7I_{24}]^{3-}$: A Main Group Element Anderson-Type Structure and Its Relationships with the Polyoxometalates', K. Y.. Monakhov, C. Gourlaouen, R. Pattacini, P. Braunstein *Inorg. Chem.* 51 (2012) 1562

avons optimisé la structure en DFT avec le logiciel ADF puis effectué l'analyse ELF avec le logiciel DGRID.

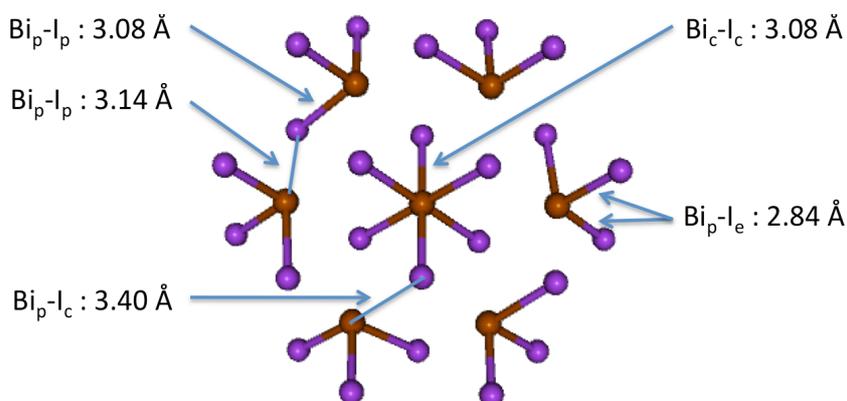


Figure 7 : Structure du complexe $[\text{Bi}_7\text{I}_{24}]^{3-}$, les anions I sont en violet et les cations Bi^{3+} en brun. Vue du dessus.

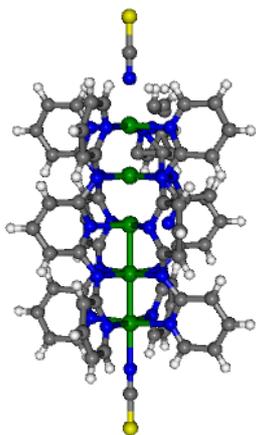
L'analyse orbitale est insuffisante pour expliquer cette structure et nous sommes donc passés à l'analyse ELF. Cette analyse montre clairement un comportement différent entre le Bi central et les Bi périphériques. Autour du cation central, la distribution des ligands est octaédrique et homogène. Cela se retrouve dans les structures ELF, avec un bassin de valence déformé en forme de dé : les faces sont creusées (correspondant à un minimum de la fonction ELF) en direction d'un anion. Les sommets du dé pointent au centre de chaque triangle défini par trois anions. Cette structure est totalement équivalente à celle que nous avons observée pour le complexe $[\text{Pb}(\text{CO})_6]^{2+}$.¹⁷ A l'inverse, le bassin de valence des atomes de bismuth périphériques n'est pas isotrope, il est compressé en direction des anions externes (I_e , Figure 7) et s'étend dans la direction opposée, c'est à dire des Bi_p vers les anions centraux Bi_c . De plus, l'épaisseur du bassin ELF n'est pas identique pour les deux liaisons $\text{Bi}_p\text{-I}_p$ à l'image des deux distances différentes observées : le bassin est plus épais là où la distance est la plus longue.

Nous pouvons donc maintenant expliquer les différences de liaisons observées en les comparant avec ce que nous avons obtenu sur la série des complexes plomb-carbonyles et d'autres ligands⁵. La distribution homogène de ligands tous identiques pour le bismuth central explique l'homogénéité des distances et leur longueur : le bassin de valence ne pouvant s'étendre dans une direction, l'ensemble des ligands est repoussé d'où la valeur Bi-I intermédiaire observée. Les anions iodures extérieurs liés à un seul cation auront tendance à se rapprocher et donc polariser le bassin de valence. En trans se trouvent les anions centraux liés au Bi central, dont le caractère donneur est moindre à cause de cette seconde interaction. En conséquence, ils vont se retrouver rejetés des cations périphériques d'où la structure avec deux liaisons courtes en trans de deux liaisons longues. Enfin, les anions pontant entre deux cations périphériques sont en trans d'un autre anion pontant d'où des distances moyennes assez similaires à celles observées pour les distances $\text{Bi}_c\text{-I}_c$. La petite anisotropie montre néanmoins que chaque bismuth périphérique tente de recouvrir une sphère de coordination de type ML_3 diminuant la répulsion entre les électrons des anions et ceux générant le bassin de valence externe du cation. L'agrégat peut donc grossièrement se décrire comme une cage de Bi_6I_{18} enserrant un anion BiI_6^{3-} , cette cage étant elle-même composée de 6 sous-unités de BiI_3 .

¹⁷ 'Understanding Lead Chemistry from Topological Insights: The Transition between Holo- and Hemidirected Structures within the $[\text{Pb}(\text{CO})_n]^{2+}$ Model Series', C. Gourlaouen, H. Gérard, J.-P. Piquemal, O. Parisel, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 2730

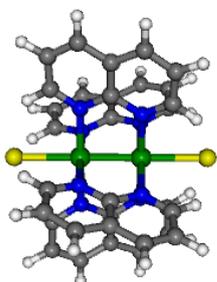
La déformation des structures que nous avons mise en évidence pour les complexes de plomb due à la polarisation de la couche de valence du cation se retrouve dans les complexes de bismuth. Ce comportement est probablement commun à l'ensemble des cations isoélectroniques à Pb^{2+} .

I.b Structure de fils métalliques



Les nano-fils métalliques sont des complexes dans lesquels des cations métalliques sont contraints de rester proches par leur sphère de coordination. Il en résulte une chaîne linéaire de cations en interaction que la répulsion coulombienne tendrait normalement à éloigner. Ces complexes possèdent de nombreuses propriétés intéressantes expérimentalement : magnétiques, transport électronique ... Leur domaine d'application principal est le transport d'énergie ou d'information en nano-électronique. Notre laboratoire a étudié intensivement ces structures.¹⁸ Jusqu'à présent ces études s'étaient concentrées sur les métaux de la première ligne de transition (Co, Ni principalement) et l'aspect topologique n'a pas été abordé. Ces dernières années, des complexes de ruthénium ont été synthétisés comprenant des chaînes jusqu'à 5 atomes¹⁹. Bien que constitués de

cations Ru^{2+} de configuration d^6 , donc normalement singulets à couches fermées, la plupart de ces complexes sont paramagnétiques. Cette propriété ne semble pas être influencée par les ligands latéraux, mais un changement des ligands terminaux peut faire passer le système dans un état diamagnétique. Le remplacement d'un ligand iodo ou isothiocyano par un cyano possède cette propriété.²⁰



Nous avons entrepris l'étude de plusieurs complexes contenant 2 ou 3 cations Ru^{2+} ($4d^6$), puis nous avons élargi cette étude aux voisins du ruthénium Fe^{2+} ($3d^6$), Tc^{2+} ($4d^5$), Rh^{2+} ($4d^7$) et Os^{2+} ($5d^6$). Cette étude a été menée en DFT à l'aide du logiciel ADF. Nous avons commencé par un système simple $[Ru_2(napy)_4(Cl)_2]^{2+}$. Ce complexe est de symétrie D_4 . L'état fondamental de ce complexe est triplet, chacun des atomes de ruthénium portant un électron célibataire. Nous avons tenté d'optimiser le singulet couche fermée sans succès. La stabilité de l'état triplet est due

à la stricte dégénérescence de deux OM par symétrie. Un singulet couche fermée impose la rupture de la symétrie qui n'a pas lieu ou un système multi-référence qui ne peut être traité en DFT. Des tests supplémentaires ont été réalisés sur ce système en CASPT2 sur la géométrie triplet obtenue en DFT. Les résultats obtenus sont identiques avec une plus grande stabilité du triplet par rapport aux singulets calculés.

Ce triplet est inattendu si nous considérons le champ de ligand octaédrique des cations et leur configuration d^6 . L'éclatement du champ cristallin entre orbitales t_{2g} pleines et e_g vides devrait

¹⁸ 'Two Linear Undecanickel Mixed - Valence Complexes: Increasing the Size and the Scope of the Electronic Properties of Nickel Metal Strings', R. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-A. Hua, Y. Song, M.-M. Rohmer, M. Bénard, S.-M. Peng *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2045

¹⁹ 'Extended Metal-Atom Chains with an Inert Second Row Transition Metal: $[Ru_5(\mu_5-tpda)_4X_2]$ ($tpda^{2-}$ = tripyridyldiamido dianion, $X = Cl$ and NCS)', C. Yin, G.-C. Huang, C.-K. Kuo, M.-D. Fu, H.-C. Lu, J.-H. Ke, K.-N. Shih, Y.-L. Huang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, C.-H. Chen, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10090

²⁰ 'Synthesis and Characterization of $Ru_2(DMBA)_4X_2$ ($X = CN, N_3, N(CN)_2, I$): Controlling Structural, Redox, and Magnetic Properties with Axial Ligands', W.-Z. Chen, T. Ren, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8847

conduire à un singulet. La combinaison des orbitales t_{2g} formant deux liaisons π et une δ liante et antiliante toutes occupées, celle des e_g , liaisons σ et une δ , de nouveau liante et antiliante cette fois vide. L'état triplet s'explique par le passage de la σ liante issue d'une combinaison des e_g d_{z^2} sous les orbitales π antiliantes issues des combinaisons des t_{2g} d_{xz} et d_{yz} . Les deux schémas orbitaux sont présentés Figure 8.

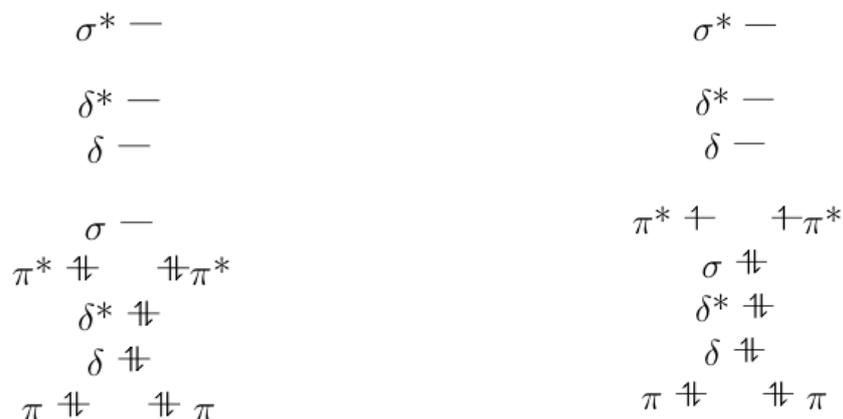


Figure 8 : Schéma orbitalaire simplifié du singulet couche fermée (à gauche) et du triplet (à droite) du complexe de $[\text{Ru}_2(\text{napy})_4(\text{Cl})_2]^{2+}$. Seules les interactions entre les orbitales d de chaque cation sont représentées.²¹

Le schéma orbitalaire de la Figure 8, qui reproduit l'ordre des orbitales Kohn-Sham est très similaire à celui du dioxygène. Dans le complexe, la liaison Ru-Ru est multiple, combinaison d'une liaison σ et de deux demi-liaisons π . L'analyse ELF du complexe montre bien la présence d'un bassin de liaison Ru-Ru (voir Figure 9). Ce bassin est faiblement peuplé, 1.01 électrons, et sa structure est inhabituelle. Comme attendu pour un bassin de liaison multiple, il n'est pas cylindrique mais adopte une forme carrée dont les pointes correspondent aux orbitales π qui contribuent à ce bassin.

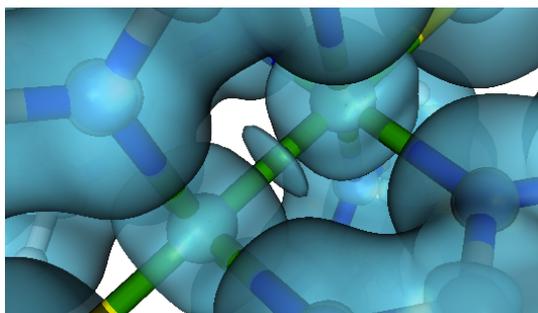


Figure 9 : Analyse ELF du complexe $[\text{Ru}_2(\text{napy})_4(\text{Cl})_2]^{2+}$. Grossissement sur la région centrale où est localisé le bassin Ru-Ru.

Le schéma orbitalaire que nous avons établi pour le dimère de ruthénium est généralisable aux éléments de sa colonne. Les calculs réalisés avec le cation Fe^{2+} et Os^{2+} conduisent exactement aux mêmes résultats. Il n'y a pas de modifications significatives des caractéristiques. Seules les distances M-L et M-M croissent, du fer à l'osmium, en accord avec une taille plus importante de ces éléments. Pour la distance M-M, elle passe de 2.205 Å pour le fer, à 2.336

²¹ 'Metal-metal bonding in 1st, 2nd and 3rd row transition metal complexes: a topological analysis', B. Schweitzer, C. Daniel, C. Gourlaouen, *J. Mol. Mod.* 23 (2017) 163

Å pour le ruthénium et à 2.402 Å pour l'osmium. Toujours suivant ce schéma orbitalaire (Figure 8), le complexe de technétium devrait être singulet par retrait de deux électrons et la liaison Tc-Tc triple. Celui de rhodium devrait aussi être singulet par ajout de deux électrons par rapport au complexe de ruthénium et former une liaison simple. Les calculs confirment ces hypothèses. L'état fondamental des complexes $[\text{Tc}_2(\text{napy})_4(\text{Cl})_2]^{2+}$ et $[\text{Rh}_2(\text{napy})_4(\text{Cl})_2]^{2+}$ est singulet. La distance M-M augmente de Tc^{2+} (2.188 Å) à Ru^{2+} (2.336 Å) et Rh^{2+} (2.490 Å). L'analyse ELF est cohérente. Le bassin Rh-Rh est typique d'une liaison simple, de forme cylindrique et moins peuplé (0.37 e^-) que celui du ruthénium (1.02 e^-). Le bassin Tc-Tc est plus peuplé (1.67 e^-) et divisé en 4 lobes (Figure 10).

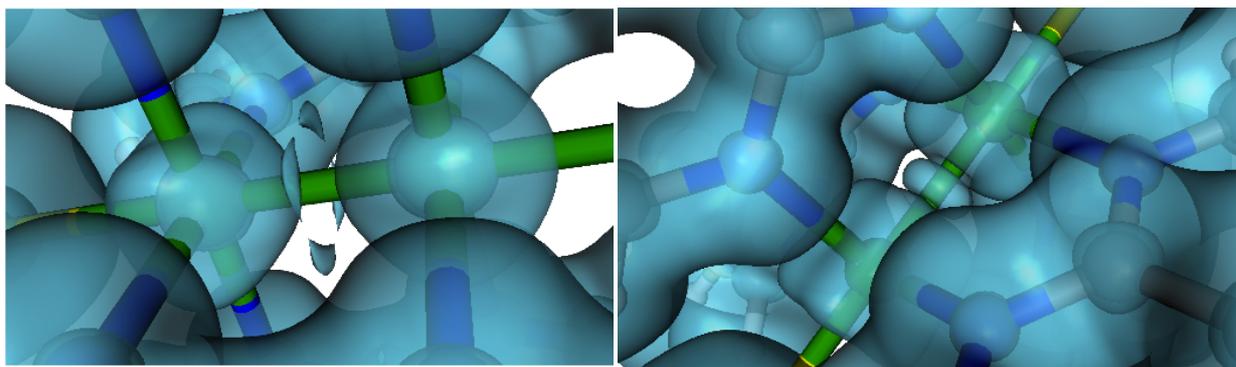
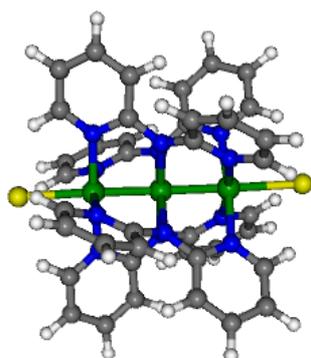


Figure 10 : Analyse ELF des complexes $[\text{Tc}_2(\text{napy})_4(\text{Cl})_2]^{2+}$ (à gauche) et $[\text{Rh}_2(\text{napy})_4(\text{Cl})_2]^{2+}$ (à droite).

L'ensemble de ces résultats montre que les caractéristiques de ces complexes sont déterminées par la nature du cation et l'occupation des OM impliquées dans la liaison M-M. Le rôle du ligand latéral (napy) est marginal, ses OM ne se mélangeant pas avec celles du fragment métallique. Nous avons testé le rôle du ligand axial en remplaçant le ligand chloro par d'autres ligands. Pour effectuer notre choix, nous nous sommes basés sur la série spectrochimique. Nous avons testé un ligand intermédiaire (thioisocyanate) et un ligand champ fort (cyano). Notre hypothèse était qu'en renforçant le caractère donneur du ligand axial, nous déstabiliserions l'orbitale σ pour la faire repasser au dessus des π antiliantes. La complexation par un ligand SCN^- ne change rien aux caractéristiques du complexe. En présence d'un cyano, l'état fondamental est singulet, l'état triplet est déstabilisé de 10.7 kcal.mol^{-1} . Cette inversion des états singulet et triplet n'est pas due à la déstabilisation de l'orbitale σ liante mais à la brisure de symétrie D_4 vers une symétrie D_2 . Cette brisure est due au mélange entre les orbitales π du ligand et une des OM π antiliantes des cations. Nous avons donc montré qu'il était possible de changer l'état fondamental du fil en jouant sur le contre-ion situé à l'extrémité du fil.



Nous avons ensuite étendu notre étude à des trimères de ruthénium. Nous avons étudié le complexe ci-contre synthétisé par J.-F. Berry.²² Nous avons pu optimiser le complexe dans ses états singulet, triplet et quintuplet. Les résultats DFT sont ambigus et ne permettent pas de trancher quand à l'état de spin fondamental. Néanmoins les paramètres structuraux calculés pour l'état singulet sont plus cohérents avec la structure expérimentale et cet état est légèrement plus stable que les autres. Nous avons analysé la

²² 'Mono-, di-, and tri-ruthenium complexes with the ligand 2,20-dipyridylamide (dpa): insights into the formation of extended metal atom chains' J. F. Berry, F. A. Cotto, C. A. Murillo', *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2004) 3847

structure à l'aide de la fonction ELF. Comme pour le dimère il y a présence de bassins de liaisons Ru-Ru (Figure 11). Ces bassins sont nettement moins peuplés ($0.35 e^-$ par bassin) que dans le dimère triplet ($1.02 e^-$). La distance 2.314 \AA est comparable au dimère (2.336 \AA). Cet affaiblissement de la population des bassins peut être lié à la nature des orbitales liantes qui sont du type δ à la différence du dimère.

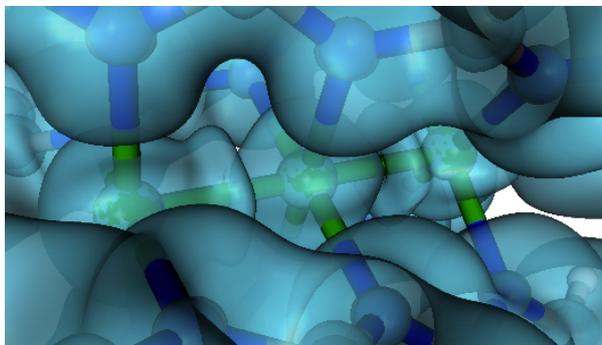
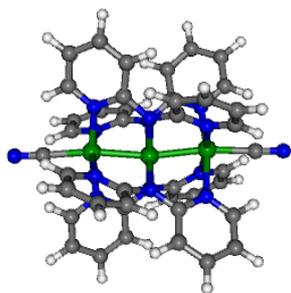


Figure 11 : Analyse ELF du trimère de ruthénium dans son état singulet.



Dans le trimère, la substitution du ligand chloro en fin de chaîne lève la dégénérescence entre les états. Nous n'avons pas pu obtenir le singulet. L'état le plus bas trouvé est triplet avec une distribution de spin principalement localisé sur le ruthénium central. Comme pour le dimère, les orbitales π du cyano se mélangent avec une des orbitales π pour briser la symétrie D_4 . Cela se traduit par une distorsion de la chaîne qui n'est plus linéaire (voir figure ci-contre). Il est donc possible de modifier l'état de spin fondamental pour les trimères comme pour les dimères malgré l'atténuation des effets de bord dus à l'allongement de la chaîne.

Grâce à l'ensemble de ces travaux nous avons pu mettre en évidence l'existence de liaisons métal-métal dans des environnements très variés. Les outils d'analyse, comme la fonction ELF, ont permis de mettre en évidence la présence ou l'absence de ces bassins et en association avec d'autres outils d'en expliquer l'origine.²¹

I.c Role des interactions faibles dans la structure des complexes

L'équipe de D. Matt du laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et Catalyse a synthétisé une série de complexes métalliques dont un des ligands est un carbène N-hétérocyclique (NHC) portant des groupes fluorénylidènes ramifiés. Ces complexes encombrés ont la particularité de permettre l'approche à courtes distances d'atomes d'hydrogène (via des méthylènes CH_2) du centre cationique. Ceci a conduit à l'étude de deux familles de complexes. L'une coordonnant un Pd^{2+} et la seconde liée à des cations d^{10} comme Au^+ . La problématique était différente pour les deux complexes.

Dans les complexes de palladium, la question posée était liée à la perte de la libre rotation du groupe fluorénylidène autour de sa liaison avec le carbène après complexation. Le cation Pd^{2+} est lié à deux anions chlorures, une pyridine et un NHC (Figure 12). Dans l'exemple proposé, le carbone aliphatique du fluorénylidène est porteur d'une chaîne éthyle. Le NHC est simple, mais des composés similaires avec un noyau benzène fusionné à l'hétérocycle ont aussi été

synthétisés. Dans le complexe de la Figure 12, les distances H-Pd ne sont pas toutes identiques et se répartissent en deux courtes (*ca* 2.60 Å) et deux longues (*ca* 2.75 Å). Ceci se retrouve dans les distances H-Cl qui présentent la même distribution avec deux courtes (*ca* 2.90 Å) et deux longues (*ca* 3.05 Å). La figure NCI montre que cette succession de distances courtes est stabilisée par un réseau d'interactions de type électrostatique entre le cation et les hydrogènes et d'interactions de type Van der Waals entre les hydrogènes et les chlorures. Cet ensemble de huit interactions stabilisantes est suffisant pour bloquer la rotation du groupe fluorénylidène. La rotation d'un des deux bras requérant la rupture simultanée de quatre de ces interactions.

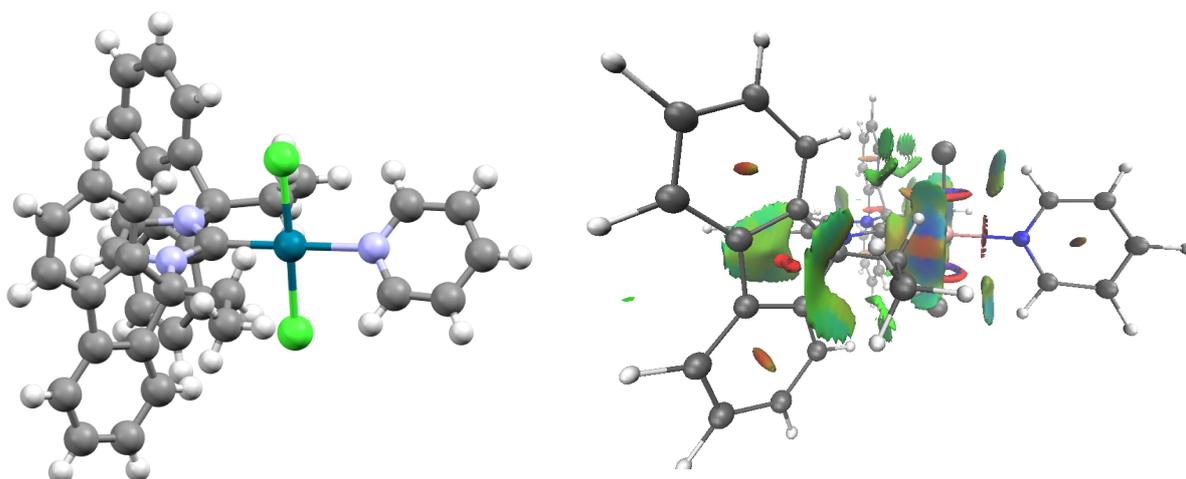


Figure 12 : Structure du complexe de palladium (à gauche) et analyse NCI (à droite) de ce complexe. En vert les forces de Van der Waals attractives, en bleu les forces électrostatiques attractives et en rouge les zones de répulsion stérique.

La seconde famille de composés, contenant des cations d^{10} de la colonne 11, présente des caractéristiques géométriques différentes de celles des complexes de palladium. A contrario de ces derniers, le complexe d' Ag^+ présente une structure inversée avec les fluorénylidènes tournés du côté du cation (Figure 13). Le passage d'un cation d^8 à un cation d^{10} , en faisant disparaître une série d'interaction stabilisante entre les hydrogènes du CH_2 de l'éthyle et les anions portés par le Pd^{2+} fait basculer la structure du complexe.

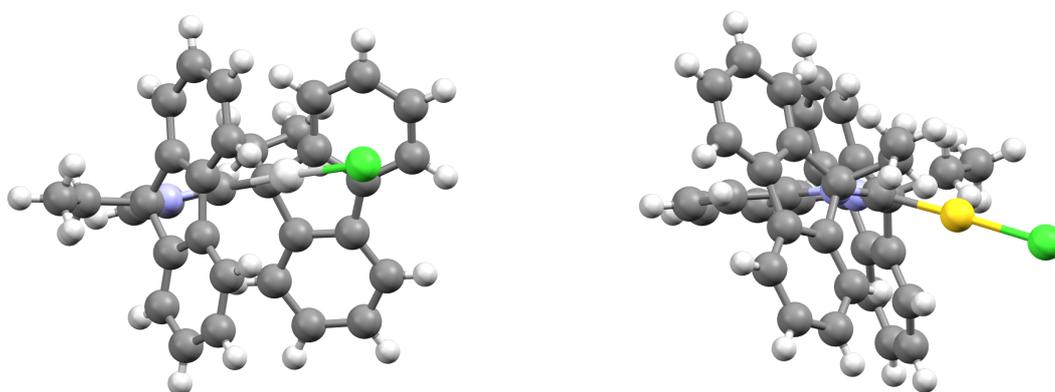


Figure 13 : Structure des complexes d'argent (à gauche) et d'or (à droite).

Une dernière étude sur cette famille de composés a porté sur la structure inhabituelle de certains composés contenant le cation Au^+ . En fonction de la chaîne portée par le fluorénylidène la structure de diffraction X du complexe peut faire apparaître une sortie du cation Au^+ hors du plan du NHC (Figure 13). Cette déviation est observée dans le cas d'une chaîne éthyle, mais disparaît en présence d'une chaîne butyle. Un tel comportement est

surprenant car cette structure impose aux fluorénylidènes de se positionner du côté du noyau benzénique. Ceci est en principe défavorable stériquement. De plus, cette sortie hors plan de l'or est défavorable, diminuant le recouvrement entre les orbitales du cation et celles du ligands. La sortie hors plan est importante, l'angle de déviation est de 21° dans la structure de diffraction X. La courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion montre que la sortie hors plan du cation Au^+ est peu coûteuse. Nous avons tracé cette courbe pour un complexe dans lequel la chaîne éthyle a été remplacée par un hydrogène. Dans ce cas, le complexe le plus stable est plan, et la sortie du cation hors du plan coûte environ 2 kcal.mol^{-1} . Dans le complexe avec la chaîne éthyle, la structure coudée est bien la plus stable, plus basse en énergie que la structure plane de $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette structure coudée engendre une différence dans les distances Au-H d'un même CH_2 avec une distance courte (2.4 \AA) et une longue (3.2 \AA). La formation de deux interactions Au-H très forte permet de stabiliser la structure hors plan. Néanmoins, la différence d'énergie entre les deux structures permet d'expliquer l'identité des signaux RMN associés à ces protons. En effet, la faible barrière permet de basculer d'une face à l'autre du plan de manière libre rendant les deux protons équivalents de manière dynamique.

Ces observations permettent de comprendre l'existence de cette structure coudée par la formation de liaisons M-H fortes avec les CH_2 de l'éthyle. Néanmoins, elle ne rendent pas compte de la différence de structure observée avec le complexe portant une chaîne butyle. Un autre élément doit intervenir, le calcul ayant montré que la structure coudée est également la plus stable de $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Après analyse de la structure X du complexe à chaîne éthyle nous avons constaté que les complexes s'empilaient de telle sorte que les anions chlorures forment également une interaction faible avec des hydrogènes du complexe suivant (Figure 14). Cette interaction n'est possible que pour la structure coudée et apporte un surcroît de stabilité à cette dernière de l'ordre de $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à la structure plane. Dans le cas du butyle, cet enchaînement de complexes n'existe pas. Il semble donc que les interactions faibles intermoléculaires expliquent la différence de comportement à l'état solide.

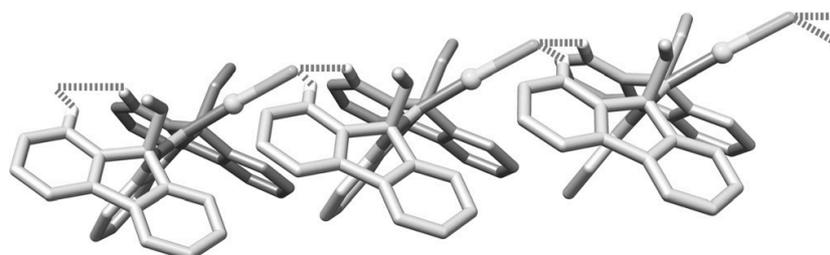


Figure 14 : Structure de l'empilement du complexe d'or avec la chaîne alkyle.

Cette étude²³ a permis de mettre en évidence le rôle structural fondamental des liaisons M-H intramoléculeaires mais aussi de liaisons intermoléculaires dans le comportement de cette famille de complexes.

²³ "Hummingbird" Behaviour of N-Heterocyclic Carbenes Stabilises Out-of-Plane Bonding of AuCl and CuCl Units', M. Teci, E. Brenner, D. Matt, C. Gourlaouen, L. Toupet, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 10997

II Spectroscopie d'absorption et d'émission de complexes métalliques

J'ai développé cette thématique depuis mon arrivée au laboratoire. Ces projets sont l'occasion de développer des collaborations avec diverses équipes d'expérimentateurs et de théoriciens. De plus, le développement récent des outils théoriques permet l'optimisation des états excités en DFT en tenant compte du solvant ou bien, en combinaison avec la mécanique moléculaire, de tenir compte de la présence de manière explicite de l'environnement moléculaire comme dans des protéines. Enfin, cela va permettre d'étendre l'étude des interactions métal-métal aux états excités.

II.a Luminescence d'un dérivé de porphyrine

Ce projet a été mené en collaboration avec V. Heitz et J.-P. Sauvage du laboratoire de Chimie Organo-Minérale de l'Université de Strasbourg et L. Flamigni de l'institut ISOF de l'Université de Bologne qui ont synthétisé et caractérisé ce dérivé de porphyrine complexé par un atome de zinc. Cette molécule (Figure 15) est en fait un fragment d'un assemblage plus complexe. Les deux fragments phénantrolines complexant un cation cuivre qui permet, via un pont, de faire la jonction avec un second dérivé. La molécule présentée possède des propriétés remarquables de luminescence avec plusieurs pics bien séparés de fluorescence (Figure 15).²⁴ Nous avons alors cherché à identifier les états responsables de cette émission.

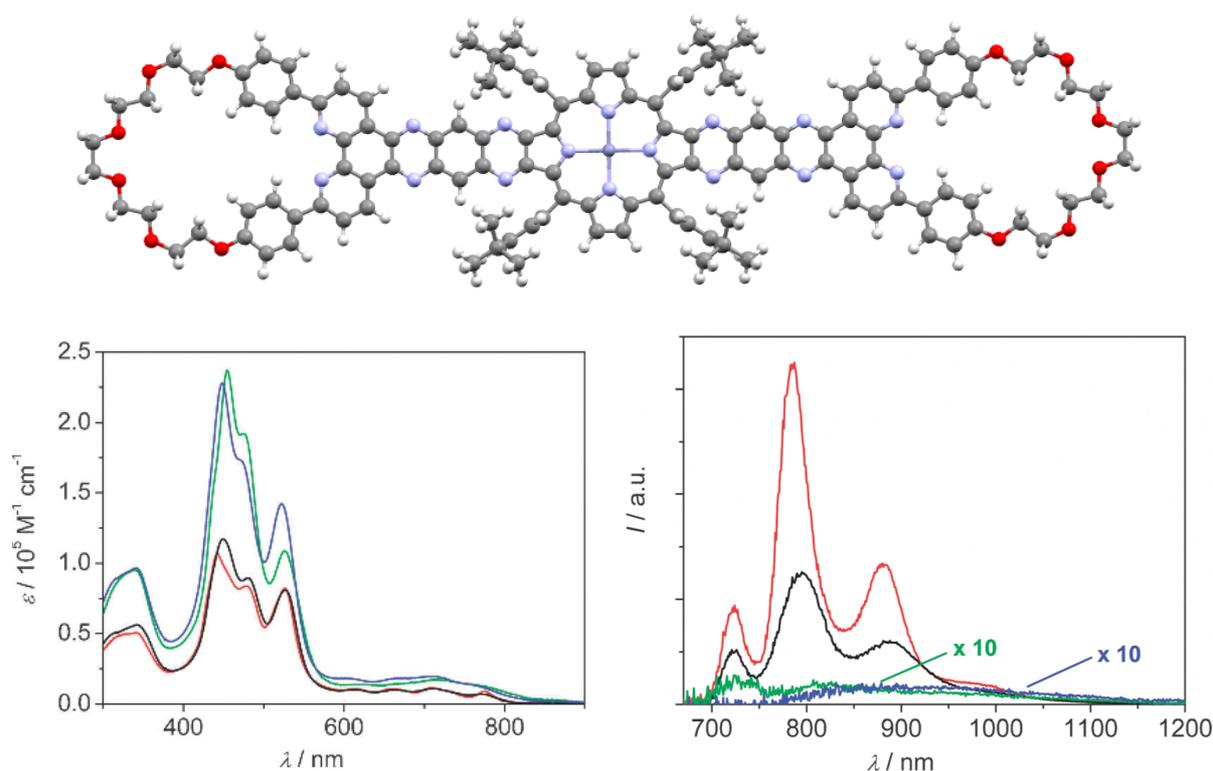


Figure 15 : Structure du complexe de zinc (haut) et spectres expérimentaux d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) du complexe de zinc dans différents solvants : toluène (en noir), CCl_4 (en rouge), THF (en vert) et DCM (en bleu).

²⁴ 'Near-infrared dual luminescence from an extended zinc porphyrin', B. Ventura, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, L. Flamigni', *Chem. Commun.*, 48 (2012) 1021

Cette étude représentait un défi de par la taille du système considéré. Le complexe entier possède 341 atomes. Si l'optimisation de géométrie est faisable, le calcul du spectre d'absorption et l'optimisation des états excités dépassent les capacités des moyens de calcul à notre disposition. Nous avons donc choisi de couper les chaînes de polyéthylène glycol en faisant l'hypothèse qu'elles n'intervenaient pas dans les excitations, n'étant pas conjuguées avec le système π du noyau porphyrine. De plus, pour diminuer le temps de calcul nous avons choisi de travailler dans le groupe de symétrie D_{2h} . Enfin, comme nous disposons des résultats obtenus dans le toluène, nous avons travaillé en phase gaz. Les calculs ont été réalisés au niveau DFT (fonctionnelle B3LYP, base DZP) avec le logiciel ADF. Le spectre d'absorption théorique obtenu ainsi que la structure du complexe étudié sont représentés Figure 16.²⁵

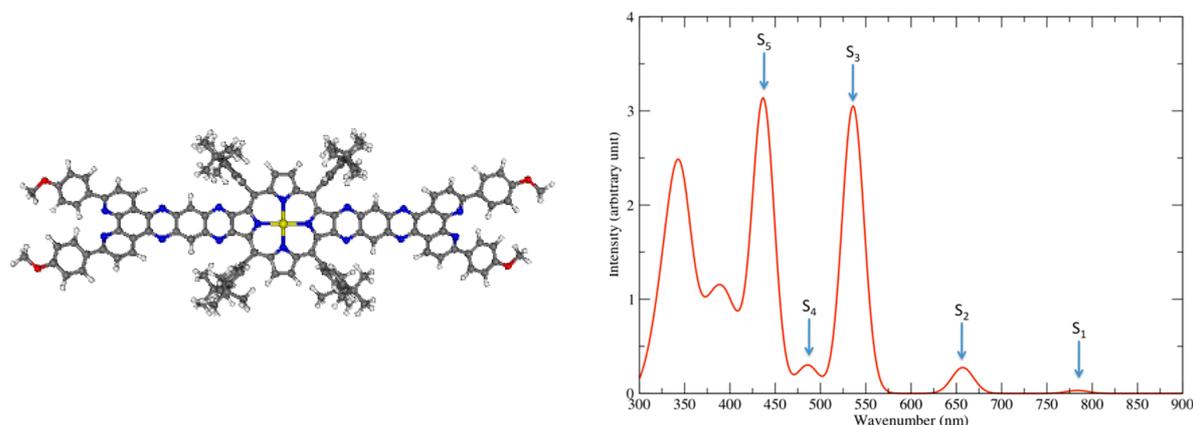


Figure 16 : Structure du complexe étudié (à gauche) et spectre d'absorption théorique (à droite).

Nous retrouvons les principales bandes expérimentales. Le singulet le plus bas (S_1 sur la Figure 16) est à 784 nm (780 nm expérimentalement). Le singulet S_2 à 657 nm. Les deux grands pics expérimentaux (541 nm et 449 nm plus l'épaule à 487) ont leur pendant théorique (536 (S_3), 437 (S_5) et 486 (S_4) nm). Cette excellente correspondance valide les choix que nous avons faits en terme de symétrie et simplification. Nous avons déterminé la nature des transitions par l'étude des différences de densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité à la géométrie de Franck-Condon (Figure 17).

Toutes ces transitions sont centrées sur le ligand, il n'y a aucune transition de type transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). A l'inverse, le noyau porphyrine proprement dit est impliqué dans la plupart d'entre elles. Quelques généralités se dégagent de ces transitions. Le noyau porphyrine est généralement donneur comme le groupe phénantroline-phénoxy. A l'inverse, la partie pyrazino-quinoxaline a un comportement accepteur. La seule différence importante est la forêt de petits pics entre 600 nm et 800 nm, dans une région où nous n'avons identifié que deux pics. Cette différence peut provenir de notre choix de symétrie trop élevée dans laquelle seules les transitions de symétrie B_{1u} , B_{2u} , et B_{3u} ont une force d'oscillateur non-nulle. Par exemple, si les pics S_1 et S_3 expliquent les transitions expérimentales à 780 et 657 nm, deux autres pics 620 et 720 nm peuvent être expliqués par des transitions B_{1g} (726 nm) et A_g (609 nm) qui ont des forces d'oscillateur nulles en D_{2h} . Ces pics pourraient également être générés par un couplage vibronique, mais la taille du système rend difficile le calcul de ce couplage.

²⁵ 'NIR Dual Luminescence from an Extended Porphyrin. Spectroscopy, Photophysics and Theory' C. Gourlaouen, C. Daniel, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, B. Ventura, L. Flamigni, *J. Phys. Chem. A*, 118 (2014) 3616

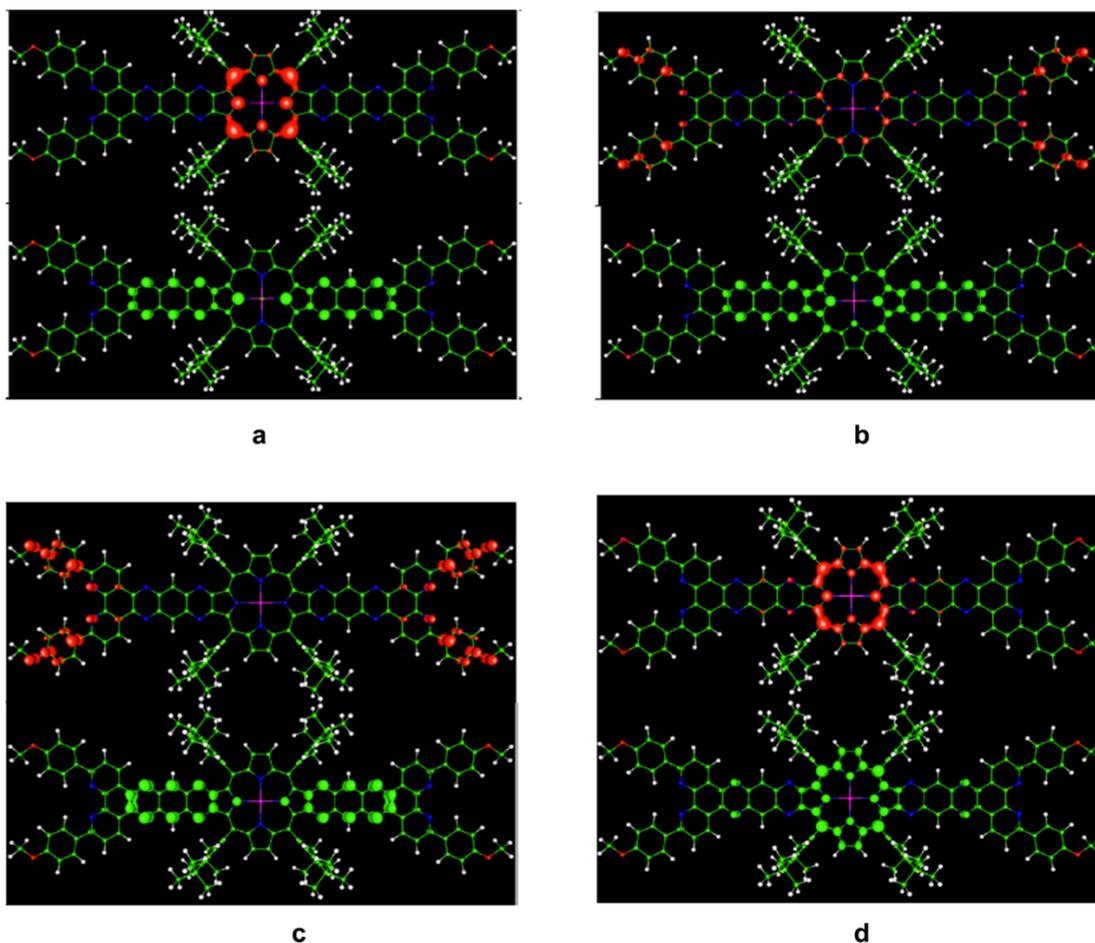


Figure 17 : Différence de densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité. En rouge, les zones où la densité diminue, en vert celles où elle augmente. Sont présentés les états S_2 (a), S_3 (b), S_4 (c) et S_5 (d).

Les bons résultats obtenus en absorption nous ont conduit à tenter de calculer le spectre en émission. Pour cela, nous avons optimisé les états les plus bas à Franck-Condon. Nous avons pu obtenir 4 états dans les groupes de symétries B_{1g} , B_{1u} , B_{2u} , et B_{3u} qui sont les plus bas en énergie. Les valeurs théoriques et expérimentales sont reportées dans la Table 2.

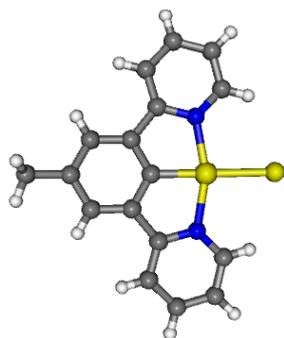
Expérimental	Théorique
997	809 (B_{2u})
888	762 (B_{1g})
795	676 (B_{3u})
724	579 (B_{1u})

Table 2 : Longueur d'onde (nm) d'émission expérimentale et théorique du complexe de zinc.

Les valeurs théoriques obtenues sont très différentes des valeurs expérimentales, notamment pour les valeurs les plus basses (997 et 888 nm). Plusieurs causes peuvent expliquer ces différences. La première est une trop grande contrainte de symétrie comme suggéré par le spectre d'absorption. Une seconde possibilité est un rôle éventuel des chaînes de PEG que nous avons coupées qui pourraient stabiliser les transitions. Enfin, nous avons émis l'hypothèse que les états émissifs étaient issus des transitions les plus basses par commodité. Or, entre 500 et 600 nm, existent plusieurs transitions localisées sur la partie quinoxaline. Nous avons observé dans des complexes possédant un fragment similaire (voir dans la partie

suivante) que des transitions $\pi-\pi^*$ localisées à cet endroit pouvaient être fortement stabilisées. Ces transitions ont une force d'émission faible car elles se désexcitent par des processus non radiatifs. Ceci serait cohérent avec la faible intensité et courte durée de vie expérimentale des pics à 888 et 997 nm par rapport aux pics à 795 et 724 nm. Nous travaillons actuellement dans un groupe de symétrie réduit et nous intéressons à des transitions plus énergétiques pour tester ces hypothèses.

II.b Etat métal centré de complexes de platine



Nous avons cherché à comprendre l'origine de la luminescence d'une série de complexes de platine. Suite à une collaboration avec J. Weinstein de l'Université de Sheffield, nous avons étudié les spectres d'absorption et d'émission d'un complexe de Pt^{2+} lié à un ligand tridentate et un chlorure (voir ci-contre). Dans les complexes de platine, il y a compétition entre le triplet à transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) le plus bas et un triplet centré sur le métal (MC) localisé sur le cation métallique. Le peuplement de cet état conduit à une désexcitation non radiative et donc à l'absence de luminescence.

Diverses stratégies ont été développées pour stabiliser les états triplets de type MLCT par rapport aux états triplets de type MC comme l'utilisation de ligands rigides fortement donneurs. Au travers de cinq complexes, deux bidentates $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ (bpy = 2,2'-bipyridine, complexe **1**) et $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}_2]^-$ (ppy = 2-phenylpyridine, complexe **2**) et trois tridentates $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, complexe **3**), $[\text{Pt}(\text{phbpy})\text{Cl}]$ (phbpy = 6-phenyl-2,2'-bipyridine, complexe **4**) et $[\text{Pt}(\text{dpybCH}_3)\text{Cl}]$ (dpyb = 2,6-di(2-pyridyl)benzène, complexe **3**), nous avons exploré l'influence du ligand sur l'émission.²⁶ Cette étude a été menée en DFT (fonctionnelle B3LYP, base TZP) dans un modèle de dichlorométhane. Les effets de spin-orbite ont été inclus a posteriori par traitement perturbatif. Les calculs ont tous été réalisés avec le logiciel ADF.

Le complexe **1** est l'un des complexes de platine les plus simples. Il est connu pour être non émissif en solution mais luminescent à l'état solide. Le complexe **2** comporte une liaison Pt-C qui le rend plus rigide. Néanmoins sa luminescence est faible en solution. Les spectres d'absorption théoriques sont tracés Figure 18.

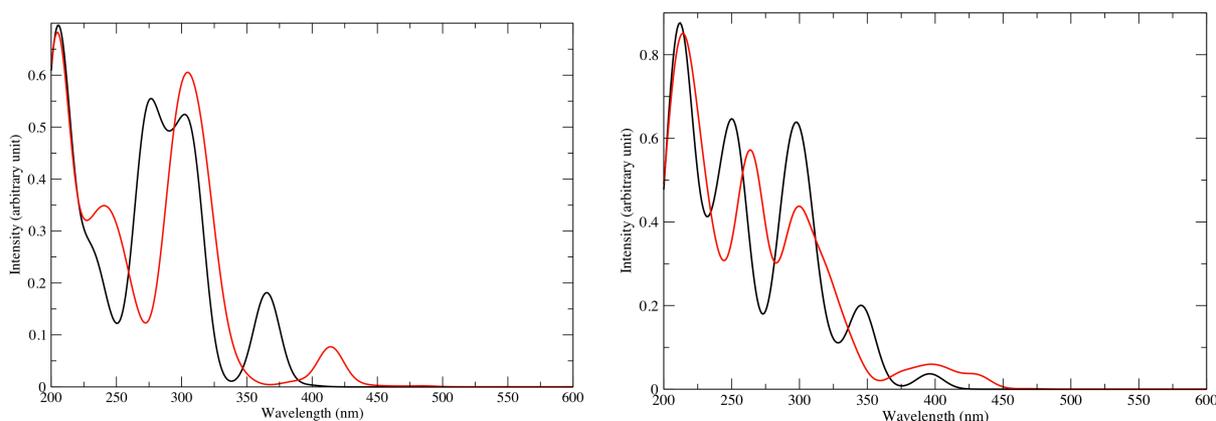


Figure 18 : Spectre d'absorption théorique des complexes 1 (à gauche) et 2 (à droite) dans l'acetonitrile, en noir le spectre sans couplage Spin-orbite, en rouge avec couplage.

²⁶ 'Spin-orbit effects in square-planar Pt(II) complexes with bidentate and terdentate ligands: theoretical absorption/emission spectroscopy', C. Gourlaouen, C. Daniel, *Dalton trans.* 47 (2014) 17806.

Le spectre d'absorption scalaire est fortement influencé par la substitution d'un atome d'azote par un atome de carbone. Le pic le plus bas du complexe **1** centré à 360 nm est déplacé vers le rouge (390 nm) et perd en intensité. Les pics supérieurs se déplacent vers le bleu pour le complexe **2**. Le principal changement est l'asymétrie introduite dans le complexe **2** par le remplacement d'un des atomes d'azote par un carbone. Le complexe **1** est de symétrie C_{2v} , le complexe **2** a une symétrie réduite au groupe C_s . Dans le complexe **2**, il se forme des orbitales π délocalisées entre le noyau phényle et une orbitale d du platine. Cette orbitale est à l'origine de raie intense d'absorption dans la partie haute du spectre. La raie intense la plus basse du complexe **1** située à 365 nm a une nature mixte. L'état a une contribution MLCT mais également une contribution de type transfert de charge de l'halogène vers le ligand (nature XLCT) (Figure 19, transition S3 du complexe **1**). Il lui correspond la raie à 346 nm du complexe **2** (Figure 19) mais qui n'est localisée que sur un chlorure. Le pic suivant du complexe **1** à 308 nm (S9) correspond principalement une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur le ligand (état LC) et le second pic est attribué à un autre état de nature mixte MLCT et XLCT (S12). A la première transition correspond dans le complexe **2** la transition S9 qui est aussi principalement un état de type LC avec une contribution de type MC. Le shift vers le bleu des principaux pics du complexe **2** s'explique par la diminution du caractère accepteur des orbitales du ligand celui ayant été enrichi en électrons par rapport à la bipy du complexe **1**. La prise en compte de l'effet spin-orbite conduit pour les deux complexes à un décalage vers le rouge de tous les pics, associé à une perte d'intensité. Ce phénomène est dû au transfert d'intensité par couplage entre les singulets et les triplets. Ce phénomène est particulièrement visible pour le complexe **2** où apparaissent de très nombreuses transitions de faibles intensités entre 350 et 450 nm là où se trouvaient des triplets dans le spectre scalaire.

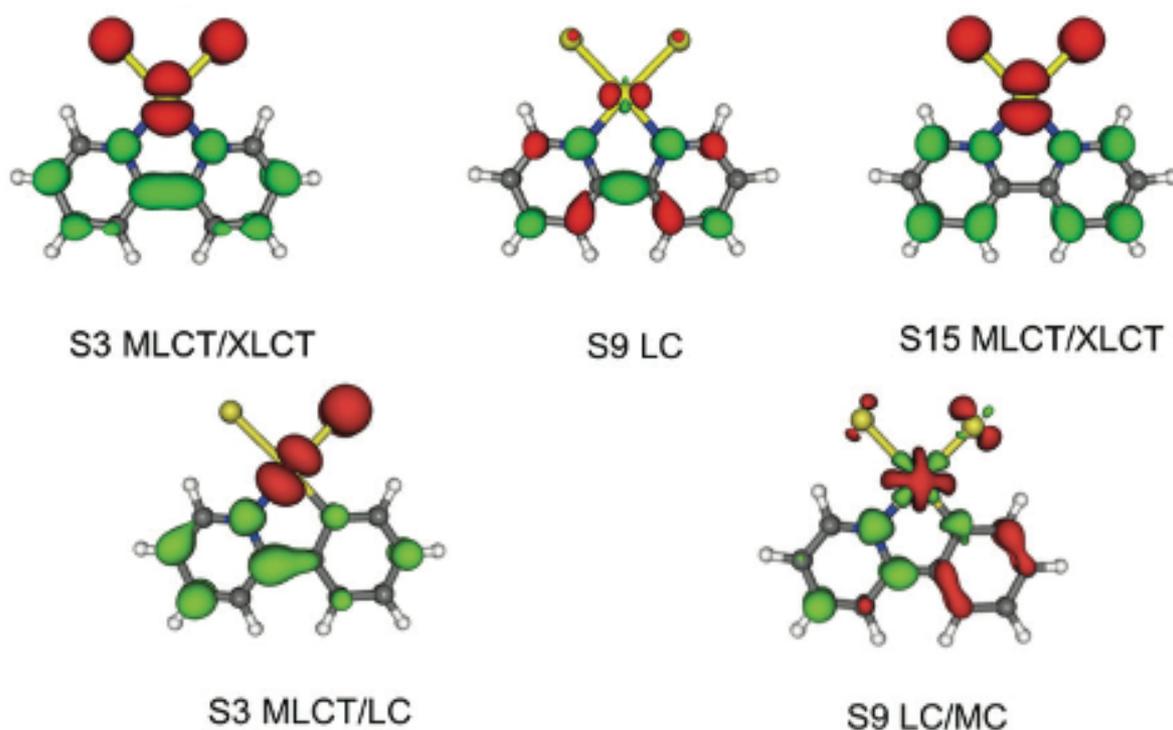


Figure 19 : Différences de densités des principales transitions des complexes **1** (en haut) et **2** (en bas). En rouge les zones appauvries en électrons et en vert les zones enrichies. La nature des transitions est indiquée en dessous des cartes : centrée sur le ligand (LC), centrée sur le métal (MC), transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) et transfert de charge de l'halogène vers le ligand (XLCT)

Pour les ligands tridentates, deux effets ont pu être comparés : le remplacement d'un noyau pyridine par un noyau phényle et l'influence de la position de ce dernier (latérale ou centrale). Figure 20, sont représentés les spectres d'absorption théoriques des complexes **3**, **4** et **5**. Quelques transitions importantes sont données Figure 21. La position des deux premiers pics est très proche pour les complexes **1** et **3**, mais légèrement décalée vers le rouge pour **3**, seules les intensités varient. La première transition intense (S1 à 383 nm) du complexe **3** est similaire à la transition S3 du complexe **1** : c'est un état mixte MLCT-XLCT. La transition du complexe **3** suivante (notée S6 à 326 nm) est un état MLCT avec une contribution de type LC. Le pic principal est à 250 nm (S24) et a, à l'inverse, un caractère LC dominant avec une contribution de type MLCT.

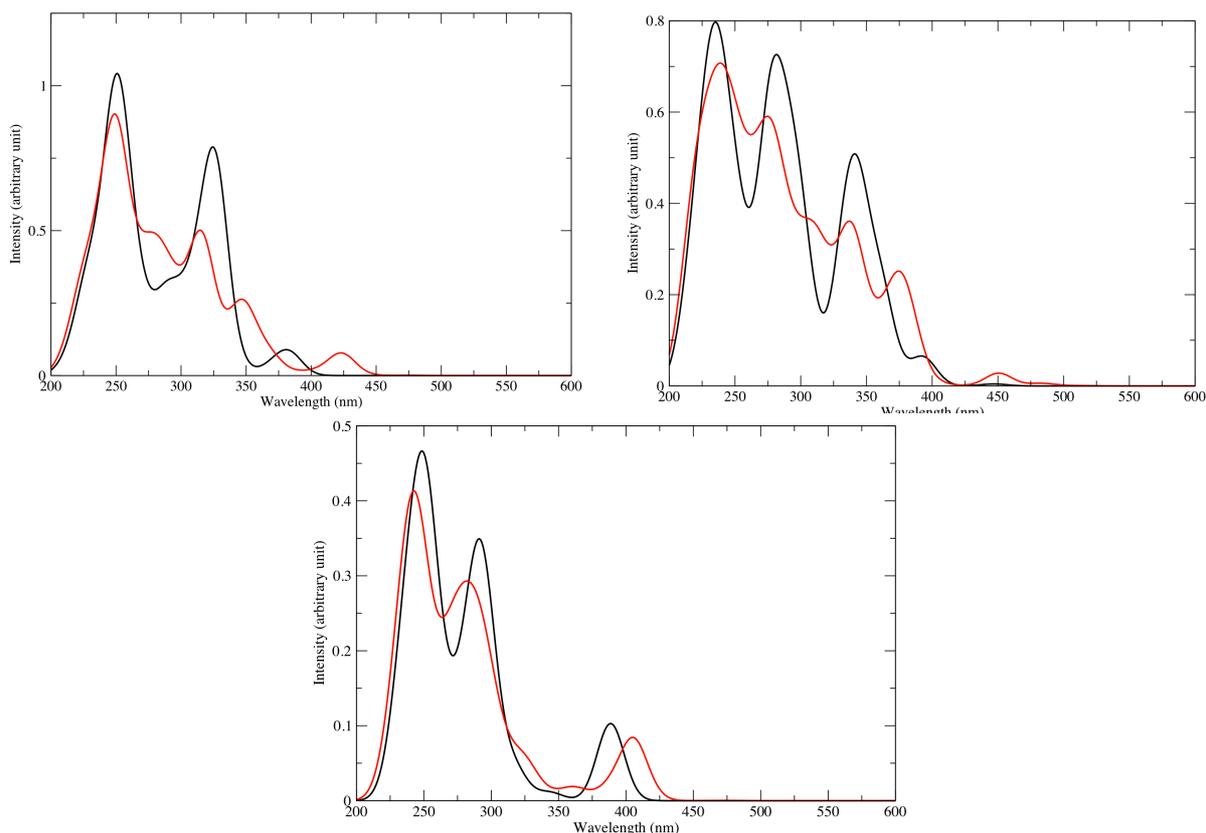


Figure 20 : Spectre d'absorption théorique des complexes **3 (en haut à gauche), **4** (en haut à droite) et **5** (en bas) dans l'acétonitrile, en noir le spectre sans spin-orbite, en rouge avec SO.**

Pour les complexes tridentates, la substitution d'un noyau pyridine par un phényle a un effet important sur le spectre. En position latérale (complexe **4**), le spectre est décalé vers le rouge. Lorsque le noyau phényle se trouve en position centrale, (complexe **5**) les pics sont plutôt décalés vers le bleu par rapport au complexe **3**. Le premier pic intense du complexe **4** est composé de deux transitions à 362 et 343 nm. Ces deux transitions ont des natures proches : des LC avec une contribution MLCT plus importante pour la première transition. Elles sont très proches en nature de l'état à 326 nm du complexe **3**. Pour le complexe **5**, les premières transitions intenses, S6 et S11 (Figure 21) à 295 et 252 nm ont une forte composante MLCT mélangée à une composante LC. Pour le complexe **5**, le point remarquable est la forte diminution des états MLCT dans les pics les plus bas et l'augmentation du caractère LC. Ceci est cohérent avec un moindre effet du couplage spin-orbite pour ce complexe, alors que pour **3** et **4**, les pics scalaires se divisent et se déplacent vers le rouge.

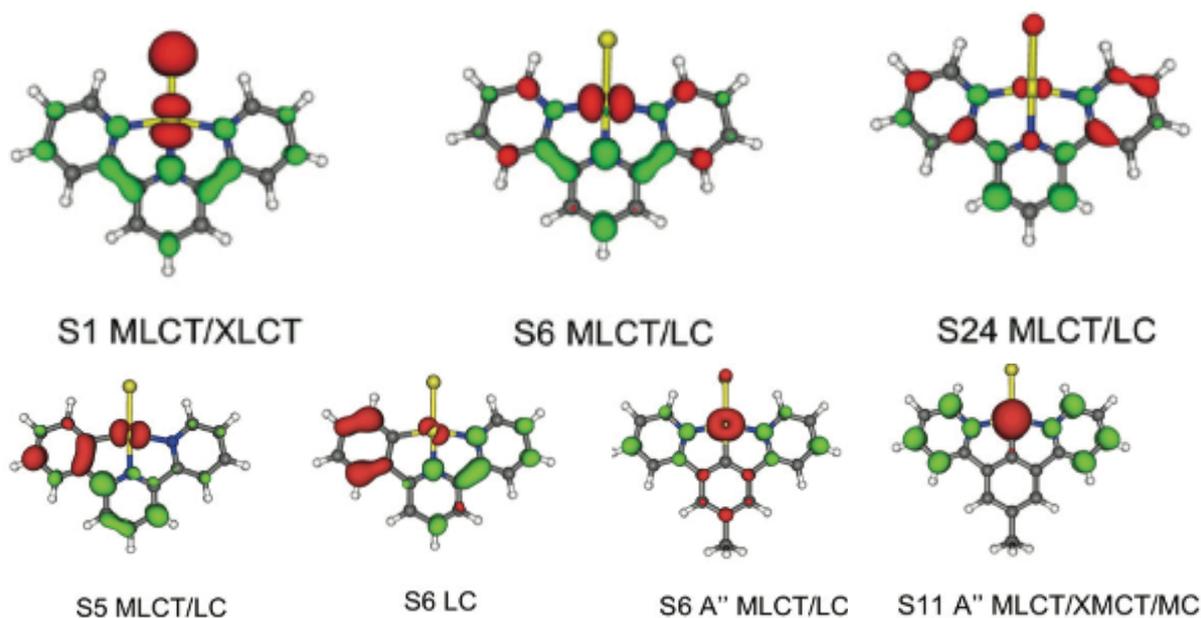


Figure 21 : Différences de densités des principales transitions des complexes **3** (en haut), **4** (en bas, deux figures de gauche) et **5** (en bas, deux figures de droite). En rouge les zones appauvries en électrons et en vert les zones enrichies. La nature des transitions est indiquée en dessous des cartes : centrée sur le ligand (LC), centrée sur le métal (MC), transfert de charge métal vers ligand (MLCT) et transfert de charge halogène vers ligand (XLCT)

Nous avons ensuite optimisé les états triplets excités les plus bas en énergie. Nous avons entrepris une étude systématique de ces états, notamment pour obtenir les triplets MC qui à la géométrie Franck-Condon ne sont pas les plus bas mais qui au cours de l'optimisation croisent les autres états. Les optimisations ont été menées sans contraintes de symétrie. Le point le plus remarquable est l'évolution de la structure globale des complexes. Dans tous les cas, la symétrie initiale du complexe a été conservée au cours de l'optimisation à l'exception des états MC pour lesquels la symétrie a systématiquement été brisée (Figure 22).

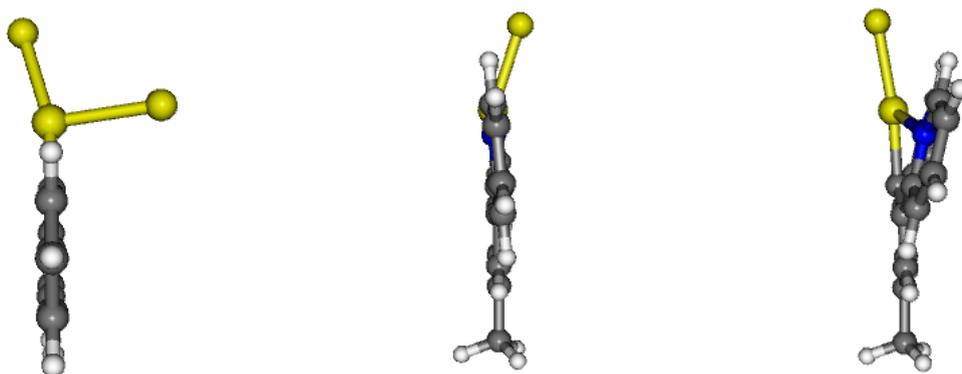


Figure 22 : Exemple de déformation hors plan des états MC optimisés pour le complexe **1** (à gauche) et pour le complexe **5** (au centre et à droite).

Pour les complexes **1** et **3**, lors de l'optimisation de l'état triplet MC, cet état a croisé la courbe de l'état fondamental. A la géométrie optimisée du triplet, son état constitue l'état fondamental. Ceci explique l'absence de luminescence de ces complexes : après excitation, ils peuvent retourner à l'état S0 sans émission de photon. De plus, nous pouvons proposer une explication pour la luminescence de **3** dans une solution gelée : la stabilisation de l'état MC

nécessite que la molécule puisse se déformer. Or les contraintes imposées par le passage à l'état solide empêchent la stabilisation du triplet MC et la molécule reste piégée dans les états MLCT luminescents. Pour le complexe **4**, la situation est ambiguë. Les structures optimisées de l'état MLCT et de l'état MC sont dégénérées. Au contraire pour **5** (comme pour **2**) la déstabilisation de l'état MC est suffisamment importante pour compenser la faiblesse de son énergie d'émission de telle sorte que le puits de l'état MLCT est plus bas que le puits de l'état MC (2.52 et 2.75 eV respectivement pour **5**). La faible luminescence de **4** résulte de la compétition entre les deux triplets : la relaxation via l'état MC n'est que partiellement désactivée. En revanche, le passage du noyau phényle en position centrale dans **5** désactive cette voie d'où l'accroissement de la luminescence par rapport au complexe **4**.

II.c Luminescence de complexes de rhénium

Ce projet est basé sur les travaux de A. Canizzo et M. Chergui qui ont réalisé des expériences de spectroscopie ultrarapide sur une série de complexe $[\text{Re}(\text{X})(\text{CO})_3(\text{bipy})]$. Bipy est le ligand bipyridine et X un halogène : Cl, Br ou I (Figure 23). Après excitation par un laser à 400 nm, ces complexes présentent plusieurs pics d'émission. Un premier signal apparaît très rapidement autour de 100 fs attribué à la fluorescence du singulet excité. Un second signal apparaît à temps plus long (plusieurs centaines de femtosecondes). Ce signal a été attribué à un triplet excité. Le complexe présente finalement une émission à très longue durée de vie (plusieurs nanosecondes)²⁷ correspondant au triplet le plus stable. La cinétique de décroissance du premier signal étant contrôlée par le croisement inter système singulets/triplets, cette cinétique devrait augmenter par l'effet de la masse de l'halogène. Or expérimentalement, c'est le contraire qui est observé. Les temps caractéristiques de toutes les émissions croissent avec le numéro atomique des halogènes. Dans ces complexes, le croisement intersystème ne semble donc pas dépendre directement de l'intensité du couplage spin-orbite. Par contre, les expérimentateurs ont mis en évidence une relation directe entre cette durée de vie et le stretching de la liaison Re-X.

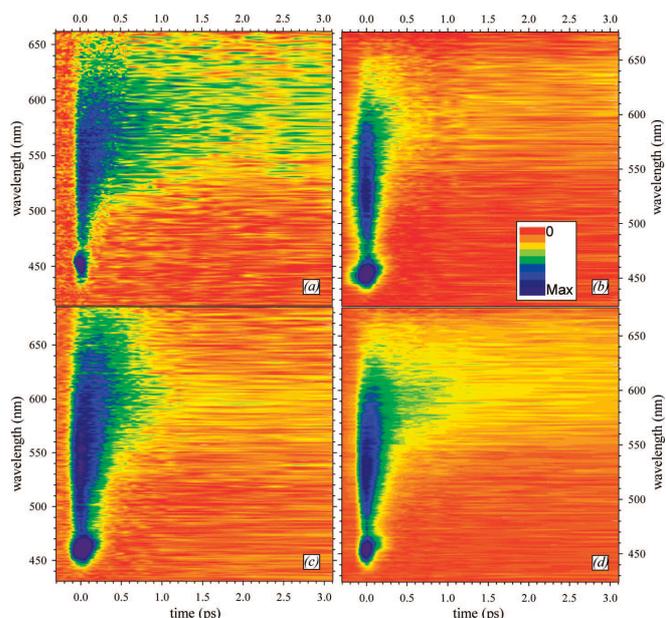
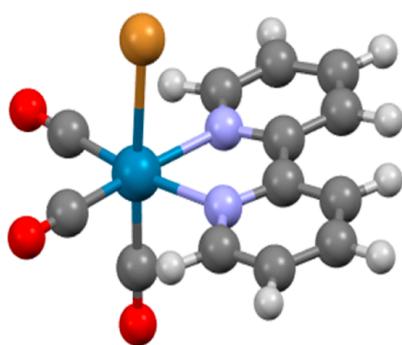


Figure 23 : Structure du complexe étudié (gauche) et spectre de luminescence 2-D résolu en temps du complexe pour X=Cl (b), Br (c) et I (d).

²⁷ 'Equilibrium Excited State Dynamics of a Photoactivated Catalyst Measured with Ultrafast Transient 2DIR', L. M. Kiefer, J. T. King, K. J. Kubarych, *J. Phys. Chem. A*, 118 (2014) 9853

Dans ce projet mené au sein du laboratoire avec J. Eng, E. Gindensperger et C. Daniel, nous avons souhaité explorer plus en détails ce lien entre luminescence et fréquence de stretching Re-X. Dans ce but nous avons réalisé un travail en deux étapes. En premier un travail exhaustif a été mené en (TD-)DFT pour obtenir toutes les données de structures électroniques.²⁸ Ces données (énergie gradient, couplage Spin-Orbite) ont permis la construction d'un hamiltonien modèle pour réaliser des simulations de dynamiques quantiques.²⁹ La particularité de ces dynamiques est qu'elles n'ont pas été menées sur des surfaces construites points par points. Elles se sont basées sur les modes normaux de l'état fondamental, la TD-DFT faite à cette géométrie et le calcul des gradients des états excités à cette géométrie. Cette méthode a l'avantage de permettre une sélection manuelle des modes normaux d'intérêt.

Dans un premier temps, les structures des complexes ont été optimisées (dans la symétrie C_s) et les spectres d'absorption calculés dans l'acétonitrile. Les résultats obtenus sont proches des résultats expérimentaux. Les spectres d'absorptions sont similaires pour les trois composés. Une première bande est présente entre 390-450 nm contenant deux singulets. Un troisième singulet est présent pour les trois complexes à 370 nm mais sans force d'oscillateur. Ensuite apparaissent plusieurs pics intenses vers 280 et 230 nm. Pour ce travail, seule la bande excitée vers 400 nm a été étudiée en détail.

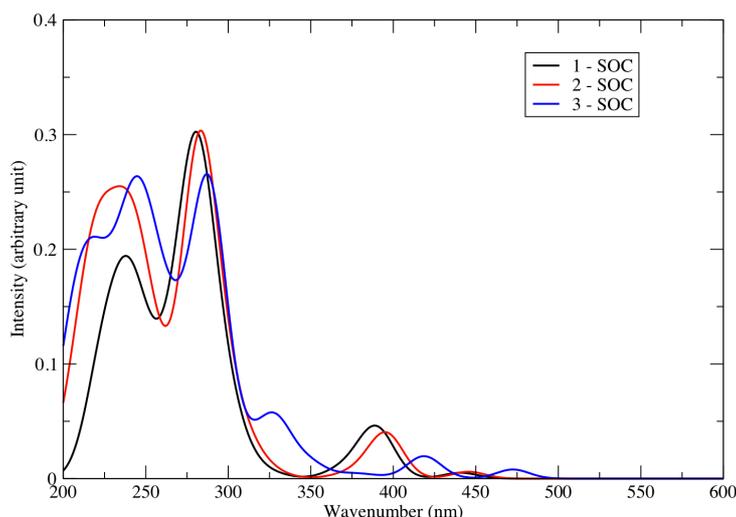


Figure 24 : Spectres d'absorptions théoriques des complexes de chlore (1, noir) de brome (2, rouge) et d'iode (3, bleu) avec couplage spin-orbite.

Pour chaque complexe, trois états singulets sont présents dans la région autour de 400 nm. Re^+ étant un cation d^6 , ces états correspondent à trois états de type MLCT. Ces états sont issus de l'excitation de chaque orbitale 5d du métal vers la LUMO. La LUMO est une orbitale π antiliante sur la bipyridine (Figure 25). L'orbitale excitée n'est pas purement métallique mais comporte une contribution croissante de l'halogène (Figure 25) du chlore à l'iode. Cette contribution explique le décalage vers le rouge des deux premiers états singulets (S1 et S2) mais pas du troisième (S3). Cette dernière transition correspond à l'orbitale d couchée dans le

²⁸ 'Quantum Chemical Interpretation of Ultrafast Luminescence Decay and Intersystem Crossings in Rhenium(I) Carbonyl Bipyridine Complexes', C. Gourlaouen, J. Eng, M. Otsuka, E. Gindensperger, C. Daniel, *J. Chem. Theo. Comp.* 11 (2015) 99

²⁹ 'Spin-Vibronic Quantum Dynamics for Ultrafast Excited-State Processes', J. Eng, C. Gourlaouen, E. Gindensperger, C. Daniel, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 809

plan de la bipyridine et donc sans contribution de l'halogène. Dans la même gamme d'énergie, à chaque état singulet correspond un état triplet de même nature. Un quatrième état triplet est présent vers 370 nm correspondant à une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur la bipyridine. La prise en compte des effets spin-orbite ne modifie pas fondamentalement le spectre d'absorption des complexes sauf pour l'iode. Dans ce cas, le mélange des états singulet et triplet est important et des pics satellites apparaissent à 325 et 475 nm dus à ces mélanges. L'état absorbant est l'état S2, les états S1 et S3 ayant des forces d'oscillateurs négligeables.

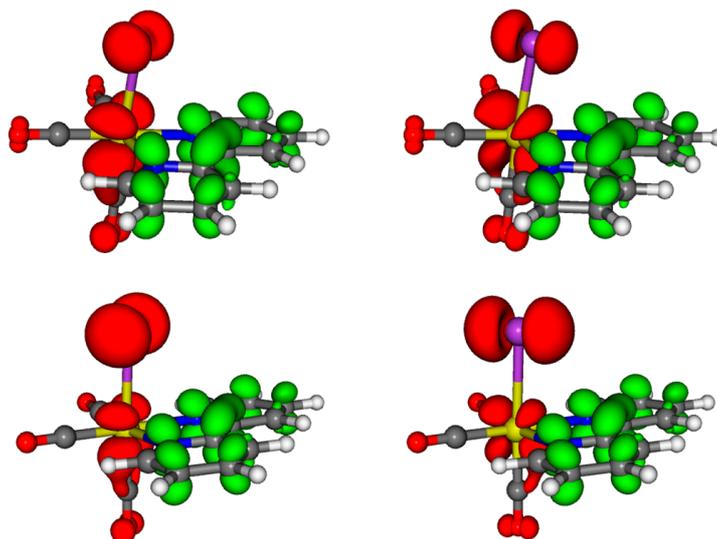


Figure 25 : Nature des transitions S0 \rightarrow S1 (gauche) et S0 \rightarrow S2 (droite) pour X=Br (haut) et X=I (bas). Nature obtenue par différences de densité entre l'état excité et l'état fondamental. En rouge sont les zones appauvries en électrons et en vert les zones enrichies.

Pour l'étude, nous nous sommes concentrés sur ces sept états (3 singulets et 4 triplets). Nous avons optimisé leurs structures pour calculer leurs spectres de luminescence. Les états S1, S2, T1 et T2 ont un comportement similaire. Dans chaque cas, il y a contraction des distances Re-X et Re-N et une faible élongation des liaisons Re-C. L'optimisation des géométries conduit à des stabilisations importantes des états excités, de l'ordre de 5000 à 6000 cm^{-1} , proches des valeurs expérimentales. Les résultats obtenus à ce niveau nous ont permis de proposer une première image statique de la cascade d'évènements (Figure 26). Après excitation l'état singulet S2 relaxe sa géométrie et est la source du signal de fluorescence observé. Simultanément, il y a transfert de population vers l'état singulet S1 puis l'état triplet T2 par couplage spin-orbite. L'intensité de ce couplage est fort entre ces deux états, de quelques centaines pour le chlore et le brome à plus de 1000 cm^{-1} pour l'iode. Ces deux états sont la source du second signal d'émission observé. Enfin l'état triplet T1 est peuplé à partir de l'état T2 et est à l'origine du signal long de phosphorescence.

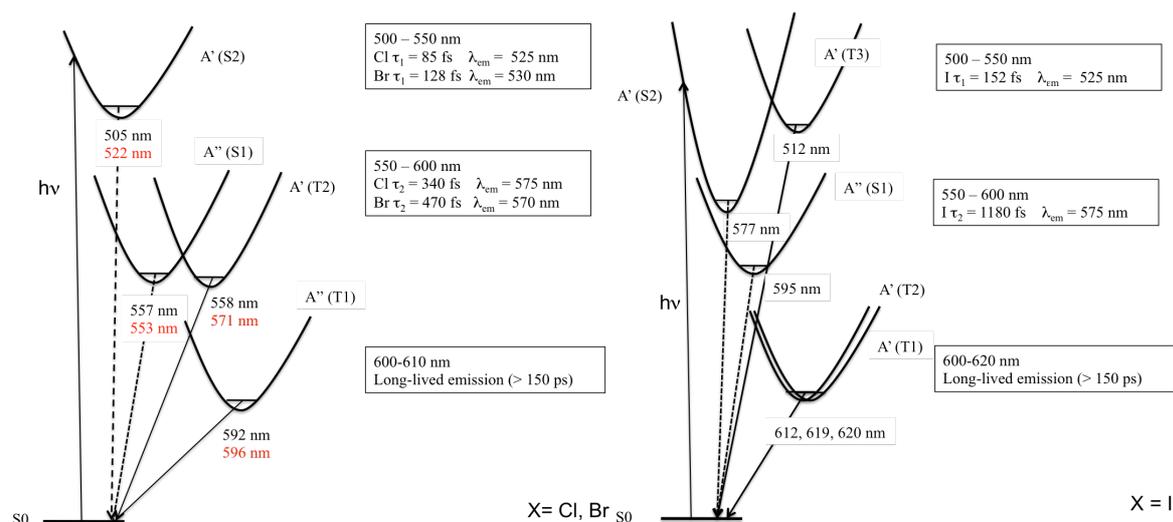


Figure 26 : Schémas de relaxation pour les trois complexes comprenant nos résultats théoriques. Encadrés sont les résultats expérimentaux.

L'approche statique nous a permis dans un premier temps de définir les étapes de la relaxation des complexes. Nous avons pu attribuer les trois domaines d'émissions observés expérimentalement aux états excités obtenus théoriquement grâce à la correspondance des longueurs d'ondes d'émission. L'ensemble des résultats *ab initio* a permis de mener à bien les simulations dynamiques quantiques. Ces calculs ont constitué les travaux de Thèse de J. Eng. Ces travaux ont montré que le stretching seul ne permettait pas d'expliquer la décroissance du singulet S2 et que d'autres modes de vibration devaient être pris en compte.²⁹

III Mécanisme réactionnel

Cette thématique historique du LCQ a été développée par A. Dedieu. Elle a bénéficié de l'augmentation de la puissance de calcul des outils informatiques. Il est maintenant possible de réaliser ces études sur les systèmes réels de plusieurs centaines d'atomes sans devoir recourir à des simplifications qui peuvent fausser les interprétations. Ces travaux ont permis de nouer des collaborations fortes à l'intérieur de l'Institut de Chimie de Strasbourg avec les équipes de S. Dagorne et D. Matt.

III.a Hénilabilité d'un complexe de rhodium

Le concept d'hénilabilité a été développé pour des complexes possédant plusieurs ligands bidentates. Ces ligands ont la particularité de posséder à la fois un atome donneur mou (type phosphore) et un atome donneur dur (type oxygène). Dans ces complexes l'un des ligands n'est lié que par l'un des groupements alors qu'un second est lié par les deux groupes. L'hénilabilité désigne le passage rapide de chaque ligand d'un état simplement lié à un état doublement lié et inversement. Cette transformation peut se faire par échange direct ou bien par l'intermédiaire d'un autre ligand labile qui va venir se substituer à l'un des ligands puis repart permettant la coordination du second ligand. Un des premiers exemples étudiés fut le fait de Roundhill et Rauchfuss en 1975³⁰ sur des complexes de ruthénium (Figure 27). Dans ce premier exemple, la force motrice de l'échange est la complexation réversible du carbonyle. Celui-ci va venir se substituer à l'oxygène du ligand bidentate et potentiellement permettre la complexation de l'autre oxygène lors de son départ.

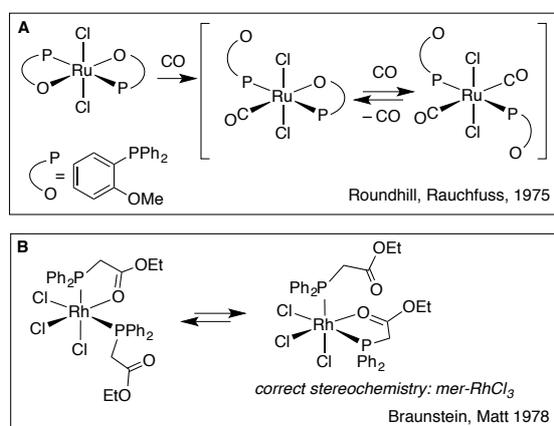


Figure 27 : Hénilabilité dans le cas d'un complexe de ruthénium (A) et de rhodium (B).

D. Matt et P. Braunstein ont ensuite montré que cet échange était possible sans l'intervention de ligand extérieur dans un complexe de rhodium (Figure 27).³¹ Cette observation pose la question de la force motrice de la réaction. Deux mécanismes sont en effet envisageables. Soit c'est l'attaque de l'oxygène libre sur le centre métallique qui va mener à l'échange. Soit il va y avoir décooordination préalable de l'oxygène lié puis réorganisation pour permettre la rentrée du second oxygène.

³⁰ 'Platinum metal complexes of amine- and ether-substituted phosphines' T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg Chem*, 14 (1975) 652

³¹ 'Functional phosphines: a new synthesis of diphenylphosphinoacetonitrile and ethyl diphenylphosphinoacetate; some of their complexes with iron(0), gold(I), nickel(II), palladium(II), platinum(II), rhodium(III), and iridium(III). Stereodynamic behavior' P. Braunstein, D. Matt, F. Mathey, D. Thavard, *J. Chem. Res.-S*, (1978) 232.

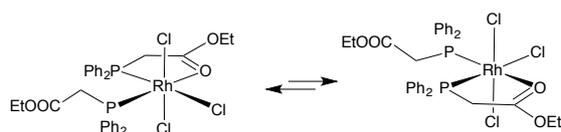


Figure 28 : Complexe de Rh^{III} étudié.

Dans cette étude menée en collaboration avec D. Matt et E. Brenner, nous avons cherché à établir le mécanisme de la réaction. Une étude RMN sur le complexe de la Figure 28 a montré que l'énergie libre d'isomérisation était de 15.5 kcal.mol⁻¹ (les énergies sont des enthalpies libres) mais ne permettait pas de trancher entre les deux mécanismes possibles. Nous avons donc entrepris une étude théorique basée sur la DFT (GAUSSIAN, B3LYP/6-31+G**). Nous avons dans un premier temps cherché un mécanisme pour l'attaque directe du ligand libre sur le cation métallique mais nous n'avons pas réussi à localiser d'état de transition. Ceci nous a conduit à exclure ce mécanisme. Dans un second temps, nous avons donc cherché à établir un mécanisme avec décoordination préalable de l'oxygène lié. Nous avons dans ce second cas réussi à localiser un état de transition conduisant à la décoordination. La coordonnée de réaction correspond à une rotation autour de l'axe P-C entre le carbone du CH₂ et le phosphore. La barrière associée est de 11.3 kcal.mol⁻¹ et le produit final est seulement 5.2 kcal.mol⁻¹ au dessus de la structure initiale. Ce résultat montre que le départ d'un ligand du rhodium est assez aisé et que la formation d'un complexe lacunaire accessible. Il se forme un intermédiaire ayant une structure octaédrique lacunaire. Le faible coût de la rupture de la liaison Rh-O peut en partie s'expliquer par la présence en face de la lacune d'un atome hydrogène en interaction avec le métal (Figure 29). La seconde étape est la rotation de l'anion chlorure équatorial qui est très facile avec une barrière de 3.6 kcal.mol⁻¹ pour former un produit très stable seulement 1.3 kcal.mol⁻¹ au dessus du réactif. A ce stade, il ne peut y avoir coordination directe du second oxygène sur le rhodium. Une rotation préalable du ligand est nécessaire qui conduit à la structure la plus haute en énergie (TS-3, Figure 29) à 15.8 kcal.mol⁻¹. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur déterminée expérimentalement par RMN.

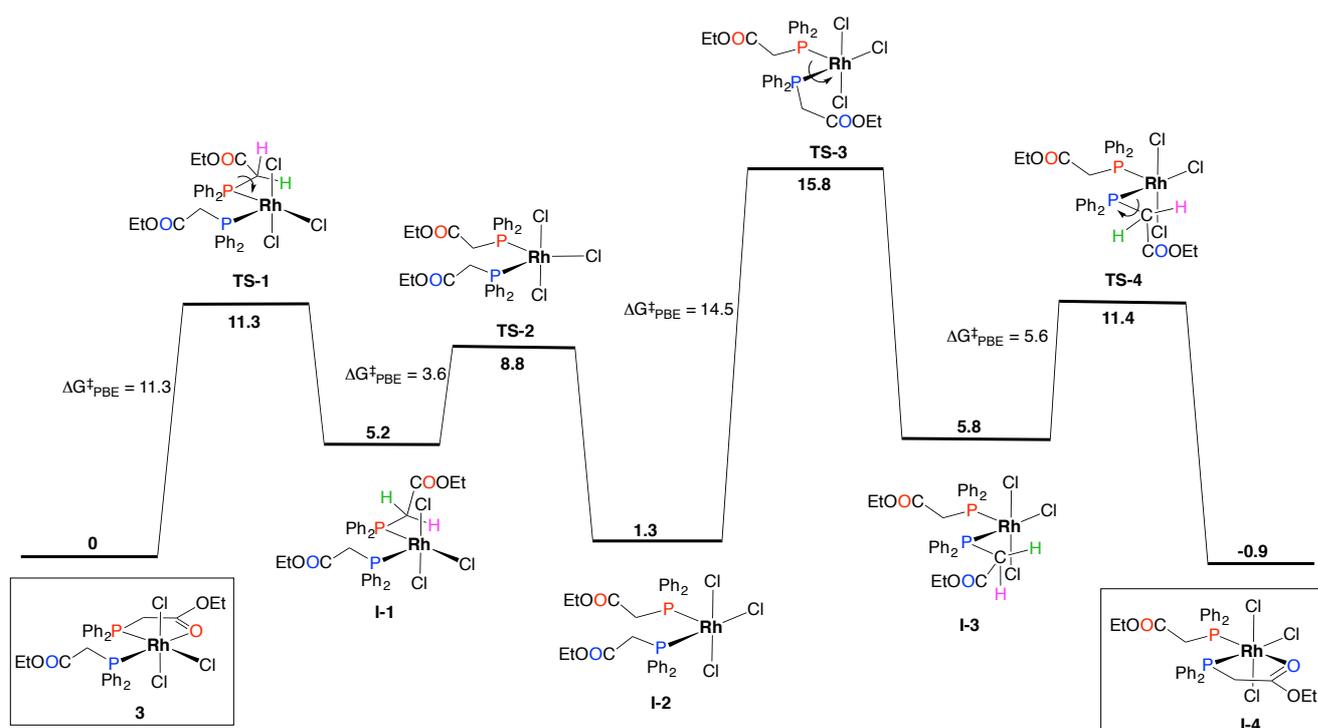


Figure 29 : Profil énergétique (en kcal.mol⁻¹) de la réaction d'isomérisation.

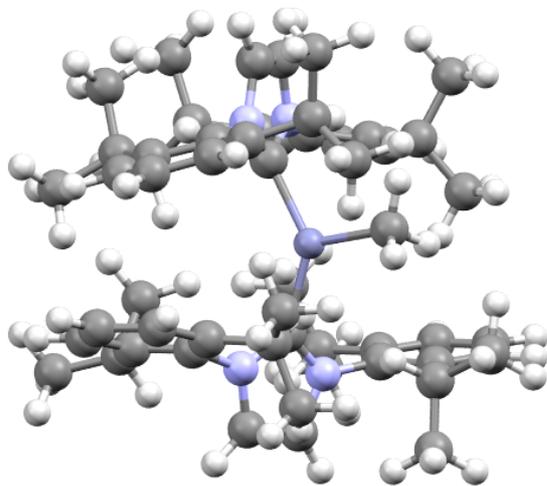
L'étape limitante est donc la rotation autour de l'axe Rh-P. La raison en est que lors de cette rotation, les phényles des groupements $P(Ph)_2$ sont en contact rapprochés ce qui génère une forte répulsion stérique. Après une dernière rotation pour permettre la coordination du nouvel oxygène, nous obtenons le produit final I-4. Ce produit est légèrement plus stable que le réactif initial, en effet, suivant l'orientation des noyaux aromatiques et des chaînes éthyles des esters, il y a plusieurs conformères possibles du réactif. La faible différence d'énergie s'explique par l'obtention d'un conformère différent.

Il peut être noté l'existence d'un chemin alternatif pour la recoordination dans lequel ce n'est pas l'oxygène du carbonyle mais celui portant l'éthyle qui va se coordonner conduisant à un produit moins stable, $5.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus du réactif. A partir de cet intermédiaire, deux chemins sont possibles pour obtenir I-4. Soit le système suit le chemin inverse de décooordination, rotation puis recoordination. Soit il y a isomérisation directe. Nous avons pu mettre en évidence un état de transition pour ce chemin avec barrière faible de $8.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Au cours de cette étude nous avons établi que le mécanisme d'isomérisation se faisait par décooordination de l'oxygène. Aucun chemin par attaque de l'oxygène libre n'a pu être trouvé. De plus, les mécanismes avec départ d'un chlorure en seconde couche conduisent à des structures très hautes en énergie, incompatibles avec les résultats expérimentaux.

III.b Isomérisation d'un complexe de zinc

Ce projet est issu d'une collaboration avec S. Dagorne, de l'Institut de Chimie de Strasbourg, sur des complexes de zinc. Les complexes organozinciques ont fait l'objet de nombreuses études et ont été parmi les premiers organométalliques synthétisés. Ils sont connus pour leur capacité d'agent de réduction de substrats polaires insaturés. Leurs équivalents cationiques



ont fait l'objet de moins d'étude. Ils ont pourtant la propriété remarquable d'activer de petites molécules grâce à leur acidité de Lewis renforcée. Dans ce cadre, pour l'activation de molécules de CO_2 , l'équipe de S. Dagorne a synthétisé une nouvelle classe de zinc alkyle comprenant deux NHCs encombrés. Une famille de composés a été synthétisée par variation de la nature de la ramification portée par les atomes d'azote de l'hétérocycle. Dans l'exemple ci-contre, il s'agit de 2,6-diisopropylphényle (DIP). Dans un autre composé ces azotes portent des mésitylènes (Mes). Or, la nature de ces composés est critique pour la réactivité du système. Suivant

la ramification le complexe peut être inerte vis-à-vis du CO_2 , conduire à sa réduction par insertion dans la liaison $Zn-CH_3$ ou par insertion dans la liaison $Zn-NHC$. Dans ce dernier cas il se forme un zwitterion stable. De plus, une très lente conversion du complexe NHC-DIP a été observée en solution. Elle consiste en une isomérisation du complexe en présence de THF. Un des deux NHC passe d'une configuration normale (carbone carbénique entre les deux azotes, notée N) à une configuration anormale (centre carbénique entre un azote et carbone, notée A) comme illustré dans la Figure 30. Il a également été démontré que la réaction était catalysée par la présence de carbène libre.

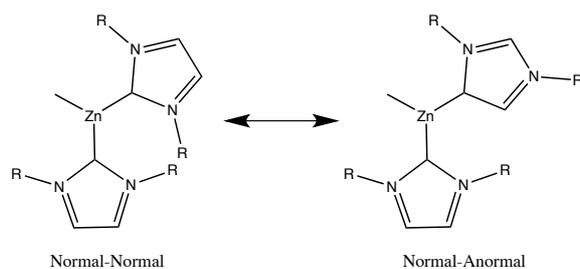


Figure 30 : Structure du complexe initial (configuration N, N à gauche) et après isomérisation (configuration N, A à droite)

La première partie de cette étude a donc consisté à déterminer le mécanisme de cette réaction et sa force motrice. En effet, les carbènes isolés en configuration anormale sont moins stables. Dans le cas du NHC-DIP, le calcul montre que le passage d'une configuration N à une configuration A entraîne une déstabilisation de $11.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A l'inverse dans le complexe, l'interconversion de l'un des NHC-DIP est favorisée, le complexe Zn(N,A) est plus stable de $6.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que le complexe Zn(N,N) . La ramification du NHC joue un rôle primordial, pour le NHC-Mes, le complexe Zn(N,N) est lui plus stable de $7.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que le complexe Zn(N,A) . Une inspection des structures des complexes permet de comprendre la force motrice de cette réaction d'interconversion. Le complexe Zn(N,N) pour le NHC-DIP présente d'importantes distorsions avec un zinc hors du plan de l'un des NHC et des angles Zn-C-N loin de leurs valeurs idéales. Ceci est dû à la congestion stérique engendrée par les isopropyles. L'isomérisation d'une conformation N vers une conformation A permet de relâcher cette contrainte compensant la perte d'énergie due à la plus faible stabilité de la structure A. Le plus faible encombrement généré par les groupes méthyles des NHC-Mes, en diminuant le gain généré par la relaxation stérique, explique le bilan défavorable de l'interconversion pour ce système. Ce bilan est donc un compromis entre une moindre stabilité de la forme A d'un NHC et la diminution de la gêne stérique. Cette dernière est donc la force motrice de la réaction.

Cette première analyse a permis d'expliquer la faisabilité de la réaction. La seconde étape est d'établir son mécanisme réactionnel. Une première possibilité serait une interconversion à l'intérieur du complexe. Le NHC-DIP possède un proton faiblement acide sur le groupement isopropyle $\text{N-HC(CH}_3)_2$. Une réaction acide-base interne entre ce proton et le carbone carbénique pourrait conduire à la formation d'un zwitterion. La formation d'imidazolium entraîne un transfert du zinc soit vers une coordination η^5 sur l'hétérocycle, soit à une coordination sur l'isopropyle anionique. Toutes les tentatives pour optimiser des intermédiaires réactionnels et des états de transitions ont échoué. De plus un tel mécanisme n'explique pas le rôle de catalyseur des NHC libres ou du THF. Cette piste a donc été abandonnée.

Le NHC libre est en général formé par déprotonation d'un sel d'imidazolium. Ceci montre que le NHC peut être considéré comme une base. La réaction consistant formellement en un transfert d'un proton entre deux carbones de l'hétérocycle le NHC libre peut servir d'agent de transfert. Nous avons donc étudié un mécanisme en trois étapes :

- 1 – Déprotonation du complexe par un NHC libre
- 2 – Changement de coordination du complexe déprotoné
- 3 – Reprotonation du complexe

Nous avons réalisé cette étude en tenant compte simultanément des effets de dispersions et des effets de solvant (bromobenzène). La première étape (Figure 31) nécessite l'approche d'un NHC libre sur le complexe puis un transfert de proton. L'interaction du carbène libre

avec le complexe est assez forte, l'adduit initial est stabilisé de $\Delta G = -5.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Dans cet adduit, le NHC libre est en bonne position pour capter l'un des protons comme le montre la Figure 31. Nous avons pu localiser un état de transition pour ce transfert. La barrière est assez basse, avec un TS $13.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (ΔG) au dessus de l'adduit. Il se forme un produit peu stable $14.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus de l'adduit. Une difficulté apparaît à ce niveau le produit de la réaction étant moins stable que l'état de transition, nous cherchons actuellement à résoudre ce problème. Néanmoins le produit obtenu possède toutes ces fréquences réelles et est issu d'une IRC nous rendant confiant dans le mécanisme proposé.

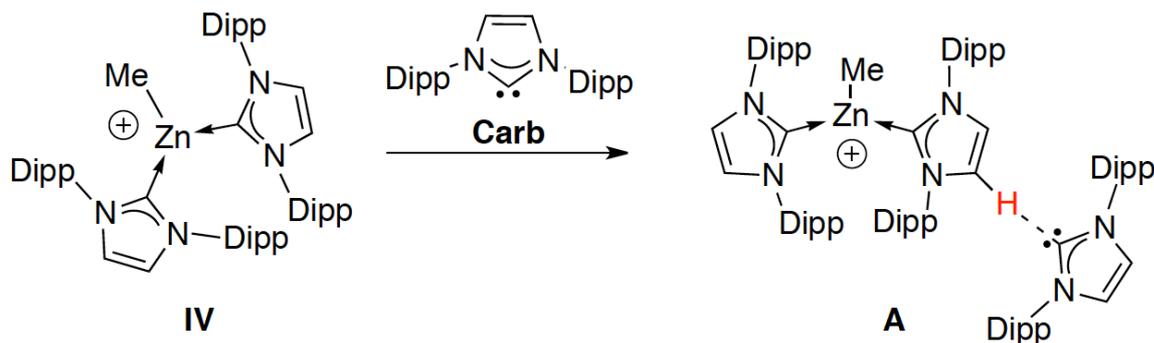


Figure 31 : Schéma du mécanisme du premier transfert de proton.

Deux chemins sont possibles pour la seconde étape. Soit il y a une rotation du carbène anionique à l'intérieur du complexe pour changer de mode de coordination. Soit il y a formation d'un complexe à deux cations zincs. De nouveau, nous n'avons pas pu localiser d'état de transition pour ce pivotement. Nous avons donc étudié la stabilité d'un complexe étendu. Les effets entropiques devraient défavoriser la formation d'une telle espèce à cause de sa taille et qui de plus implique la séparation de la paire d'ions formée. Néanmoins, un tel édifice est stable (Figure 32). Il implique la dissociation d'un autre complexe de zinc pour former une structure avec un carbène lié à deux cations. L'imidazolium libéré va se lier à un second NHC libre pour former une paire $[\text{NHC-H-NHC}]^+$. Cet intermédiaire est assez stable, seulement $14.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus de l'adduit initial.

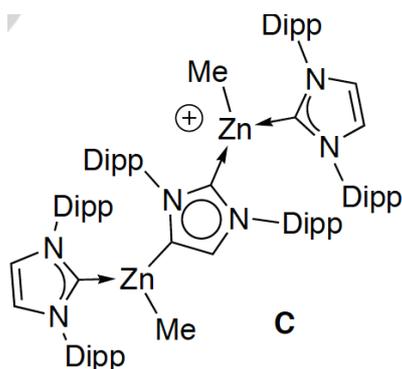


Figure 32 : Structure du complexe bis zinc.

La dernière étape est miroir de la première, elle consiste en la reprotonation du carbène anionique (Figure 33). Nous avons localisé l'état de transition de cette réaction qui est $16.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus de l'adduit initial. Le produit formé est légèrement moins stable à $-4.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ soit $0.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus de l'adduit initial. Le caractère légèrement

endergonique de la réaction s'explique par la moins bonne interaction du NHC libre avec l'hydrogène du complexe.

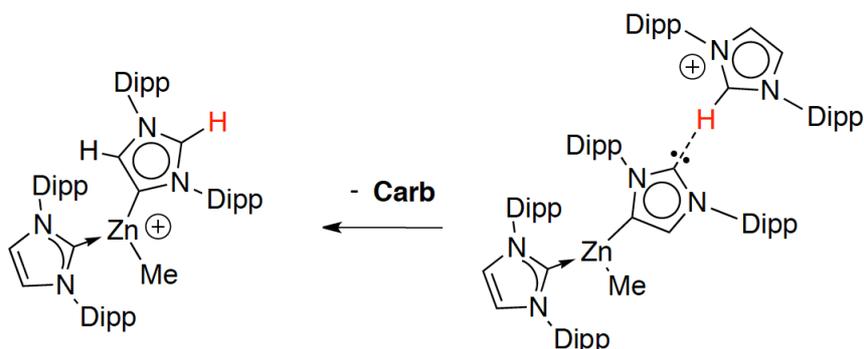


Figure 33 : Reprotonation et formation du complexe Zn(N,A).

Dans ce projet, nous avons pu proposer un mécanisme pour l'interconversion.³² Malheureusement, nous n'avons pu trouver de chemin pour former le complexe de la Figure 32. Les intermédiaires imposeraient des calculs sur des espèces à plus de 250 atomes rendant extrêmement compliquée une telle étude. Ce projet est toujours en cours, nous cherchons maintenant à déterminer les différents mécanismes de réduction du CO₂ par ces complexes. Cette étude complexe montre l'importance d'un dialogue soutenu expérience – théorie.

III.c Polymérisation d'une lactone par un complexe d'Al(II)

Ce projet est également issu d'une collaboration avec S. Dagorne et également avec O. Kazarina Razuvaev (Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod). L' ϵ -caprolactone (CL, Figure 34) est un précurseur des polyesters et pour lequel la recherche de nouveaux catalyseurs de polymérisation est toujours active, notamment pour contrôler la polydispersité. La synthèse de polyesters se fait selon deux grands mécanismes, soit par condensation soit par ouverture de cycle de monomères. Les réactions d'ouverture de cycle (ROP) sont catalysées par de nombreux complexes métalliques et récemment ont commencé à émerger des complexes bimétalliques qui montrent de meilleures performances. Ce projet visait à comprendre le mécanisme de polymérisation de la lactone par un complexe bimétallique comprenant deux atomes d'aluminium au degré d'oxydation +II et à mettre en évidence une éventuelle coopération entre les deux atomes métalliques liés par une liaison simple Al-Al. Outre cette liaison, chaque cation est lié à un ligand organique anionique (noté BIAN, Figure 34) au travers de deux atomes d'azote. Cette polymérisation est initiée en présence d'alcool benzilique (BnOH).

³² 'Accessing Two-Coordinate ZnII Organocations by NHC Coordination: Synthesis, Structure, and Use as π -Lewis Acids in Alkene, Alkyne, and CO₂ Hydrosilylation', D. Specklin, F. Hild, C. Fliedel, C. Gourlaouen, Luis F. Veiros, S. Dagorne, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 15908

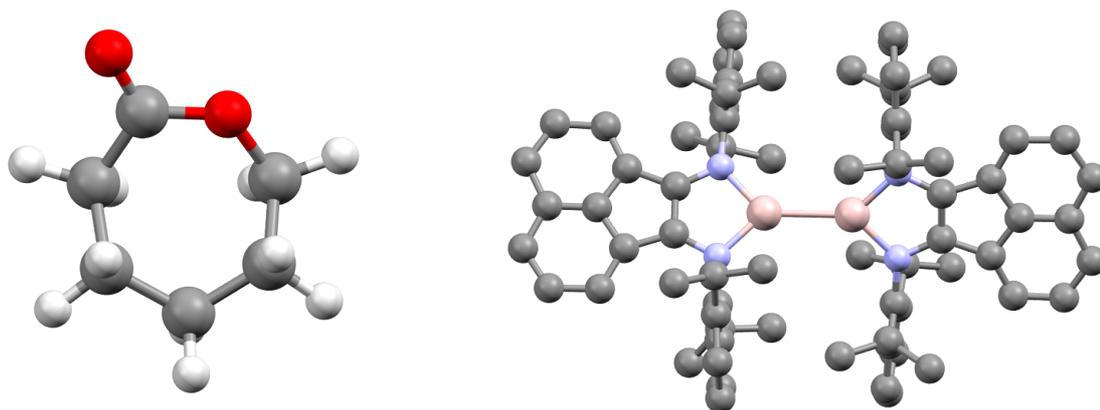


Figure 34 : Structures de l' ϵ -caprolactone (à gauche) et du catalyseur (à droite). Les hydrogènes du catalyseur ont été omis.

Malgré l'encombrement stérique, la complexation de deux CL est favorable $\Delta G = -26.4$ kcal.mol⁻¹. La première étape est la substitution d'une CL par un BnOH, elle aussi favorable de -3.0 kcal.mol⁻¹. Ensuite pour initier le mécanisme de polymérisation il doit y avoir attaque de la CL par le BnOH. Néanmoins, une attaque directe est inefficace, aucun chemin n'a été trouvé, toutes les tentatives redonnaient les réactifs initiaux. Ce résultat n'est pas surprenant, les alcools sont réputés pour être de mauvais nucléophiles et dans l'intermédiaire formé, l'oxygène de l'alcool porterait une charge positive. La forme BnOH n'est donc pas l'initiatrice de la réaction. Etant donné les conditions expérimentales et les espèces présentes, la seule alternative possible est une déprotonation préalable du BnOH en BnO⁻. Or deux sites basiques sont présents sur le catalyseur.

Le premier site consiste dans les deux Al(II) qui peuvent s'oxyder en Al(III) par rupture de la liaison Al-Al. Le BnOH se trouve donc réduit formellement en BnO⁻ et H⁺ liés chacun à un atome d'aluminium. Un chemin a été trouvé avec un état de transition (Figure 35) associé à une barrière de 20.3 kcal.mol⁻¹. Cette réaction est exergonique avec un bilan de $\Delta G = -12.5$ kcal.mol⁻¹. Le mécanisme se poursuit ensuite par la complexation d'une CL et par l'attaque de cette CL par la BnO⁻ formé. Un état de transition a bien été trouvé, mais le bilan thermodynamique de la réaction est très défavorable : $\Delta G = + 13.8$ kcal.mol⁻¹. Ce chemin a donc été exclu.

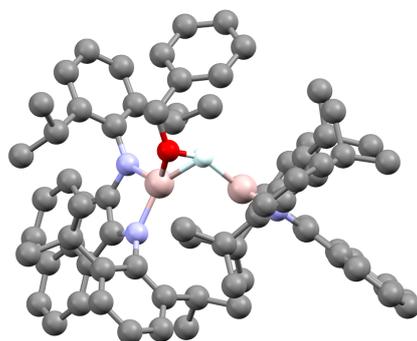


Figure 35 : Structure de l'addition oxydante du BnOH dans la liaison Al-Al. Seul l'hydrogène de la fonction OH est représenté.

Le second site basique du catalyseur est constitué par les quatre azotes anioniques des ligands BIAN. Un mécanisme alternatif consiste en une réaction acide base entre le BnOH et un de ces azotes pour protoner un des ligands BIAN. Cette réaction est très aisée, avec une barrière très faible (7.3 kcal.mol⁻¹) et très exergonique ($\Delta G = -19.7$ kcal.mol⁻¹). Ces résultats

permettent de confirmer l'exclusion de la réaction d'addition oxydante qui n'est pas compétitive avec cette réaction acide-base. La suite du chemin consiste en une attaque nucléophile du BnO⁻ sur la CL coordonnée au second centre métallique (Figure 36) pour passer par un hémiacétal intermédiaire. Celui-ci va ensuite s'ouvrir pour donner le produit d'addition.

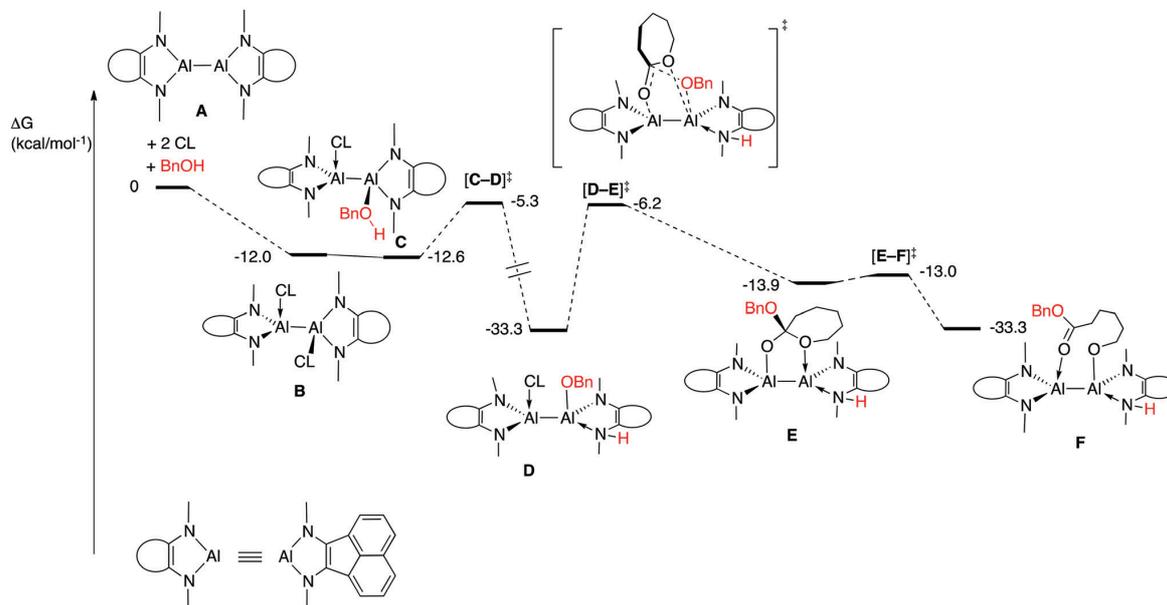


Figure 36 : Profil réactionnel du mécanisme de polymérisation. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹.³³

L'étape limitante de cette réaction est l'attaque nucléophile (D → E) avec une barrière de 27.1 kcal.mol⁻¹. La réaction de polymérisation en elle-même est athermique. Elle peut se poursuivre par substitution du groupement ester formé par une nouvelle caprolactone. Au cours de cette étude nous avons montré l'importance de deux facteurs. La réaction n'est possible que par la présence des azotes anioniques et la facilité de la réaction acide-base. Une modification des conditions expérimentales conduisant à une déstabilisation de cette réaction pourrait détruire le catalyseur du à la possible addition oxydante de l'initiateur BnOH sur la liaison Al-Al. Le second facteur est la coopération entre les deux centres métalliques. Un cation permet de générer l'espèce anionique réactive (BnO⁻), le second cation sert d'ancre à la CL qui va être attaquée. Cela met également en évidence qu'un excès de BnOH peut inhiber la réaction par occupation des deux sites métalliques.

³³ 'Low valent Al(II)–Al(II) catalysts as highly active ε-caprolactone polymerization catalysts: indication of metal cooperativity through DFT studies', O. V. Kazarina, C. Gourlaouen, L. Karmazin, A. G. Morozov, I. L. Fedushkin, S. Dagorne, *Dalton Trans.* 47 (2018) 13800

Projet de Recherche

Structure, réactivité et propriétés des complexes métalliques dans les états fondamentaux et excités

L'expérience acquise au cours de ma formation à la recherche et la grande variété des outils que j'ai été amené à utiliser ont garanti mon intégration au sein du Laboratoire de Chimie Quantique et de l'Institut de Chimie. Grâce à la diversité des recherches menées dans l'institut, j'ai pu me confronter à de nouveaux défis et encore élargir mon domaine de compétence. Cette expérience sera mise au service des projets de recherche décrits dans la section qui suit.

Le développement des moyens computationnels, que ce soit au niveau méthodologique ou en terme de puissance de calcul permet de traiter les systèmes expérimentaux en totalité pour la détermination de mécanismes réactionnels. De plus, des effets d'environnement (solvant ou contre-ions) peuvent maintenant être pris en compte dans la modélisation de la réactivité chimique. L'inclusion de ces nouveaux éléments est un défi de par la complexité de leurs interactions avec le cœur réactionnel. Ces aspects seront le fil directeur d'un premier axe de recherche.

Le second axe de recherche que je me propose de développer est motivé par l'acquisition de compétences au sein du LCQS, à savoir l'étude des propriétés de molécules électroniquement excitées. Ces travaux portent sur les propriétés d'absorption et d'émission de complexes métalliques. Pour répondre aux critères industriels ou aux applications médicales, nous sommes amenés à considérer des systèmes de plus en plus complexes pour lesquels les règles empiriques telles que la loi de Kasha³⁴ ne sont plus valides. Un des éléments rendant ces règles inadéquates est la limite des approches statiques. La complexification des systèmes, comme l'introduction de ligands flexibles qui génèrent de nombreux minima d'énergie locaux ou de plusieurs ligands actifs entre lesquels un état excité peut osciller impose la prise en compte des effets dynamiques.

1 – Catalyse en phase homogène

Ces travaux seront menés en étroite collaboration avec les équipes expérimentales et notamment le LCIMC, le SRCO et le LCC de l'institut de Chimie UMR 7177 au niveau local et M. Sommer (Université de Fribourg, Allemagne) au niveau international.

Le développement de nouveaux catalyseurs efficaces et moins toxiques pour l'environnement pour l'hydrosilylation du CO₂ ou la polymérisation conduit à la synthèse de nouveaux complexes à base de Zn²⁺, Al²⁺, Au⁺ ou Ni²⁺. Ces cations portent fréquemment des ligands organiques de type carbène N-hétérocyclique (NHC, Figure 37) ou calixarène portant des ramifications encombrantes pour en garantir la stabilité.

³⁴ 'Characterization of electronic transitions in complex molecules' M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* 9 (1950) 14

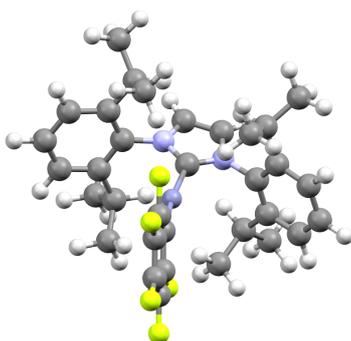


Figure 37 : Structure d'un complexe de zinc catalysant la réaction d'hydrosilylation du CO₂.

La modélisation de ces complexes et de leur réactivité est un défi de par la nature des interactions dans le complexe entre les différents ligands et entre les ligands et le substrat du catalyseur. Ces interactions sont de nature dispersive (forces de Van der Waals) et sont en général mal décrites par les méthodes de calculs usuelles. Ces méthodes sont principalement basées sur la DFT³⁵ de par son inclusion de la corrélation électronique pour un faible coût. Des solutions ont été apportées pour corriger ce problème soit de manière empirique comme les corrections de Grimme³⁶, soit incluses dans la fonctionnelle comme la ω B97XD³⁷. Le développement des outils numériques permet également de traiter les systèmes réels et ce jusqu'à 200-250 atomes pour un niveau de calcul acceptable (bases double-zéta et fonctionnelle GGA).

Cela va permettre de traiter de questions plus complexes comme la dépendance aux ramifications du NHC de la réactivité ou de la réorganisation de ces complexes. Du fait de la grande taille des ligands, les complexes porteurs de plusieurs NHC peuvent se réorganiser de manière à relâcher les contraintes stériques au niveau du cation.³⁸ Cette réaction est autocatalysée et prouve la labilité des NHC portés par le catalyseur qui peuvent alors servir de transporteurs de proton. Cette possibilité ouvre de nouveaux chemins réactionnels et montre la flexibilité du catalyseur. Or cette dissociation n'est rendue possible que par l'encombrement stérique du complexe d'où l'importance cruciale de la modélisation du complexe réel.

Un autre point est le rôle joué par le solvant ou le contre-ion dans les mécanismes réactionnels. Souvent négligées par commodité ou, pour le solvant, modélisées par un milieu polarisable continu (PCM), ces molécules sont capables de se fixer au centre métallique et par là même en modifier les propriétés. L'objectif est donc de comprendre leur éventuelle influence sur l'activation ou la modulation de l'activité catalytique.

2 – Propriétés spectroscopiques et activité des états électroniques excités de complexes métalliques.

Une deuxième thématique porte sur l'étude des états électroniques excités de complexes métalliques. Cela concerne la compréhension des mécanismes contrôlant les longueurs d'ondes d'absorption ou d'émission. Mais aussi des réactions photo contrôlées : départ de ligands (désorption de CO ou NO) ou modification de l'activité catalytique par modification

³⁵ 'Inhomogeneous Electron Gas', P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864

³⁶ 'A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu' S. Grimme, J. Anthony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 154104

³⁷ 'Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections' J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 6615

³⁸ 'N-Heterocyclic Carbene Based Tri-organyl-Zn-Alkyl Cations: Synthesis, Structures, and Use in CO₂ Functionalization', D. Specklin, C. Fliedel, C. Gourlaouen, J.-C. Bruyere, T. Avilés, C. Boudon, L. Ruhlmann, S. Dagorne, *Chem. Eur. J.*, 23 (2017) 5509

de l'état électronique du catalyseur. Toutes ces problématiques reposent sur un même impératif qui est la description et l'optimisation des états excités des molécules. Deux principales approches existent pour traiter les états excités dans les complexes métalliques. Les méthodes MRCI ou CASPT2 qui sont dédiées à ces problématiques, bien que précises, souffrent de sévères limitations tels leur coût prohibitif pour des complexes de plus de 50-60 atomes et l'absence de gradient analytique. Ce dernier point rend l'optimisation inaccessible en calcul de routine. La seconde approche est la DFT dépendante du temps³⁹ (TD-DFT) dont les performances nous ont permis de traiter des systèmes de grande taille²⁵ ou d'expliquer la relaxation temporelle de complexes de rhénium²⁹.

En collaboration avec Y. Pellegrin (université de Nantes), nous avons entrepris l'étude de complexes de cuivre liés à des dérivés de la phénantroline (Figure 38). Leurs propriétés dépendent des fonctions présentes sur le ligand. Des calculs de TD-DFT préliminaires ont montré que la simple optimisation de l'état singulet excité et de l'état triplet les plus bas est insatisfaisante. Les longueurs d'onde d'émission prédites par la théorie sont en désaccord avec l'expérience. Les valeurs théoriques sont décalées vers le rouge de 200 à 300 nm. L'origine d'un tel désaccord, outre un défaut de méthode, peut être du à la présence de plusieurs minima sur les surfaces d'énergies potentielles (PES) des états excités singulet et triplet, minima qu'il va falloir identifier.

Une seconde possibilité est issue de la nature de ces états excités. Ce sont des transferts de charges du cuivre vers une orbitale π^* centrées sur les phénantrolines. Dans son état fondamental, le complexe présente une symétrie D_{2d} , dans laquelle les deux ligands sont strictement équivalents. En absorption, la transition est délocalisée sur les deux ligands. Après relaxation des états excités les plus bas (singulet ou triplet), la symétrie est brisée, et l'état excité se localise sur une seule des phénantrolines. La surface d'énergie potentielle du triplet le plus bas possède donc deux minima dégénérés (Figure 39) correspondant à la localisation de l'état excité sur l'une ou l'autre des phénantrolines. Le décalage des valeurs théoriques peut ainsi également s'expliquer par la flexibilité de la molécule. En tirant parti des contraintes de symétrie, nous avons montré que la barrière entre les deux minima est très faible (400 cm^{-1} pour la phénantroline chlorée) du même ordre de grandeur que l'énergie thermique (200 cm^{-1} à 300 K). Il est donc possible que l'émission ait pour origine une structure moyennée (représentée par la structure de symétrie D_2 de la Figure 39) entre les deux minima. Ainsi que pour le complexe de rhénium, des simulations de dynamique quantique pourront nous renseigner sur la capacité du paquet d'onde à osciller entre les deux états aux temps caractéristiques de l'émission. Enfin, cette problématique est encore complexifiée par un autre paramètre géométrique.

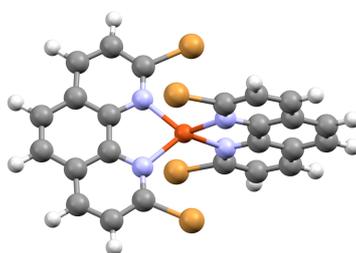


Figure 38 : Structure du complexes de cuivre (Cu+) bis phénantroline fonctionnalisées par un halogène.

³⁹ 'Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems', E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984) 997

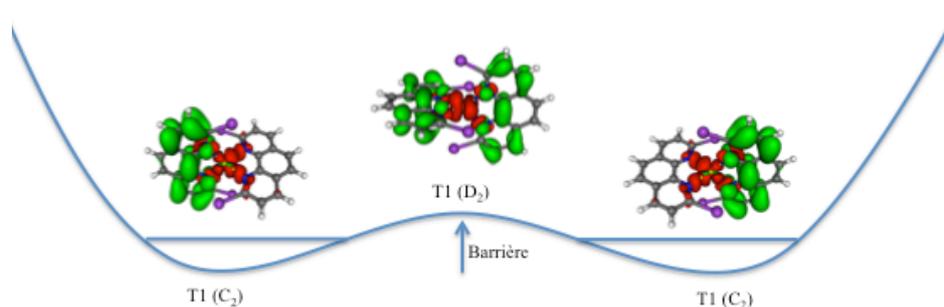


Figure 39 : Structure de la surface d'énergie potentielle de l'état triplet le plus bas (T1) du complexe de cuivre associé au changement de localisation du transfert électronique. En rouge, les zones appauvries en électron lors de la transition $S_0 \rightarrow T_1$ et en vert les zones enrichies.

Après excitation, les deux ligands orthogonaux s'aplatissent générant une isométrie Δ/Λ , typique des structures hélicoïdales à l'instar du complexe ruthénium tris-bipyridine. Dans l'état S_1 (ou T_1), la structure avec les ligands orthogonaux est un état de transition permettant de passer d'une forme à l'autre. Pour reproduire et comprendre les résultats expérimentaux la reproduction de cette flexibilité sera cruciale, d'autant que le singulet excité S_1 est potentiellement impliqué dans l'émission. L'interface du programme de dynamique moléculaire (SHARC)⁴⁰ (Université de Vienne, L. Gonzalez group) avec le logiciel de structure électronique ADF réalisée dans le cadre du projet conjoint FWF/ANR DeNeTheor dont le LCQS est coordinateur offre la possibilité de simuler ces mouvements nucléaires sur les potentiels associés aux états excités. Ces calculs permettront d'étudier l'implication de l'état singulet dans l'émission par un mécanisme de fluorescence retardée par activation thermique (TADF).

Le développement de molécules à TADF est un enjeu important dans le domaine des matériaux LED. Le principe du mécanisme TADF est la repopulation à partir de l'état triplet de plus basse énergie d'un état singulet excité, qui va être l'état émetteur, et ainsi permettre un accroissement du rendement quantique.⁴¹ Ce type de luminescence est gouverné principalement par deux facteurs que sont l'écart d'énergie singulet - triplet (ΔE_{ST}) et le couplage spin-orbite (SOC). Un processus TADF efficace se caractérise par un ΔE_{ST} le plus faible possible pour autoriser la population du singulet par l'énergie thermique et un SOC fort pour que la cinétique de repopulation soit compétitive avec les autres modes de désactivation de l'état triplet. Les premiers modèles utilisés pour l'interprétation de cette propriété ne prenaient en compte qu'un singulet S_1 et un triplet T_1 . Or, dans la plupart des molécules, les PES associées aux états singulet et triplet excités possèdent plusieurs minima au niveau desquels les SOC et le ΔE_{ST} peuvent varier. La compréhension du mécanisme TADF requiert donc l'identification de ces minima, la repopulation du singulet se faisant dans les zones de SOC forts et l'émission se faisant dans les zones où le couplage entre S_0 et S_1 est le plus fort. Nous allons étudier le mécanisme de TADF notamment dans le complexe de cuivre de la Figure 38.

L'ambition principale est de combiner plusieurs approches (statiques et dynamique) à l'état fondamental et dans les états excités. Ceci est rendu nécessaire par la difficulté à rationaliser les résultats expérimentaux en terme de longueur d'onde d'émission, de durée d'émission, de rendement quantique et de stabilité. Ces paramètres sont importants dans la recherche de molécules d'intérêt industriel. De plus à ces facteurs internes à la structure du complexe, les

⁴⁰ S. Mai, M. Richter, M. Heindl, M. F. S. J. Menger, A. Atkins, M. Ruckebauer, F. Plasser, M. Oppel, P. Marquetand, L. González, SHARC2.0: Surface Hopping Including Arbitrary Couplings – Program Package for Non-Adiabatic Dynamics, sharc-md.org (2018).

⁴¹ 'The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs', H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2622

facteurs externes doivent également être inclus dans les simulations, nature du solvant, état dans lequel les mesures sont faites (liquide, solide cristallin, matrice ..). L'ensemble de ces données et les résultats préliminaires obtenus sur les complexes de cuivre⁴² montrent qu'une approche simple ne considérant qu'un état excité S1 et un état T1 pour l'émission et le mécanisme TADF est insuffisante pour rendre compte de la complexité des systèmes.

Un autre exemple de systèmes cibles sont les molécules capables de générer du CO (ou du NO) après absorption d'un photon pour des applications potentielles en médecine dans les traitements anti-cancéreux.⁴³ Ces complexes sont généralement des structures polymétalliques dont un archétype est $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ dans lesquels un ou plusieurs CO sont remplacés par des ligands organiques. Ces complexes comportent des liaisons métal-métal qui après absorption d'un photon peuvent se rompre préférentiellement au relargage d'un CO. Il y a en fait compétition entre deux types d'états excités après relaxation. Soit un état métal-centré (MC) sur un seul atome de métal qui conduit à l'expulsion d'un CO. Soit un état délocalisé sur les centres métalliques conduisant à une relaxation non-radiative soit à la rupture de la liaison métal-métal. Le défi est de trouver le bon jeu de ligands permettant de stabiliser les états MC comparativement à tous les autres états. Ces systèmes font l'objet d'une intense recherche et des tests in vivo sont en cours pour les complexes expulsant du NO (PhotoNORM)⁴⁴ ou du CO (PhotoCORM)⁴⁵.

Un nouveau projet développé conjointement avec J.-P. Djukic (Institut de Chimie, Strasbourg) lie les deux thématiques d'étude de mécanismes réactionnels et d'états excités. La catalyse en tandem a pour objet l'étude des capacités catalytiques de complexes métalliques dans leurs états excités. Un exemple proposé par A. Miller⁴⁶ consiste en un complexe d'Ir(III) porteur d'un hydrure (Figure 40) et d'un photosensibilisateur (bipyridine). Sous l'effet de l'absorption d'un photon, plusieurs voies sont ouvertes pour la relaxation du complexe : décroissance vers un état à transfert de charge du métal vers le ligand ou encore un état MC. Cet état MC peut conduire au départ de l'hydrogène sous forme radicalaire neutre H^\bullet , ou ionique H^+ ou H^- . La modification de la structure électronique au niveau du cation associée à la modification du champ de ligand va profondément modifier l'activité catalytique du complexe en ouvrant de nouvelles voies et en fermant d'autres. Nous souhaitons en modifiant la structure de base du complexe de la Figure 40 étudier comment contrôler la nature de l'état excité final de la molécule pour l'orienter à volonté. Une fois cet état identifié, nous chercherons à étudier ces capacités catalytiques.

⁴² 'Luminescent Dinuclear Copper(I) Complexes as Potential Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitters: A Theoretical Study Novel' A. Stoianov, C. Gourlaouen, S. Vela, C. Daniel, *J. Phys. Chem. A*, 122 (2018) 1413

⁴³ 'PhotoCORMs: Light-triggered release of carbon monoxide from the coordination sphere of transition metal complexes for biological applications' U. Schatzschneider, *Inorganica Chimica Acta*, 374 (2011) 19

⁴⁴ 'Macrophage-mediated delivery of light activated nitric oxide prodrugs with spatial, temporal and concentration control', M. A. Evans, P.-J. Huang, Y. Iwamoto, K. N. Ibsen, E. M. Chan, Y. Hitomi, P. C. Ford, S. Mitragotri, *Chem Sci.*, 9 (2018) 3729

⁴⁵ 'A Luminescent Manganese PhotoCORM for CO Delivery to Cellular Targets under the Control of Visible Light' J. Jimenez, I. Chakraborty, A. Dominguez, J. Martinez-Gonzalez, W. M. C. Sameera, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 57 (2018) 1766

⁴⁶ 'Solvent-Dependent Thermochemistry of an Iridium/Ruthenium H_2 Evolution Catalyst' K. Brereton, C. Pitman, T. Cundari, A. Miller, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 12042.

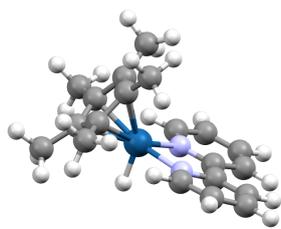


Figure 40 : Complexe d'iridium étudié par A. Miller.⁴⁶

Cette recherche combine les difficultés associées à ces deux problématiques. Cela requerra une optimisation systématique des états excités pour identifier les minima de la PES triplet. Nous pourrons ensuite faire varier le minimum global en modifiant le champ de ligand. Ensuite, il faudra déterminer le mécanisme de chaque voie réactionnelle identifiée expérimentalement. Ce travail se trouvera complexifié par la présence d'espèces radicalaires et la possibilité de mécanismes faisant intervenir des transferts monoélectroniques⁴⁷ très difficiles à modéliser par TD-DFT. Des calculs de validation seront nécessaires au niveau MS-CASPT2. En outre les effets de solvant peuvent être très importants et devront être étudiés avec minutie. L'objectif de cette étude est de bâtir un catalyseur permettant, à partir d'un même substrat, de conduire à différents produits en fonction des besoins en faisant varier les conditions physiques.

3 – Inclusion des effets dynamiques

L'évolution vers de grands ligands flexibles, le développement de la chimie supramoléculaire et la présence d'une grande densité d'états électroniques rendent les approches théoriques statiques limitantes dans notre compréhension des processus photophysiques et photochimiques. En effet ces méthodes ne rendent pas compte de la structure réelle des molécules en solution ou de la migration de l'exciton dans diverses parties du complexe avant l'émission d'un photon. Or une description précise de la structure de la molécule est indispensable pour calculer le spectre d'absorption (position des bandes et intensité de l'absorption). De même, une bonne compréhension des dynamiques structurale et électronique est nécessaire pour rendre compte de l'évolution de l'exciton et notamment la population des différents états excités et déterminer l'état qui émet. Ce travail peut être réalisé à partir d'outils théoriques existants.

Concernant l'évolution des excitons, notre laboratoire a développé une compétence dans l'étude de la dynamique quantique dans les complexes métalliques.²⁹ Nous proposons de réaliser l'étude du complexe de la Figure 38 afin de valider les calculs statiques. Il s'agira d'étudier à l'échelle de temps caractéristique de la simulation (quelques centaines de femto secondes) la possibilité pour le paquet d'onde d'osciller entre les différents minima de la PES triplet et d'identifier les singulets repeuplés par TADF et donc déterminer les états fluorescents. Cela permettra, outre la compréhension des mécanismes mis en jeu et l'origine de la différence de comportement en fonction de l'halogène, de proposer des modifications structurales aux expérimentateurs pour optimiser les propriétés photophysiques (rendement quantique et temps de luminescence). Ce travail pourra être entrepris au laboratoire avec le logiciel MCTDH⁴⁸ disponible au LCQ.

La problématique de la flexibilité structurale peut être abordée soit par les dynamiques de type Car-Parinello³ soit par des approches de type mécanique moléculaire comme AMOEBA.

⁴⁷ 'A DFT-based mechanistic proposal for the light-driven insertion of dioxygen into Pt(II)-C bonds' V. M. Fernández-Alvarez, S. K. Y. Ho, G. J. P. Britovsek, F. Maseras, *Chem. Sci.*, 9 (2018) 5039

⁴⁸ 'The multi-configurational time-dependent Hartree approach' D. H. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.*, 165 (1990) 73

Cette dernière permet de traiter aisément des systèmes de grandes tailles ($\approx 10^6$ atomes) sur de grandes échelles de temps (\approx ms). L'utilisation des champs de forces permettra de répondre à plusieurs questions. La première est l'identification de la structure moyenne des complexes pour le calcul du spectre d'absorption. En collaboration avec l'équipe de J. Weiss (Institut de Chimie, Strasbourg), la spectroscopie de dérivé du viologène a été étudiée.⁴⁹ Le spectre théorique obtenu ne rend pas compte du spectre expérimental à cause de la flexibilité de la molécule et notamment de l'orientation des fonctions esters. La simulation par un champ de force permettra à intervalle régulier d'échantillonner la structure de la molécule et d'en calculer le spectre. Le spectre final sera la moyenne de tous ceux calculés. De plus une telle approche permettra d'inclure des molécules de solvant explicitement et d'étudier leur influence sur la structure et d'inclure une couche de solvation dans le calcul du spectre.

La nécessité d'inclure les effets de dynamique peut être illustrée par un dernier projet en cours de montage entre notre équipe et celle de V. Heitz (LSAMM, ICS, France). H.-P. Jacquot de Rouville développe une nouvelle famille de composés cationiques composés de deux acridiniums liés par espaceur comme la 2,6-diphénylpyridine (Figure 41).⁵⁰ L'étude théorique de cette molécule est un défi car elle combine plusieurs niveaux de complexité. Sa structure flexible autorise la présence de plusieurs conformères. De plus, une étude RMN a montré la capacité de cette structure à s'auto assembler dans certains solvants. Une simple approche statique *ab initio* ne permet pas d'étudier la stabilité du monomère et du dimère en fonction du solvant, les modèles de solvation disponibles n'étant pas assez précis. Des simulations de mécanique moléculaire sont indispensables pour bien représenter la structuration du solvant autour de la molécule et calculer les énergies d'association des monomères.

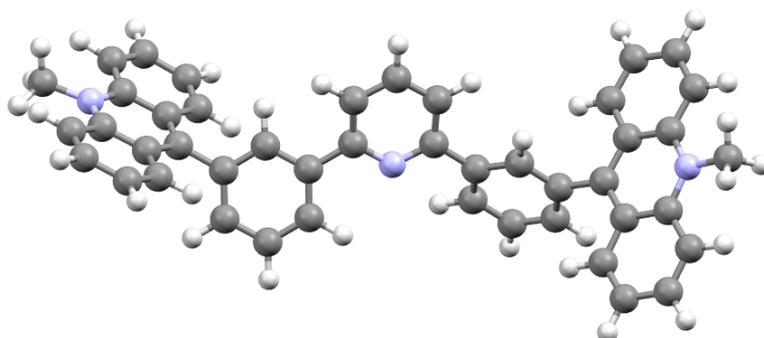


Figure 41 : Structure du monomère.

Un second niveau de complexité est apporté par la polyvalence de cette structure. Ce composé est capable d'enserrer entre ses acridiniums diverses molécules organiques par des interactions de type Van der Waals et susceptible de complexer un cation métallique via l'azote de la pyridine. Ces capacités ouvrent des perspectives de reconnaissance spécifique et donc d'extraction de polluants organiques ou métalliques. De plus, des études théoriques préliminaires ont montré que la fonctionnalisation de la pyridine par des groupes donneurs ou accepteurs affecte à la fois la capacité d'auto assemblage et de complexation. Cette propriété ouvre la perspective de moduler à volonté ces paramètres pour les optimiser. La compréhension théorique de ces variations est également un défi car celles-ci mettent en jeu

⁴⁹ 'Flexible Viologen Cyclophanes: Odd/Even Effects on Intramolecular Interactions', M. Berville, S. Choua, C. Gourlaouen, C. Boudon, L. Ruhlmann, C. Bailly, S. Cobo, E. Saint-Aman, J. Wytko, J. Weiss, *ChemPhysChem*, 18 (2017) 796

⁵⁰ 'Entwined dimer formation from self-complementary bis-acridiniums', H.-P. Jacquot de Rouville, Nathalie Zorn, E. Leize-Wagner, V. Heitz, *Chem. Commun.*, 54 (2018) 10966

des forces faibles mal décrites par les approches DFT. Néanmoins le recours à la simulation sera d'un grand intérêt pour orienter la synthèse vers les composés les plus prometteurs. Enfin un troisième niveau de complexité est apporté par les propriétés spectroscopiques et d'oxydoréduction de ces molécules. Leur système π délocalisé rend ces composés absorbant dans le visible et la charge +2 portée par chaque monomère autorise leur réduction et de nouveau une modification de leurs propriétés. Enfin, des tests préliminaires consistant à modifier l'espaceur ont montré que certains composés sont instables en présence de lumière visible dans certains solvants. La compréhension de cette instabilité va requérir des calculs sur les états excités et de réactivité de ces états. Ce projet valorise les compétences acquises sur la réactivité et les états excités. L'utilisation des outils d'analyse topologique permettra de comprendre comment la modification de l'espaceur influe sur les liaisons et la densité électronique dans la molécule. Enfin, elle me permettra d'approfondir mes connaissances dans le domaine de la dynamique moléculaire.

La progression des moyens informatiques en permettant l'étude de systèmes toujours plus complexes et flexibles dans leur environnement a ouvert la voie vers des modélisations multi-échelles qui combinent les approches statiques et dynamiques simulant de façon plus réaliste et rigoureuse les phénomènes expérimentaux. La plupart des outils sont disponibles au laboratoire ou accessibles à travers de nombreuses collaborations. La maîtrise de la dynamique moléculaire permettra de traiter de nouvelles thématiques par exemple la chimie supramoléculaire. Les interactions au sein du laboratoire contribueront au succès de ces travaux. Les moyens informatiques présents à l'université (mésocentre de calcul) et les centres de calculs nationaux (IDRIS) permettent de disposer de ressources de calcul adaptées aux projets décrits ci-dessus. L'arrivée de nouveaux stagiaires et doctorants notamment Ai Hamano pour une thèse co-dirigée avec l'université d'Ochanomizu au Japon est un atout pour mener à bien ces projets. Des demandes de soutien au niveau national (ANR) ou local (projets LABEX, FRC) sont en cours d'élaboration pour le financement de doctorant et post-doctorant et l'achat de logiciels.

Table des acronymes

ADF	Amsterdam Density Functional
ALAD	Acide Aminolévulinique Déshydratase
AMOEBa	Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications
BnOH	Benzilic Alcohol
CAS	Complete Active Space
CASPT2	Complete Active Space Perturbation Theory 2 nd order
CL	ϵ -CaproLactone
DFT	Density Functional Theory
DIP	DiIsopropylPhenyle
DZP	base Double Zeta Polarisation
ELF	Electron Localization Function
GGA	Generalized Gradient Approximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LED	Light-Emitting Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LC	Ligand-Centred
MC	Metal-Centred
Mes	Mésitylène
MLCT	Metal-to-Ligand Charge Transfer
MRCI	Multi Reference Configuration Interaction
NCI	Non-Covalent Interaction
NHC	N-Heterocyclic Carbene
OM	Orbitale Moleculaire
PCM	Polarizable Continuum Model
PEG	Poly Ethylène Glycol
PES	Potential Energy Surface
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROP	Ring Opening Polymerisation
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SHARC	Surface Hopping including ARbitrary Couplings
S _N 2	Substitution Nucléophile du second ordre
SOC	Spin Orbit Coupling
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory
THF	TetraHydroFurane
TZP	base Triple Zeta Polarisation
UV	Ultra-Violet
XLCT	Halide-to-Ligand Charge Transfer