

Université de Montréal

**Spectroscopie de luminescence et Raman de matériaux
moléculaires cristallins et modélisation par la théorie de la
fonctionnelle de la densité**

par Nicolas Bélanger Desmarais

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée en vue de l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en chimie

Août 2018

© Nicolas Bélanger Desmarais, 2018

Résumé

Cette thèse présente une série de mesures spectroscopiques (Raman, luminescence) de composés du platine(II) et de l'or(I). Les spectres Raman sont mesurés à température ou pression variable et les transitions vibrationnelles sont attribuées à partir d'une comparaison avec des calculs DFT. Cette approche est particulièrement utile pour des complexes de métaux de transition avec des ligands polyatomiques et un accord quantitatif est obtenu pour certains composés. Des interactions faibles comme les interactions aurophiles entre centres or(I) sont un défi pour les calculs DFT et cela est démontré par la modélisation de xanthates de l'or(I) et de dithiocarbamates de l'or(I). Ces interactions aurophiles sont étudiées par spectroscopie de luminescence à température ou pression variable pour certains dithiocarbamates de l'or(I). Des résultats expérimentaux montrent de grandes variations comme un déplacement bathochromique du maximum de luminescence de $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour le diéthylthiocarbamate de l'or(I) avec des chaînes aurophiles linéaires ou une variation de la largeur de la bande de luminescence pour ce même composé. Ces effets sont analysés avec des calculs DFT qui montrent que les distances or(I)-or(I) ainsi que les angles le long de la chaîne sont importants pour les variations et propriétés observées. Les distances intermétalliques sont déterminées par diffraction des rayons-X à température variable pour certains composés de l'or(I) et du platine(II) et la combinaison avec les spectres de luminescence aux mêmes conditions permet de comparer les interactions pour les deux métaux différents. Un modèle empirique de la littérature est utilisé et appliqué quantitativement aux systèmes de l'or(I). Les effets semblent généralement plus petits pour les composés de l'or(I) que pour ceux du platine(II) de la littérature et cette thèse présente la première analyse quantitative de tels effets. La combinaison de structures cristallographiques, de spectres expérimentaux et de calculs DFT amène une compréhension plus quantitative d'effets de structure électronique, moléculaire et supramoléculaire qui déterminent des propriétés spectroscopiques comme l'énergie du maximum de luminescence ou la largeur de la bande de luminescence.

Mots-clés : Spectroscopie de luminescence, spectroscopie Raman, calculs DFT, mesures à température variable, mesures à pression variable, complexes de l'or(I), complexes du platine(II)

Abstract

This thesis presents a series of spectroscopic measurements (Raman, luminescence) of platinum(II) and gold(I) compounds. The Raman spectra are measured at variable temperature or pressure and the vibrational transitions are assigned by comparison with DFT calculations. This approach is especially useful for metal complexes with polyatomic ligands and a quantitative agreement is achieved for some compounds. Weak interactions such as aurophilic bonding between gold(I) centers are a challenge for DFT calculations as demonstrated by the modeling of gold(I) xanthates and gold(I) dithiocarbamates. These aurophilic interactions are analyzed by variable-temperature and variable-pressure luminescence spectroscopy for some gold(I) dithiocarbamates. Experimental results show great variations such as a bathochromic shift of the luminescence band maximum of $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for the gold(I) diethyldithiocarbamate with linear gold(I) chain structures or a variation of the luminescence bandshape for this very same compound. These effects are analyzed with DFT calculations showing that the gold(I)-gold(I) distances as well as the angles along the chain are important for the observed variations and properties. The intermetallic distances are determined by X-ray diffraction at variable temperature for some gold(I) and platinum(II) compounds and the combination with luminescence spectra at the same conditions allows to compare the interactions for the two different metals. An empirical model from the literature is used and quantitatively applied to the gold(I) systems. Effects seem generally to be smaller for the gold(I) compounds than for platinum(II) compounds from the literature and this thesis presents the first quantitative analysis of such effects, again compared to DFT calculations. The combination of crystal structures, experimental spectra and DFT models leads to a more quantitative understanding of electronic, molecular and supramolecular structural effects determining spectroscopic properties such as luminescence band maxima or bandshapes.

Keywords : Luminescence spectroscopy, Raman spectroscopy, DFT calculations, variable-temperature measurements, variable-pressure measurements, gold(I) complexes, platinum(II) complexes

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	xii
Liste des sigles.....	xxviii
Remerciements.....	xxxii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1. Rôle des techniques spectroscopiques.....	1
1.1.1. Spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman).....	2
1.1.2. Spectroscopie d'absorption.....	6
1.1.3. Spectroscopie de luminescence.....	9
1.2. Méthodes théoriques.....	12
1.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
1.3. Questions traitées.....	15
1.3.1. Isomérisation <i>cis-trans</i> par spectroscopie Raman.....	15
1.3.2. Interactions métal-métal.....	15
1.4. Survol du contenu de la thèse.....	25
Chapitre 2 : Spectres Raman à température variable et calculs DFT de complexes plans-carrés PtX ₂ (NH ₃) ₂ (X = Cl ⁻ , Br ⁻).....	31
2.1. Mise en contexte.....	31
2.1.1. Fréquences de vibration du fragment PtCl ₂ N ₂ du <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (cisplatine)...	32
2.1.2. Fréquences de vibration du fragment PtCl ₂ N ₂ du <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (transplatine)	33
2.1.3. Fréquences de vibration du fragment PtBr ₂ N ₂ du <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] et du <i>trans</i> - [PtBr ₂ (NH ₃) ₂].....	34
2.2. The Remarkably Intricate Raman Spectra of Platinum(II)-Ligand Skeletal Modes in Diamminedihalo Complexes.....	35
2.2.1. Abstract.....	35

2.2.2. Introduction.....	36
2.2.3. Results and discussion	37
2.2.4. Conclusion	47
2.2.5. Supporting Information.....	48
2.3. Luminescence à température et pression variable pour le complexe <i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂ ..	95
2.3.1. Introduction.....	95
2.3.2. Résultats et discussion	95
2.3.3. Conclusion	98
Chapitre 3 : Spectroscopie Raman et calculs DFT appliqués aux isomères <i>cis-trans</i> du perfluoroazobenzène (pF-AZB).....	100
3.1. Introduction.....	100
3.2. Méthodologie	100
3.2.1. Synthèse des composés	100
3.2.2. Calculs DFT	101
3.3. Résultats et discussion	101
3.3.1. Calculs DFT	101
3.3.2. Expériences d'irradiation avec $\lambda = 514$ nm	104
3.4. Conclusion	105
Chapitre 4 : Synthèse, structure et spectroscopie Raman de (Ph ₃ P)Au(mdtc)	106
4.1. Triphenylphosphine-(<i>N,N</i> -dimethyldithiocarbamate)-gold(I) Methanol Solvate.....	106
4.1.1. Abstract	106
4.1.2. Introduction.....	107
4.1.3. Results and Discussion	107
4.1.4. Materials and Methods.....	112
4.1.5. Supporting Information.....	115
Chapitre 5 : Spectroscopie Raman et modélisation par DFT de xanthates de l'or(I)	121
5.1. Raman Spectroscopy and DFT Modeling of Au(I) Xanthates.....	121
5.1.1. Abstract	121
5.1.2. Introduction.....	122
5.1.3. Experimental Section	122
5.1.4. DFT Calculations	124

5.1.5. Results and Discussion	125
5.1.6. Supporting Information.....	135
Chapitre 6 : Luminescence à pression variable et modélisation par DFT de dithiocarbamates de l'or(I).....	158
6.1. The luminescence properties of linear vs. kinked aurophilic 1-D chains of bis(dithiocarbamato)gold(I) dimers	158
6.1.1. Abstract.....	158
6.1.2. Introduction.....	159
6.1.3. Synthesis and Crystal Structure of PPN(dopdtc) and $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$	159
6.1.4. Ambient Conditions Luminescence of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$	162
6.1.5. Variable Temperature Luminescence and Raman Spectroscopy of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$	162
6.1.6. Variable Pressure Luminescence and Raman Spectroscopy of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$..	163
6.1.7. DFT Calculations on $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$	165
6.1.8. Conclusion	166
6.1.9. Supporting Information.....	168
6.2. Effets de l'angle Au-Au-Au et de la distance Au-Au intermoléculaire sur les orbitales frontières modélisés par DFT.....	188
6.2.1. Introduction.....	188
6.2.2. Méthodologie	188
6.2.3. Résultats et discussion	189
6.2.4. Conclusion	219
Chapitre 7 : Luminescence à pression variable de $\{\text{Au}_2(\text{mdtc})_2\}_n$	222
7.1. Luminescence spectroscopy of solid gold(I) dithiocarbamates at variable pressure ...	222
7.1.1. Abstract.....	222
7.1.2. Introduction.....	223
7.1.3. Results and Discussion	223
7.1.4. Supporting Information.....	232

Chapitre 8 : Luminescence aux conditions variables de complexes plans-carrés du platine(II) de configuration électronique d^8 : interactions métal-métal	242
8.1. Introduction.....	242
8.2. Résultats et discussion	242
8.2.1. Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable.....	244
8.2.2. Spectroscopie de luminescence à pression variable.....	246
8.3. Annexe	249
Chapitre 9 : Conclusion	252
Chapitre 10 : Bibliographie.....	257
Annexe 1 : Liste de publications aux cycles supérieurs	270
Annexe 2 : Contribution au «ICDD Powder Diffraction File Release 2019»	271

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Experimental Pt-L stretching frequencies measured by Raman spectroscopy ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) at 80 K (values at 300 K in parentheses). ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes, respectively.	40
Tableau 2.S1. Crystal data and structure refinement for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	53
Tableau 2.S2. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.	54
Tableau 2.S3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$	54
Tableau 2.S4. Bond lengths for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	54
Tableau 2.S5. Bond angles for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	54
Tableau 2.S6. Hydrogen bonds for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	55
Tableau 2.S7. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	55
Tableau 2.S8. Crystal data and structure refinement for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).	56
Tableau 2.S9. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.	57
Tableau 2.S10. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$	57
Tableau 2.S11. Bond lengths for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).	57
Tableau 2.S12. Bond angles for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).	57
Tableau 2.S13. Hydrogen bonds for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).	58
Tableau 2.S14. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).	58
Tableau 2.S15. Crystal data and structure refinement for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	60

Tableau 2.S16. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.	61
Tableau 2.S17. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$	61
Tableau 2.S18. Bond lengths for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).....	61
Tableau 2.S19. Bond angles for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).....	61
Tableau 2.S20. Hydrogen bonds for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).	62
Tableau 2.S21. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (300 K).....	62
Tableau 2.S22. Crystal data and structure refinement for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).....	63
Tableau 2.S23. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.	64
Tableau 2.S24. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$	64
Tableau 2.S25. Bond lengths for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).....	65
Tableau 2.S26. Bond angles for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).....	65
Tableau 2.S27. Hydrogen bonds for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).	65
Tableau 2.S28. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] (120 K).....	66
Tableau 2.S29. Published calculated frequencies from electronic structure calculations for <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]. ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes.....	66
Tableau 2.S30. Published calculated frequencies from electronic structure calculations for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]. ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes.....	78
Tableau 2.S31. Published calculated frequencies from electronic structure calculations for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂] and <i>trans</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]. ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes.	79

Tableau 2.S32. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>cis</i> -[Pt ³⁵ Cl ₂ (NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	79
Tableau 2.S33. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>cis</i> -[Pt ³⁵ Cl ³⁷ Cl(NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	80
Tableau 2.S34. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>cis</i> -[Pt ³⁷ Cl ₂ (NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	80
Tableau 2.S35. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>trans</i> -[Pt ³⁵ Cl ₂ (NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	81
Tableau 2.S36. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>trans</i> -[Pt ³⁵ Cl ³⁷ Cl(NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	81
Tableau 2.S37. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>trans</i> -[Pt ³⁷ Cl ₂ (NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	82
Tableau 2.S38. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>cis</i> -[Pt ⁷⁹ Br ₂ (NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	82
Tableau 2.S39. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>cis</i> -[Pt ⁷⁹ Br ⁸¹ Br(NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	83
Tableau 2.S40. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of <i>cis</i> -[Pt ⁸¹ Br ₂ (NH ₃) ₂] in the gas-phase.....	83
Tableau 2.S41. Comparison of Pt-L bond lengths calculated by DFT and measured by X-ray diffraction.....	84
Tableau 2.S42. Summary of DFT-calculated stretching vibration frequencies at the B3LYP/Lanl2dz (Pt)/6-311G(d) (other atoms) level of theory (Gaussian 09). The reported calculated isotopic shift refers to the difference between the frequency with two heavy isotopes (2 ³⁷ Cl or 2 ⁸¹ Br) minus the frequency with two light isotopes (2 ³⁵ Cl or 2 ⁷⁹ Br).....	85
Tableau 2.S43. Skeletal stretching frequencies monitored from 300 K to 80 K for all three compounds. Temperature-dependent slopes, obtained by a linear least-square fit, are given with a 95 % confidence interval.....	94
Tableau 2.2. Énergie du maximum de luminescence E _{max} pour les composés <i>cis</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂ , <i>trans</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂ et <i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂	96

Tableau 4.1. Selected bond lengths or angles for the complex (Ph ₃ P)Au(S ₂ CNMe ₂) obtained from the crystal structure and from a DFT optimization in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz).	109
Tableau 4.S44. Atoms' coordinates of the DFT-optimized ground-state structure of (Ph ₃ P)Au(S ₂ CNMe ₂) in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz).	117
Tableau 4.S45. Comparison between experimental and DFT-calculated (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz) Raman shifts for the main Raman peaks.	119
Tableau 5.S1. Crystal data and structure refinement for Au ₂ (S ₂ COEt) ₂	135
Tableau 5.S2. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Au ₂ (S ₂ COEt) ₂ . U _{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U _{ij} tensor.	136
Tableau 5.S3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Au ₂ (S ₂ COEt) ₂ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka \times b \times U_{12}]$..	137
Tableau 5.S4. Bond lengths for Au ₂ (S ₂ COEt) ₂	137
Tableau 5.S5. Bond angles for Au ₂ (S ₂ COEt) ₂	138
Tableau 5.S6. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Au ₂ (S ₂ COEt) ₂	138
Tableau 5.S7. Unit cell parameters of Au ₂ (S ₂ COEt) ₂ as a function of temperature.	139
Tableau 5.S8. Comparison of selected bond lengths and angles of Au ₂ (S ₂ COEt) ₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09) ⁷ at the PBE1PBE ¹³ /Lanl2dz ¹⁰⁴ level of theory (one molecular unit, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values.	149
Tableau 5.S9. Comparison of selected bond lengths and angles ¹²⁴ of Au ₂ (S ₂ COiPr) ₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09) ⁷ at the PBE1PBE ¹³ /Lanl2dz ¹⁰⁴ level of theory (one molecular unit, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values and for the minimum energy structure.	150
Tableau 5.S10. Comparison of selected bond lengths and angles ¹²⁴ of {Au ₂ (S ₂ COiPr) ₂ } ₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09) ⁷ at the PBE1PBE ¹³ /Lanl2dz ¹⁰⁴ level of theory (two molecular units, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values.	151

Tableau 5.S11. Comparison of selected bond lengths and angles ¹²¹ of Au ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09) ⁷ at the PBE1PBE ¹³ /Lanl2dz ¹⁰⁴ level of theory (one molecular unit, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values.	153
Tableau 5.S12. Experimental and DFT-calculated Raman frequencies (Gaussian 09, ⁷ PBE1PBE ¹³ /Lanl2dz, ¹⁰⁴ one molecular unit in gas-phase) of Au ₂ (S ₂ COEt) ₂	154
Tableau 5.S13. Experimental and DFT-calculated Raman frequencies (Gaussian 09, ⁷ PBE1PBE ¹³ /Lanl2dz, ¹⁰⁴ one molecular unit in gas-phase) of Au ₂ (S ₂ COiPr) ₂	156
Tableau 6.S1. Selected bond lengths and angles.	172
Tableau 6.S2. Crystallographic data for PPN(dopdtc) and [Au(dopdtc)] ₂	173
Tableau 6.S3. Spectroscopic results (Diffuse reflectance and Luminescence) obtained for [Au ₂ (dopdtc) ₂] _n in contrast with compounds of the same type found in literature. ¹⁴	182
Tableau 6.S4. First two theoretical excitation energies obtained from TD-DFT calculations (PBE1PBE ^{19, 32-33} /Lanl2dz, ¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.) ⁶) made on the tetramer pre-optimized structure [Au ₂ (dopdtc) ₂] ₂	185
Tableau 9.1. Valeurs de A et B de l'équation $E_{\max} = A + BR^{-3}$ (équation 11) pour des composés de l'or(I) et du platine(II).	254

Liste des figures

Figure 1.1. Comparaison des processus de diffusion Rayleigh et Raman avec le processus d'absorption infrarouge.....	4
Figure 1.2. Processus d'absorption entre deux états électroniques représentés comme des puits d'énergie potentielle harmoniques. Le décalage horizontal entre les minimums de ces puits est donné par ΔQ et l'origine électronique est donnée par E_{00}	7
Figure 1.3. Diagramme de Jablonski pour les différentes transitions radiatives et non-radiatives : (1) l'absorption, (2) la désactivation non-radiative, (3) la fluorescence, (4) la conversion intersystèmes et (5) la phosphorescence.	10
Figure 1.4. Spectres d'absorption (trait pointillé) et de luminescence (trait plein) calculés pour une même transition électronique. La transition vibronique encadrée correspond à la transition purement électronique, soit de l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental à l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique excité.....	11
Figure 1.5. Schéma simplifié des orbitales moléculaires frontières pour deux ions Au(I) sans ligands qui interagissent par le biais d'une interaction aurophile le long de l'axe z. Les interactions de type δ ne sont pas considérées dans ce schéma.	17
Figure 1.6. Schéma simplifié ⁴⁰ des orbitales moléculaires frontières illustrant l'interaction platine(II)-platine(II) entre deux complexes plans-carrés du platine(II).	20
Figure 1.7. Orbitale HOMO pour une colonne de quatre tétracyanoplatinates sans optimisation de géométrie avec une distance Pt-Pt de 3.0 Å (gauche), 3.2 Å (milieu) et 3.4 Å (droite). À l'exception des distances Pt-Pt, les paramètres géométriques ont été pris d'une structure publiée. ⁴²	21
Figure 1.8. Énergie du maximum de luminescence E_{\max} en fonction de la distance Pt-Pt pour des tétracyanoplatinates trouvés en littérature. ^{32, 38, 45} Les courbes en trait pointillé et en trait plein représentent des équations de type $E_{\max} = A + BR^{-3}$ obtenues en littérature pour deux polarisations de la lumière. ⁴³ La courbe en trait pointillé est obtenue avec $A = 4.29 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $B = -8.0 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé parallèlement à l'axe cristallographique c. La courbe en trait plein est obtenue avec $A = 3.68 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $B = -6.3 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé perpendiculairement à l'axe cristallographique c. Le carré rouge correspond au composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	23

Figure 1.9. Spectres de luminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) à pression variable pour le composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Les pressions sont (de droite à gauche): 1 bar, 5, 9, 13, 17, 24, 27 et 31 kbar. Les pics étroits autour de 14000 cm^{-1} correspondent à la luminescence du rubis utilisée pour mesurer la pression à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant. 24

Figure 1.10. Énergie du maximum de luminescence E_{max} en fonction de la pression pour le composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. La ligne en trait plein correspond à une régression linéaire effectuée sur tous les points. La pente de cette régression est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %. 25

Figure 2.1. Raman spectra at 300 K and 80 K of *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ and *cis*- $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. 39

Figure 2.2. a) Variable-temperature Raman spectra of *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ in the Pt-Cl stretching region ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. b) DFT-calculated Raman frequencies for the different Cl isotope combinations (stick plots, natural occurrence probability given in the figure). The dashed spectrum is a weighted sum of the stick plots using a gaussian shape and a full-width-at-half-maximum of 2 cm^{-1} for the calculated peaks. 44

Figure 2.3. a) Variable-temperature Raman spectra of *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ in the Pt-Cl stretching region ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. b) DFT-calculated Raman frequencies for the different Cl isotope combinations (stick plots, natural occurrence probability given in the figure). The dashed spectrum is a weighted sum of the stick plots using a gaussian shape and a full-width-at-half-maximum of 2 cm^{-1} for the calculated peaks. The antisymmetric Pt-Cl stretching mode is weakly active for *trans*- $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}(\text{NH}_3)_2]$ 45

Figure 2.4. a) Variable-temperature Raman spectra of *cis*- $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ in the Pt-Br stretching region ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. b) DFT-calculated Raman frequencies for the different Br isotope combinations (stick plots, natural occurrence probability given in the figure). The dashed spectrum is a weighted sum of the stick plots using a gaussian shape and a full-width-at-half-maximum of 8 cm^{-1} for the calculated peaks. 46

Figure 2.S1. Crystal packing for *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (300 K) with ellipsoids drawn at the 50 % probability level. Hydrogens are omitted for clarity. Color code: light grey (Pt), green (Cl) and blue (N). 52

Figure 2.S2. Crystal packing along the orientation of the a crystallographic axis (left) and the c crystallographic axis (right) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K). Hydrogens were omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Color code: light grey (Pt), purple (Br) and blue (N). 59

Figure 2.S3. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the distribution of calculated symmetrical Pt-Cl stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29. Calculations from this work are not included..... 72

Figure 2.S4. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the distribution of calculated antisymmetrical Pt-Cl stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29. Calculations from this work are not included. 73

Figure 2.S5. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the difference between the calculated symmetrical and antisymmetrical Pt-Cl stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29., Figure 2.S3. and Figure 2.S4.. Calculations from this work are not included..... 74

Figure 2.S6. Histogram (bin width = 4 cm⁻¹) of the distribution of calculated symmetrical Pt-N stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29.. Calculations from this work are not included..... 75

Figure 2.S7. Histogram (bin width = 4 cm⁻¹) of the distribution of calculated antisymmetrical Pt-N stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29.. Calculations from this work are not included. 76

Figure 2.S8. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the difference between the calculated symmetrical and antisymmetrical Pt-N stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29., Figure 2.S6. and Figure 2.S7.. Calculations from this work are not included..... 77

Figure 2.S9. Temperature-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] centered on the Pt-N stretching vibration. 86

Figure 2.S10. Temperature-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] centered on the Pt-N stretching vibration. 87

Figure 2.S11. Temperature-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] centered on the Pt-N stretching vibration. 88

Figure 2.S12. Symmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂]. Slopes for the linear least-square fits (dashed line) is given with a 95 % confidence interval..... 89

Figure 2.S13. Antisymmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]. Slopes for the linear least-square fits (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.....	90
Figure 2.S14. Symmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for <i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]. The slope for the linear least-square fit (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.....	91
Figure 2.S15. Symmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]. The slope for the linear least-square fit (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.....	92
Figure 2.S16. Antisymmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for <i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]. The slopes for the linear least-square fit (dashed line) are given with a 95 % confidence interval.....	93
Figure 2.5. Structure cristallographique du composé <i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂ à 120 K montrant l'empilement en colonne des complexes. La distance Pt-Pt est d'environ 3.24 Å. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.....	96
Figure 2.6. Spectres de luminescence à température variable et à pression variable (encadré dans la figure) pour le composé <i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂ . Les pics faibles autour de 17 000 cm ⁻¹ correspondent aux pics Raman d'élongation N-H pour le composé <i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂	98
Figure 3.1. Comparaison entre les spectres Raman calculés par DFT pour les isomères <i>cis</i> et <i>trans</i> du pF-AZB et les spectres Raman expérimentaux ($\lambda_{exc} = 785$ nm) du <i>trans</i> -pF-AZB et du pF-AZB incorporé à l'intérieur de MIL53(Al). Les spectres Raman calculés ont été obtenus en ajustant la largeur à mi-hauteur des fréquences vibrationnelles calculées à 4 cm ⁻¹	103
Figure 3.2. Comparaison des spectres IR calculés par DFT pour les isomères <i>cis</i> et <i>trans</i> du pF-AZB. Les spectres IR calculés ont été obtenus en ajustant la largeur à mi-hauteur des fréquences vibrationnelles calculées à 4 cm ⁻¹	104
Figure 4.1. Asymmetric unit of the crystal structure of (Ph ₃ P)Au(S ₂ CNMe ₂)·0.5CH ₃ OH with ellipsoids drawn at the 50% probability level. All hydrogen atoms were omitted for clarity, except the protic hydrogen from the solvent molecule (drawn as a fixed 0.30 Å radius sphere).	107

Figure 4.2. Experimental Raman spectrum of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (black solid line, top) along with a DFT-calculated spectrum on a single molecule of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (stick plot, bottom) in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz). 111

Figure 4.3. Isodensity plots (0.02 atomic units) of (a) HOMO and (b) LUMO for $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ calculated by DFT in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz). 112

Figure 4.S17. Raman spectra of the synthesized compound $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ and of its precursors at room temperature. Raman spectra were measured with an excitation wavelength of 785 nm and are offset along the vertical axis for clarity. 115

Figure 4.S18. Comparison of the experimental infrared spectrum at room temperature of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ with the DFT-calculated one in the gas phase for a single $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ molecule (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz). 116

Figure 5.1. $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ 1-D chains with Au–Au intermolecular contacts of ca. 3.66 Å. Au–Au–Au angles along this chain are ca. 163° (α) and 72° (β). Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. 126

Figure 5.2. Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) at variable temperature of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Spectra are offset along the vertical axis for clarity. 127

Figure 5.3. Variable-temperature Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$. Spectra are offset along the vertical axis for clarity. 128

Figure 5.4. Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ at variable pressure. Spectra are offset along the vertical axis for clarity. 129

Figure 5.5. Variation of selected Raman peaks with respect to **a** temperature and **b** pressure. Full triangle and square symbols refer to peaks of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ whereas open triangle and square symbols refer to the corresponding peaks in $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$. Full circle symbols refer to peaks of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 130

Figure 5.6. Experimental Raman spectra at room temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (top, blue), $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ (middle, red) and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ along with DFT-calculated Raman spectra (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz, gas-phase, one molecular unit). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. 131

Figure 5.7. Isodensity plots (0.02 atomic units) of HOMO (bottom panel) and LUMO (top panel) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ calculated in the gas-phase (Gaussian 09,

PBE1PBE/Lanl2dz). $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ was modeled in **a** as a single molecular unit whereas $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ was modeled in **b** as a single molecular unit and in **c** as a pair of molecular units.

..... 133

Figure 5.8. Molecular orbital energy scheme calculated in the gas-phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz) for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ modeled as a molecular unit (left), for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ modeled as a molecular unit (middle) and a pair of molecular units (right). Corresponding HOMO–LUMO gap is given on the figure. LC designates a π^* orbital centered on the $\text{S}_2\text{C–O}$ fragment of the xanthate moiety. Intra and inter designate the intramolecular and intermolecular Au(I)–Au(I) interaction, respectively. 134

Figure 5.S2. Temperature-dependence of the unit cell parameter a for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations..... 139

Figure 5.S3. Temperature-dependence of the unit cell parameter b for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations..... 140

Figure 5.S4. Temperature-dependence of the unit cell parameter c for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations..... 141

Figure 5.S5. Temperature-dependence of the unit cell parameter β for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations..... 142

Figure 5.S6. Temperature-dependence of the unit cell volume for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations..... 143

Figure 5.S7. Comparison of intramolecular Au(I)-Au(I) distances for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{124, 128} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl..... 144

Figure 5.S8. Comparison of shortest intermolecular Au(I)-Au(I) distances for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{17, 21} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl..... 145

Figure 5.S9. Comparison of Au-S bond lengths for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{17, 21} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl..... 146

Figure 5.S10. Comparison of C-S bond lengths for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates ^{17, 21} and dithiocarbamates. ^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation <i>o</i> -pyr stands for <i>ortho</i> -pyridyl.	147
Figure 5.S11. Comparison of C-X bond lengths ($\text{S}_2\text{C-X}$ fragment of the xanthate or dithiocarbamate moiety) for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates ^{17, 21} and dithiocarbamates. ^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation <i>o</i> -pyr stands for <i>ortho</i> -pyridyl.	148
Figure 6.1. Crystal structure of the two unique $[\text{Au}(\text{dopdtc})]_2$ units Au1 and Au2	160
Figure 6.2. Crystal structure of the relative orientation of the 1-D aurophilic chain in $[\text{Au}(\text{R}_2\text{NCS}_2)]_2$, R groups removed for clarity, R = <i>o</i> -pyridyl (top) and R = Et ¹²¹ (bottom)..	162
Figure 6.3. Variable pressure luminescence spectra of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (a) and $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (b). ¹⁴ All spectra are normalized, offset along the y-axis for clarity and corrected for system response. The sharp peaks near 14000 cm^{-1} are due to ruby luminescence, used for pressure calibration. ³ Pressures for (a) are (right to left): 1 bar, 5, 16, 26, 35 and 43 kbar and for (b) 1 bar, 5, 15, 26, 33 and 41 kbar. The inset shows the pressure dependence of the luminescence maximum E_{max} for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (a), circles, and $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (b), triangles with dotted and solid least-squares fitted lines. The band in (b) denoted by * represents a broad luminescence band that becomes dominant at pressures higher than 30 kbar.....	164
Figure 6.4. Isodensity plots (0.02 atomic units) of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ frontier molecular orbitals. Left: HOMO, right: LUMO obtained from DFT calculations (PBE/PBE ¹⁰ /Lanl2dz, ¹⁰⁴ Gaussian 03 ⁶) with the 5.08 release of the GaussView software. Hydrogen atoms are omitted to clarify the picture. Color code for the atoms: carbon: grey, nitrogen: blue, sulfur: orange and gold: yellow.....	165
Figure 6.S1. Crystal structure of the dopdtc^- anion in $\text{PPN}(\text{dopdtc})$ viewed perpendicular to the NCS_2 plane (space filling view overlaid to accentuate the ring orientations) and (insert) viewed illustrating the relative orientation of the pyridyl rings. Hydrogen atoms removed for clarity.	171
Figure 6.S2. Raman spectra at variable temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 785\text{ nm}$) for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ measured in chronological order of increasing temperature. Spectra are offset along the y-axis for clarity. Temperatures are (top to bottom): 293, 280, 230, 180, 130, 80 K. Peaks are assigned	

based on comparisons with published IR spectra^{122, 144-145} of dtc compounds and their respective metal complexes..... 174

Figure 6.S3. Raman spectra at variable temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ in chronological order of decreasing temperature. Spectra are offset along the y-axis for clarity. Temperatures are (top to bottom): 293, 280, 230, 180, 130, 80 K. Peaks were assigned based on comparisons with published IR spectra^{122, 144-145} of dtc compounds and their respective metal complexes. 175

Figure 6.S4. Normalized luminescence spectra of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ at variable temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$). Temperatures are (top to bottom): 293, 280, 180, 130, 80 K. Spectra are offset along the y-axis for clarity and corrected for system response..... 176

Figure 6.S5. Luminescence maxima at variable temperature for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ 176

Figure 6.S6. Full-width-at-half-maximum (FWHM) of the luminescence band measured at variable temperature for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ 177

Figure 6.S7. Full-width-at-half-maximum (FWHM) of the luminescence band measured at variable pressure for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ 177

Figure 6.S8. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$. The pressures are given above the corresponding spectra. Spectra are offset along the y-axis for clarity. 178

Figure 6.S9. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$)¹⁴ of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ for the 880 to 1200 cm^{-1} region (edtc denotes *N,N*-diethyldithiocarbamate). Pressures are (bottom to top): 1 bar, 4, 7, 9, 11, 13, 16, 19, 21, 24, 28 kbar. Peak assignments are based on published IR analyses.^{122, 144-145} 179

Figure 6.S10. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$)¹⁴ of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (left panel) and of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (right panel) for the 880 to 1200 cm^{-1} region. Peak assignments are based on published IR analyses.^{122, 144-145} 180

Figure 6.S11. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (Top panel) and of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (Bottom panel)¹⁴ for the 500 to 700 cm^{-1} region. Pressures for the bottom panel are (bottom to top): 1 bar, 4, 7, 9, 11, 13, 16, 19, 21, 24, 28 kbar. The bottom panel illustrates well the possible consequences of applying pressure on the linear polymeric chains of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (broadening of the peaks as a result of structure degradation and appearance of a new peak at ca. 610 cm^{-1})..... 181

Figure 6.S12. Isodensity plots (0.02 atomic units) of HOMO (Left-hand side) and LUMO (Right-hand side) molecular orbitals for a linear gold(I) dithiocarbamate compound ($[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$, upper panel) and for a "zig-zag" gold(I) dithiocarbamate compound ($[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$, bottom panel). These were obtained from DFT calculations on a tetramer (PBEPBE⁹⁻¹¹/Lan12dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶) with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.)⁶. Hydrogens were omitted to clarify the picture. The color code used for the atoms is the following: Carbon: grey, Nitrogen: blue, Sulphur: orange and Gold: yellow.

..... 183

Figure 6.S13. Explanation of the observed red-shift¹⁴ with increasing pressure (Top: $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ and Bottom: $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$). The following scheme highlights the fact that $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ experiences a smaller red-shift with increasing pressure because of the nature of the LUMO orbital, which makes this orbital insensitive to a decrease of the interdimer Au-Au bond length..... 184

Figure 6.S14. Isodensity plots (0.02 atomic units) of the LUMO+16 molecular orbital of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ obtained from DFT calculations on a tetramer segment of the polymer (PBEPBE^{19, 32-33}/Lan12dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶) with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.)⁶. Hydrogens were omitted to clarify the picture. The color code used for the atoms is the following: Carbon: grey, Nitrogen: blue, Sulphur: orange and Gold: yellow. This molecular orbital exhibits a Au-Au σ -bonding interaction between the dimers. The character of this interaction is really similar to what is found for the LUMO molecular orbital of another gold(I) dithiocarbamate polymer,¹⁴ $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ 185

Figure 6.S15. Molecular orbitals energy diagram obtained from DFT calculations on tetramers of two gold(I) dithiocarbamate polymers (PBEPBE^{19, 32-33}/Lan12dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶). The dashed line illustrates the fact that the orbital with a similar character for the interaction between the dimers (σ -bonding) is higher in energy with respect to the HOMO for the studied system (red) than for a linear gold(I) dithiocarbamate polymer (blue) found in literature.¹⁴ 186

Figure 6.S16. Solution absorption and luminescence spectra of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ (top) and $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ (bottom). 187

Figure 6.5. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de

180° (gauche), 177° (milieu) et 171° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 191

Figure 6.6. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[Au_2(edtc)_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 166° (gauche), 161° (milieu) et 156° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 192

Figure 6.7. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[Au_2(edtc)_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 151° (gauche), 146° (milieu) et 141° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 193

Figure 6.8. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[Au_2(edtc)_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 136° (gauche), 131° (milieu) et 126° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 194

Figure 6.9. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[Au_2(edtc)_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 121° (gauche), 116° (milieu) et 111° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 195

Figure 6.10. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[Au_2(edtc)_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 108° (gauche), 105° (milieu) et 100° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 196

Figure 6.11. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[Au_2(edtc)_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 95° (gauche) et 90° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le

code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 197

Figure 6.12. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 180° (gauche), 171° (milieu) et 166° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 198

Figure 6.13. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 161° (gauche), 156° (milieu) et 151° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 199

Figure 6.14. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 146° (gauche), 141° (milieu) et 136° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 200

Figure 6.15. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 131° (gauche), 126° (milieu) et 121° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 201

Figure 6.16. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 116° (gauche), 111° (milieu) et 108° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 202

Figure 6.17. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 105° (gauche), 100° (milieu) et 95° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs

d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 203

Figure 6.18. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 90° . La structure a été réoptimisée à cette valeur d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 204

Figure 6.19. Évolution de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (bas) et LUMO (haut) en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux valeurs d'angle alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux valeurs d'angle. 206

Figure 6.20. Écart HOMO-LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux valeurs d'angle alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux valeurs d'angle..... 207

Figure 6.21. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 180° (gauche), 176° (milieu) et 171° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 208

Figure 6.22. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 166° (gauche), 161° (milieu) et 156° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 209

Figure 6.23. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 151° (gauche), 146° (milieu) et 141° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune). 210

Figure 6.24. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 136° (gauche), 131° (milieu) et 126° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).	211
Figure 6.25. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 122° (gauche), 116° (milieu) et 111° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).	212
Figure 6.26. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 108° (gauche), 100° (milieu) et 95° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).	213
Figure 6.27. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 90°. La structure n'a pas été réoptimisée à cette valeur d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).	214
Figure 6.28. Évolution de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (bas) et LUMO (haut) en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. Les structures n'ont pas été optimisées aux valeurs d'angle.	215
Figure 6.29. Écart HOMO-LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. Les structures n'ont pas été optimisées aux valeurs d'angle.	216
Figure 6.30. Évolution de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (bas) et LUMO (haut) en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux distances Au-Au alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux distances Au-Au. Les lignes aux traits pleins et pointillés représentent des droites de régression linéaire. Les pentes de ces droites sont données dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.	218

Figure 6.31. Écart HOMO-LUMO en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux distances Au-Au alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux distances Au-Au. Les lignes aux traits pleins et pointillés représentent des droites de régression linéaire. Les pentes de ces droites sont données dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %. 219

Figure 7.1. Variable-pressure luminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. Spectra were corrected for system response and offset along the vertical axis. The spectral feature marked by an asterisk corresponds to ruby R lines used for pressure calibration.¹²⁹ 224

Figure 7.2. Luminescence maxima E_{max} with respect to the hydrostatic pressure applied in a diamond anvil cell for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$. The slopes of least-square linear fits are given in the figure. 225

Figure 7.3. Variable-temperature luminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. Spectra were corrected for system response and offset along the vertical axis for clarity. 226

Figure 7.4. Plot of the equation $E_{\text{max}} = A + BR^{-3}$, where $A = 2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -2.7 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$ (red curve). The location of the two systems $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ on the red curve is given in the figure. The blue lines illustrate the slopes at the location of the two systems $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ 228

Figure 7.5. Plot of the equation $E_{\text{max}} = A + BR^{-3}$ obtained experimentally and by DFT calculations at the PBE/PBE/Lanl2dz level of theory. $A = 2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -2.7 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$ for the experimental curve and $A = 2.33 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -1.54 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$ for the curve obtained by DFT calculations. 230

Figure 7.S1. Luminescence maxima (E_{max}) at variable temperature for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. The slopes to the linear least-square fits (solid lines) are given with a 95% confidence interval. 234

Figure 7.S2. Full-width-at-half-maximum (FWHM) at variable temperature for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. When the luminescence band extends out of the observed range, the FWHM was estimated by multiplying the half-width-at-half-maximum by 2. 234

Figure 7.S3. Variable-temperature Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ in the solid state. Spectra are offset along the vertical axis for clarity. 235

Figure 7.S4. Full-width-at-half-maximum (FWHM) with respect to pressure for Au ₂ (mdtc) ₂ . When the luminescence band extends out of the observed range, the FWHM was estimated by multiplying the half-width-at-half-maximum by 2.	236
Figure 7.S5. Variable-pressure Raman spectra ($\lambda_{exc} = 785$ nm) for Au ₂ (mdtc) ₂ in the solid state from 180 to 1300 cm ⁻¹ . Spectra are offset along the vertical axis for clarity.	237
Figure 7.S6. Variable-pressure Raman spectra ($\lambda_{exc} = 785$ nm) for Au ₂ (mdtc) ₂ in the solid state from 1300 to 3500 cm ⁻¹ . Spectra are offset along the vertical axis for clarity.	238
Figure 7.S7. X-ray powder diffractogram of Au ₂ (mdtc) ₂ measured at room temperature.....	239
Figure 7.S8. Comparison of the measured powder diffractogram of a sample of Au ₂ (edtc) ₂ at room temperature with the one calculated from the published structure. ¹²¹	240
Figure 7.S9. Pair distribution function of the compounds Au ₂ (mdtc) ₂ and Au ₂ (edtc) ₂ obtained from their respective X-ray powder diffractograms at room temperature.	241
Figure 8.1. Structures des composés [PtL ⁶ Cl] et [PtL ⁶ NCS] caractérisés dans ce chapitre. .	243
Figure 8.2. Portions des structures cristallographiques ⁴⁷ des composés [PtL ⁶ Cl] (gauche) et [PtL ⁶ NCS] (droite). La distance Pt-Pt la plus courte est illustrée par un trait pointillé pour les deux composés. Elle est de 4.37 Å pour le composé [PtL ⁶ Cl] et de 3.31 Å pour le composé [PtL ⁶ NCS]. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.	243
Figure 8.3. Spectres de luminescence à température variable pour le composé [PtL ⁶ Cl].	245
Figure 8.4. Spectres de luminescence à température variable pour le composé [PtL ⁶ NCS].	245
Figure 8.5. Spectres de luminescence à pression variable pour le composé [PtL ⁶ Cl] (bleu) et le composé [PtL ⁶ NCS] (rouge). Les pics étroits autour de 14000 cm ⁻¹ correspondent à la luminescence du rubis utilisée pour mesurer la pression à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant.....	247
Figure 8.6. Maximums de luminescence E _{max} en fonction de la pression pour le composé [PtL ⁶ Cl] (bleu) et le composé [PtL ⁶ NCS] (rouge). La pente d'une droite de régression linéaire est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.....	248
Figure 8.S1. Maximums de luminescence E _{max} (haut) et largeur à mi-hauteur (bas) en fonction de la température pour le composé [PtL ⁶ Cl]. La pente d'une droite de régression linéaire est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %	249

Figure 8.S2. Maximums de luminescence E_{\max} (haut) et largeur à mi-hauteur (bas) en fonction de la température pour le composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$. La pente d'une droite de régression linéaire est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %. 250

Figure 8.S3. Spectres Raman à température variable pour le composé $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$ 251

Liste des sigles

ΔQ	Décalage horizontal entre le minimum du puit d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental et le minimum du puit d'énergie potentielle de l'état électronique excité
μ_{fi}	Moment dipolaire de transition
Å	Ångström
ATR	Réflexion totale atténuée (« <i>attenuated total reflection</i> »)
d-d	Transition électronique entre deux orbitales d du métal
DAC	Cellule à enclume de diamant (« <i>diamond-anvil cell</i> »)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (« <i>density functional theory</i> »)
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
dopdtc	<i>N,N</i> -di(<i>o</i> -pyridyl)dithiocarbamate
dtc	Dithiocarbamate
E_{00}	Origine électronique
edtc	<i>N,N</i> -diéthylidithiocarbamate
E_{max}	Énergie du maximum de la bande de luminescence (unités en cm^{-1})
FWHM	Largeur à mi-hauteur (« <i>full-width-at-half-maximum</i> »)
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (« <i>highest occupied molecular orbital</i> »)
IR	Infrarouge
LC	Transition électronique entre deux orbitales moléculaires centrées sur un même ligand (« <i>ligand-centered</i> »)
LL'CT	Transfert de charge du ligand L vers le ligand L' (« <i>L-to-L' charge transfer</i> »)
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (« <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> »)
mdtc	<i>N,N</i> -diméthylidithiocarbamate
MLCT	Transfert de charge du métal vers le ligand (« <i>metal-to-ligand charge transfer</i> »)
MMC	Transition électronique entre deux orbitales moléculaires avec un caractère métal-métal (« <i>metal-metal centered</i> »)

MMLCT	Transfert de charge d'une orbitale moléculaire avec un caractère métal-métal vers une orbitale moléculaire centrée sur le ligand (« <i>metal-metal-to-ligand charge transfer</i> »)
NMR	Résonance magnétique nucléaire (« <i>nuclear magnetic resonance</i> »)
pF-AZB	perfluoroazobenzène
S	Nombre quantique de spin
TD-DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (« <i>time-dependent density functional theory</i> »)
XRD	Diffraction des rayons-X (« <i>X-ray diffraction</i> »)

À mon père (Gilles), ma mère (Denise) et mon frère (François)

Remerciements

Mon baccalauréat en chimie et mes études supérieures à l'Université de Montréal m'ont amené à rencontrer et côtoyer des gens de différents horizons. J'aimerais prendre un moment pour les remercier. Je tiens tout d'abord à remercier Christian Reber pour m'avoir offert la chance de faire des études supérieures dans son groupe de recherche. J'ai énormément appris au cours des années passées à ses côtés et j'ai grandement apprécié son calme, sa disponibilité, sa patience et son sens de l'humour.

Je tiens à remercier les professeurs Radu Ion Iftimie, André Charette et Christian Reber pour m'avoir permis de faire un stage durant un été au cours de mon baccalauréat en chimie. Ces expériences de recherche en milieu académique m'ont été bénéfiques et m'ont doté d'outils que j'utilise encore aujourd'hui.

Je tiens à remercier les stagiaires que j'ai encadrés : Peter K. Cooper, Ellen Connelly et Valérie Lefebvre. Je leur souhaite bien du succès dans tout ce qu'ils entreprendront.

Je tiens à remercier tous les membres du groupe Reber (incluant les étudiants visiteurs de recherche) et plus particulièrement : Stéphanie Poirier, Joe Harris, Alexandre Rodrigue-Witchel, Yan Suffren, Mourad Intissar, Max Schütz, Silvia B. Medina Tato, Andrea Pannwitz, Daniela Olea-Román et Erika Armenta Jaime.

Je tiens également à remercier nos collaborateurs, soit Daniel Leznoff, Silvia E. Castillo-Blum, Sanjay Mathur, Oliver S. Wenger, Uwe Ruschewitz, Dominique Luneau et Dominique Roberto pour tous les projets sur lesquels nous avons collaboré.

Merci aussi au Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG, Canada) et aux Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) pour les bourses qui m'ont été octroyées au cours de mon cheminement scolaire.

Finalement, je tiens à remercier ma famille et des amis comme Marc-André Lapalice, Ken Goeury, Kim-Ly Goeury et Adrian Paz Ramos pour leur support au cours de mon doctorat.

Chapitre 1 : Introduction

1.1. Rôle des techniques spectroscopiques

Une couleur est une caractéristique fondamentale des objets qui nous entourent et une des premières choses que l'on apprend à décrire avec des mots. Une couleur demeure néanmoins difficile à décrire précisément avec des mots dans toute sa globalité et sa complexité. Pouvoir décrire la couleur d'un objet de façon précise, quantitative et objective est cependant important puisque la couleur d'un objet renferme beaucoup d'informations sur la matière qui constitue cet objet. En effet, nous savons aujourd'hui que beaucoup d'objets qui nous entourent sont constitués de molécules et que ces molécules sont décrites par la mécanique quantique. Un des résultats importants de la mécanique quantique est que les molécules possèdent des niveaux d'énergie discrets. Lorsqu'une lumière blanche entre en contact avec un objet, certaines composantes (longueurs d'onde) de cette lumière sont absorbées pour faire passer les molécules de cet objet d'un niveau d'énergie discret à un autre. Les composantes non-absorbées sont réfléchies dans toutes les directions et vers nos yeux, ce qui nous laisse une impression visuelle de couleur. La couleur d'un objet est donc reliée aux longueurs d'onde de lumière visible absorbées et non-absorbées par cet objet, lesquelles dépendent des niveaux d'énergie discrets de ces molécules. Les niveaux d'énergie discrets de molécules dépendent de la nature des atomes constitutifs, de la connectivité des atomes, de la structure moléculaire et de l'environnement des molécules. Il y a donc un lien très important entre la couleur d'un objet et des éléments structuraux de molécules qui composent cet objet. Sachant cela, il est possible, en étudiant des systèmes ciblés, de découvrir des relations entre des éléments structuraux et des propriétés comme la couleur d'un objet. Les mesures quantitatives des interactions lumière-molécules mènent à des informations précises. Ce concept est à la base des techniques spectroscopiques développées au cours des 150 dernières années. L'instrumentation a aussi connu un développement technologique important au cours des 20 dernières années et des technologies sont devenues disponibles comme la caméra CCD. Ceci a mené à une vaste gamme de nouvelles méthodes analytiques, mais nous a aussi donné des outils pour mesurer des signaux d'intensité faible, tel que décrit dans cette thèse.

Il existe plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent d'obtenir de l'information sur la structure ou l'identité de molécules dans un échantillon. Une de ces techniques est la diffraction des rayons-X qui permet d'obtenir la structure à l'état solide de solides cristallins. Cette technique ne permet cependant pas d'obtenir la structure de molécules dans un solide amorphe ou en solution. Une technique comme l'analyse élémentaire permet d'obtenir le pourcentage massique de différents éléments dans un échantillon. L'information apportée par cette technique est cependant limitée et cette dernière ne nous renseigne pas sur la connectivité des atomes ou la présence de certains groupements fonctionnels. La spectrométrie de masse permet de déterminer la masse molaire d'ions, mais apporte en soi aussi une information limitée sur la molécule étudiée, ses liaisons ou sa structure. Par contre, les techniques spectroscopiques permettent d'obtenir de l'information sur la structure de molécules et la présence de certains types de liaison ou groupements fonctionnels dans des échantillons variés. La spectroscopie est l'étude de l'interaction onde-matière et s'intéresse aux rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par les molécules lors d'un changement d'énergie de ces dernières. Il existe plusieurs types de rayonnements électromagnétiques qui peuvent interagir de différentes façons avec la matière, ce qui donne lieu à différents types de spectroscopie. Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman ainsi que la spectroscopie électronique d'absorption et de luminescence sont utilisées. Les sections qui suivent reviennent donc sur les notions de base reliées à ces techniques. La modélisation théorique est aussi d'une aide précieuse pour obtenir des informations à partir de spectres. Ici aussi, des progrès importants ont été réalisés au cours des 30 dernières années tant au niveau des modèles théoriques qu'au niveau de la puissance de calcul. Cette thèse a bénéficié de tels progrès et contient une section qui décrit les méthodes théoriques utilisées.

1.1.1. Spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman)

La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont deux techniques spectroscopiques qui permettent d'étudier des transitions entre niveaux vibrationnels de molécules. Le processus par lequel l'énergie est absorbée est cependant différent pour les deux techniques. La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption classique où un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels est absorbé par la molécule (Figure 1.1.). Cette différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels correspond à l'énergie

d'un photon dans le domaine de l'infrarouge, ce qui explique le nom donné à cette technique. Dans le cadre de la spectroscopie infrarouge, c'est donc un photon d'une énergie dans le domaine de l'infrarouge qui interagit avec une molécule pour mener à une absorption. Dans le cadre de la spectroscopie Raman, c'est typiquement un photon d'une énergie beaucoup plus grande qui interagit avec une molécule pour mener à une absorption d'énergie et ce, par un processus de diffusion inélastique du photon (Figure 1.1.). Pour expliquer la spectroscopie Raman, il faut cependant revenir sur la diffusion de photon de façon générale. Une diffusion de photon se produit lorsqu'un photon, dont l'énergie ne correspond pas à la différence d'énergie entre deux niveaux, frappe une molécule. Ce photon est alors réémis dans toutes les directions par la molécule sans qu'il n'y ait d'échange d'énergie entre le photon et la molécule dans la majorité des cas. Cette diffusion de photon qui survient sans échange d'énergie dans la majorité des cas est une diffusion élastique et est appelée diffusion Rayleigh. On peut ainsi illustrer le processus comme étant constitué d'une absorption momentanée du photon par la molécule pour l'amener vers un état virtuel, suivie d'une réémission du photon qui permet de ramener la molécule à son état fondamental initial (Figure 1.1.). Outre la diffusion Rayleigh, qui est une diffusion élastique du photon, il existe aussi des processus de diffusion inélastique du photon. Ces processus de diffusion inélastique du photon arrivent beaucoup plus rarement que la diffusion Rayleigh et sont à la base de la spectroscopie Raman. Le premier de ces processus est la diffusion Raman Stokes qui survient dans une proportion de 1 photon sur 10^7 .¹ Dans la diffusion Raman Stokes, la molécule quitte le niveau vibrationnel fondamental, absorbe momentanément un photon pour l'amener vers un état virtuel et réémet un photon d'énergie inférieure (Figure 1.1.). La différence d'énergie entre le photon réémis et le photon incident correspond ainsi à l'énergie globalement absorbée par la molécule par un processus de diffusion inélastique, soit la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Un autre processus de diffusion inélastique est la diffusion Raman anti-Stokes. Dans ce type de diffusion, la molécule quitte un niveau vibrationnel excité, absorbe momentanément un photon pour l'amener vers un état virtuel et réémet un photon d'énergie supérieure (Figure 1.1.). Dans la diffusion Raman anti-Stokes, la molécule cède ainsi globalement de l'énergie au photon incident, ce qui résulte en un photon réémis de plus haute énergie et en une baisse du niveau vibrationnel de la molécule. Étant donné que le niveau initial de la molécule est un état vibrationnel excité dans la diffusion Raman anti-Stokes, il s'en suit que cette dernière est moins intense que la diffusion Raman

Stokes (dont le niveau initial est l'état vibrationnel fondamental). En spectroscopie Raman, les transitions vibrationnelles peuvent être mesurées en calculant la différence d'énergie entre le photon diffusé (par diffusion Raman Stokes ou anti-Stokes) et le photon incident. De façon générale, un spectre Raman est obtenu en mesurant la diffusion Raman Stokes, puisque cette dernière est plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes. Les spectres Raman présentés dans cette thèse ont aussi été mesurés de cette façon avec un spectromètre Renishaw InVia couplé à un microscope d'imagerie (Leica) et avec un laser à diode à 785 nm comme source d'excitation.

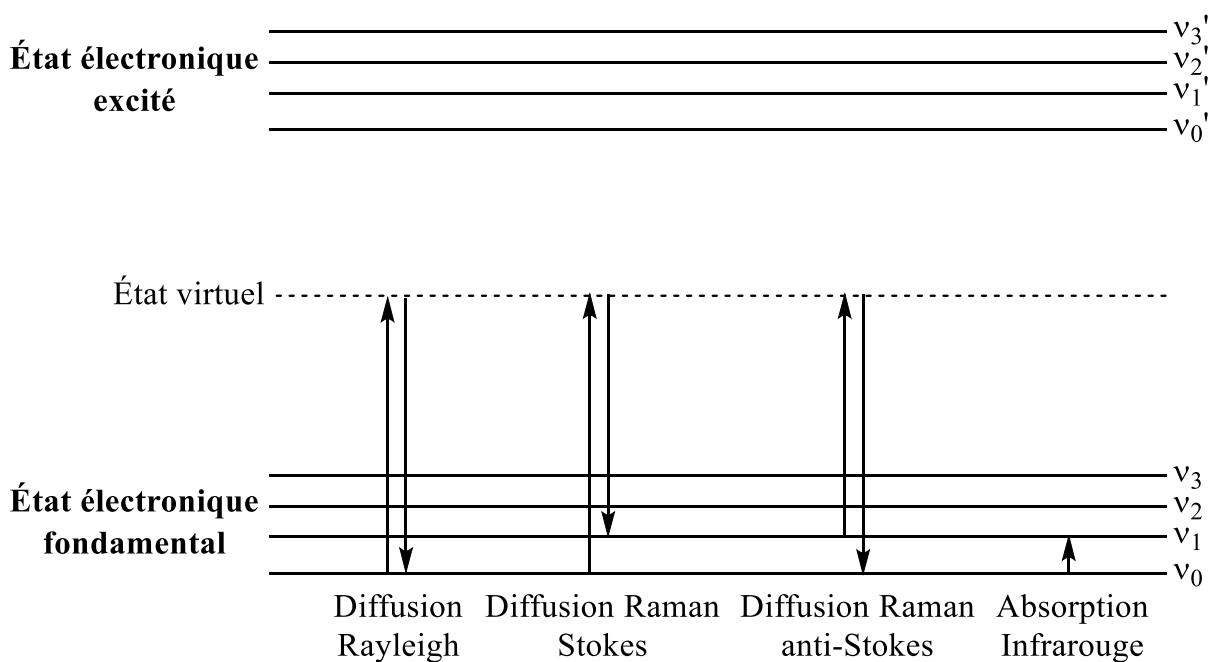


Figure 1.1. Comparaison des processus de diffusion Rayleigh et Raman avec le processus d'absorption infrarouge.

Règles de sélection

Pour qu'une transition vibrationnelle soit active en spectroscopie infrarouge ou Raman, il faut que le moment dipolaire de transition μ_{fi} soit différent de zéro.¹ Les règles de sélection sont donc obtenues en trouvant pour quelle(s) condition(s) le moment dipolaire de transition μ_{fi} n'est pas égal à zéro. Pour ce faire, il faut analyser la forme que prend μ_{fi} pour chacune des deux techniques. En spectroscopie infrarouge, si l'on considère une molécule diatomique et que le moment dipolaire est dû à deux charges partielles $\pm\delta q$ séparés de R où $R = R_e + x$, on a :

$$\mu = R\delta q = R_e\delta q + x\delta q = \mu_0 + x\delta q \quad (1)$$

où μ_0 est l'opérateur moment dipolaire électrique quand la distance entre les noyaux est la distance à l'équilibre. Le moment dipolaire de transition μ_{fi} pour une transition vibrationnelle de ψ_i à ψ_f (i est différent de f) s'écrit alors :

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* (\mu_0 + x\delta q) \psi_i d\tau = \mu_0 \int \psi_f^* \psi_i d\tau + \delta q \int \psi_f^* x \psi_i d\tau \quad (2)$$

Le terme proportionnel à μ_0 est nul, puisque ψ_i et ψ_f sont orthogonaux pour un oscillateur harmonique et que les valeurs de i et f sont différentes.¹ Le moment dipolaire de transition μ_{fi} devient donc :

$$\mu_{fi} = \delta q \int \psi_f^* x \psi_i d\tau = \left(\frac{d\mu}{dx} \right) \int \psi_f^* x \psi_i d\tau \quad (3)$$

On peut voir par cette expression de μ_{fi} que le moment dipolaire de transition est différent de zéro si $(d\mu/dx)$ est lui aussi différent de zéro. Autrement dit, pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut que cette vibration engendre une variation de moment dipolaire électrique de la molécule. En remplaçant ψ_i et ψ_f par les fonctions d'onde vibrationnelles d'un oscillateur harmonique,¹ il est aussi possible de démontrer que seulement les transitions vibrationnelles pour lesquelles $\Delta v = \pm 1$ sont permises en spectroscopie infrarouge.

En spectroscopie Raman, si l'on considère une molécule diatomique qui se comporte comme un oscillateur harmonique,¹ on peut écrire pour le moment dipolaire de transition μ_{fi} :

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau = E \int \psi_f^* \alpha(x) \psi_i d\tau \quad (4)$$

où $\alpha(x)$ est la polarisabilité de la molécule qui varie en fonction de petites différences x par rapport à la longueur de liaison d'équilibre de la molécule. En développant $\alpha(x)$ comme une série de Taylor, on obtient :

$$\mu_{fi} = E \int \psi_f^* \left(\alpha(0) + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 x + \dots \right) \psi_i d\tau \quad (5)$$

Si l'on considère des petites valeurs de x , on peut considérer seulement les deux premiers termes :

$$\mu_{fi} = \alpha(0)E \int \psi_f^* \psi_i d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 E \int \psi_f^* x \psi_i d\tau \quad (6)$$

Le terme proportionnel à $\alpha(0)$ est nul, puisque ψ_i et ψ_f sont orthogonaux pour un oscillateur harmonique et que les valeurs de i et f sont différentes.¹ Le moment dipolaire de transition μ_{fi} s'écrit donc :

$$\mu_{fi} = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 E \int \psi_f^* x \psi_i d\tau \quad (7)$$

On peut donc voir que le moment dipolaire de transition est différent de zéro seulement si $(d\alpha/dx)_0$ est aussi différent de zéro. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie Raman, il faut donc que la vibration engendre une variation de la polarisabilité de la molécule. En remplaçant ψ_i et ψ_f par les fonctions d'onde vibrationnelles d'un oscillateur harmonique,¹ il est aussi possible de démontrer que seulement les transitions vibrationnelles pour lesquelles $\Delta v = \pm 1$ sont permises en spectroscopie Raman.

Il existe aussi une règle d'exclusion¹ pertinente pour les molécules possédant un centre d'inversion. Cette règle stipule que pour une molécule avec un centre d'inversion, aucune vibration ne peut être à la fois active en spectroscopie infrarouge et en spectroscopie Raman.

1.1.2. Spectroscopie d'absorption

Un modèle pour décrire la transition électronique est présenté à la Figure 1.2.. Dans cette figure, l'état électronique fondamental et un état électronique excité sont représentés par des puits d'énergie potentielle harmoniques. Ces puits sont tracés selon une certaine coordonnée normale Q sur l'axe des x associée à un mode de vibration de la molécule. La différence horizontale entre le minimum de chacun des puits est donnée par ΔQ et la différence d'énergie entre v_0 et v_0' est donnée par E_{00} . Chaque niveau vibrationnel est décrit par une fonction d'onde qui lui est propre. Le processus d'absorption se décrit alors en faisant appel au principe de Franck-Condon.² Ce principe stipule que puisque les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, une transition électronique se produit beaucoup plus rapidement que le mouvement des noyaux qui en découle. Ainsi, on peut décrire la transition d'absorption comme étant une transition verticale où la densité électronique varie très rapidement en laissant la structure inchangée au cours de la transition. C'est ce qui est représenté à la Figure 1.2. par des flèches verticales. Plusieurs flèches

verticales sont illustrées et elles correspondent à différentes transitions vibroniques de différentes intensités. L'intensité de ces transitions est proportionnelle au carré du module de l'intégrale de recouvrement entre les états vibrationnels des états électroniques initial et final.² L'intensité des différentes transitions vibroniques et la forme de la bande d'absorption (sa largeur) sont donc directement affectées par le décalage ΔQ entre les deux puits. Si ΔQ vaut 0, seule la transition de $v_0 \rightarrow v_0'$ est possible et obtient de l'intensité, puisque les fonctions d'onde des niveaux vibrationnels v_n sont orthogonales entre elles. Cependant, lorsque $\Delta Q \neq 0$, la transition de $v_0 \rightarrow v_0'$ perd de l'intensité au profit d'autres transitions comme $v_0 \rightarrow v_1'$ ou $v_0 \rightarrow v_2'$, élargissant ainsi la bande d'absorption.

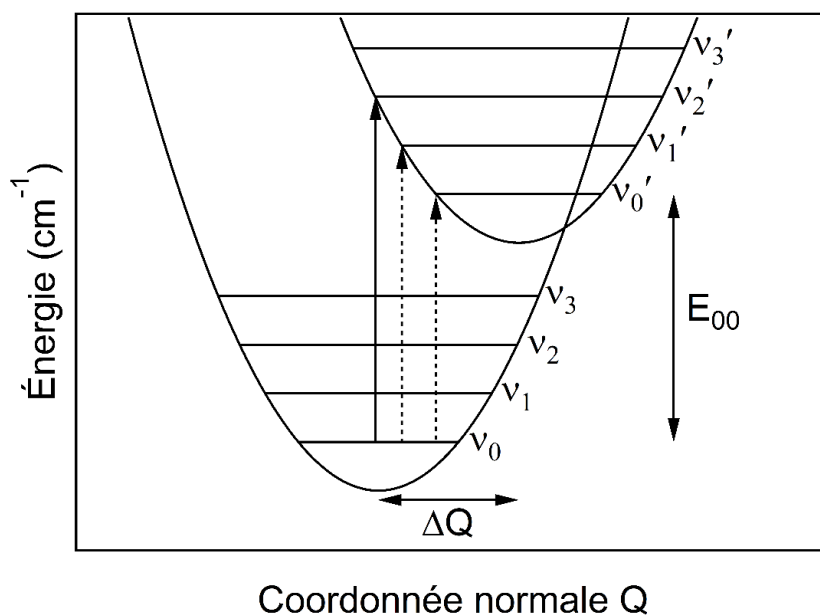


Figure 1.2. Processus d'absorption entre deux états électroniques représentés comme des puits d'énergie potentielle harmoniques. Le décalage horizontal entre les minimums de ces puits est donné par ΔQ et l'origine électronique est donnée par E_{00} .

Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires permet de comprendre la structure électronique des molécules. Elle décrit la liaison covalente entre deux atomes par un recouvrement de leurs orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires liantes, non-liantes ou anti-liantes. Lors de la formation d'une liaison, les orbitales atomiques des atomes liés se combinent pour former un recouvrement orbitalaire axial (liaison σ) ou parallèle (liaison π). Chaque orbitale

moléculaire possède une énergie spécifique qui dépend de la stabilisation ou la déstabilisation induite par la formation des liens. La structure électronique est ainsi formée en remplissant les orbitales moléculaires en ordre énergétique croissant avec les électrons de la molécule.

Pour les composés de métaux de transition, il existe plusieurs types de transition électronique dépendamment de la nature des orbitales moléculaires impliquées. Une transition impliquant un transfert d'un électron d'une orbitale d à une autre orbitale d est appelée une transition d-d et est couramment rencontrée pour ces types de composés.² Si une transition implique plutôt un transfert d'un électron d'une orbitale centrée sur le métal vers une orbitale centrée sur le ligand, on appellera cette transition un transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT, «*metal-to-ligand charge transfer*»).² Il est aussi possible d'avoir une transition d'une orbitale centrée sur le ligand vers une orbitale centrée sur le métal et on parle alors d'une transition de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT, «*ligand-to-metal charge transfer*»).² Il est également possible qu'une transition ait lieu entre deux orbitales centrées sur un même ligand et on parle dans ce cas d'une transition centrée sur le ligand (LC, «*ligand-centered*»). Si une transition implique un transfert d'électron entre deux orbitales centrées sur deux ligands différents, il est alors question d'un transfert de charge du ligand L vers le ligand L' (LL'CT, «*L-to-L' charge transfer*»). Une orbitale moléculaire peut aussi avoir un caractère métal-métal provenant du recouvrement d'orbitales atomiques de deux métaux qui interagissent l'un avec l'autre. On retrouve ce type d'orbitale moléculaire chez des composés de l'or(I) ou du platine(II) comme ceux présentés dans cette thèse. Si une transition a lieu entre deux orbitales avec un caractère métal-métal, celle-ci est appelée une transition centrée sur des orbitales à caractère métal-métal (MMC, «*metal-metal centered*»). Ce type d'orbitale moléculaire peut aussi donner lieu à des transitions de transfert de charge comme un transfert de charge d'une orbitale à caractère métal-métal vers une orbitale centrée sur le ligand (MMLCT, «*metal-metal-to-ligand charge transfer*»).

Règles de sélection

Les règles de sélection permettent de savoir si une transition donnée sera observée dans un spectre d'un type donné pour une molécule donnée. Ces règles proviennent de l'évaluation approximative du moment dipolaire de transition μ_{fi} entre les états ψ_i et ψ_f pour une transition

donnée. L'expression mathématique du moment dipolaire de transition μ_{fi} dépend du type de transition, mais peut se formuler de la façon générale suivante:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau \quad (8)$$

où $\hat{\mu}$ est l'opérateur de moment dipolaire électrique. Les règles de sélection sont donc obtenues en trouvant les conditions pour lesquelles $\mu_{fi} = 0$ ou $\mu_{fi} \neq 0$. Une des règles obtenues de cette façon est la règle de sélection de Laporte.² Cette dernière stipule que pour les molécules avec un centre d'inversion, les transitions électroniques permises sont celles qui impliquent un changement de la parité. Les transitions $g \rightarrow u$ et $u \rightarrow g$ sont ainsi permises et les transitions $g \rightarrow g$ et $u \rightarrow u$ sont interdites. Cette règle permet ainsi de dire que les transitions d-d sont interdites, puisqu'elles constituent une transition $g \rightarrow g$.² Une autre règle implique le nombre quantique de spin S et stipule qu'il ne doit pas y avoir une variation de ce nombre quantique au cours d'une transition électronique ($\Delta S = 0$).² La multiplicité de spin ($2S+1$) doit donc demeurer inchangée au cours d'une transition électronique. Une transition électronique d'un état singulet ($S = 0$) vers un autre état singulet ($S = 0$) est ainsi permise alors qu'une transition d'un état singulet ($S = 0$) vers un état triplet ($S = 1$) est interdite.

1.1.3. Spectroscopie de luminescence

Suite à l'absorption d'un photon (1) (Figure 1.3.), plusieurs processus radiatifs et non-radiatifs peuvent se produire. Un de ces processus est la désactivation non-radiative (2) qui permet à une molécule de relaxer à travers les niveaux vibrationnels de S_1 pour atteindre v_0' .² À partir de v_0' , la fluorescence (3) ou la désactivation non-radiative (2) peuvent avoir lieu pour passer de $S_1 \rightarrow S_0$. La molécule peut aussi subir une conversion intersystèmes (4) pour passer de $S_1 \rightarrow T_1$. Une désactivation non-radiative (2) peut avoir lieu pour amener la molécule à v_0'' de l'état électronique T_1 . Puis, à partir de v_0'' , la phosphorescence (5) ou la désactivation non-radiative (2) est possible pour passer de $T_1 \rightarrow S_0$.

La luminescence englobe à la fois la fluorescence et la phosphorescence à la Figure 1.3. La fluorescence se caractérise par l'émission de lumière accompagnant la transition d'un état électronique excité à l'état électronique fondamental **sans changement de la multiplicité de**

spin. La fluorescence est donc un processus radiatif permis puisque la transition électronique impliquée dans celle-ci respecte la règle de sélection $\Delta S = 0$.² Le caractère permis de ce processus se reflète à travers le temps de vie de l'état excité qui se situe généralement dans le domaine des nanosecondes. La phosphorescence, quant à elle, consiste en l'émission de lumière accompagnant la transition d'un état électronique excité à l'état électronique fondamental **avec un changement de la multiplicité de spin**. La phosphorescence correspond donc à un processus radiatif interdit puisqu'elle implique une transition électronique entre deux états de différentes multiplicité de spin. Néanmoins, la phosphorescence peut tout de même être observée dans certains cas dû au couplage spin-orbite qui devient plus important en présence d'atomes lourds dans la molécule.² Le caractère interdit de ce processus se manifeste par un temps de vie de l'état excité qui se situe généralement dans le domaine de la milliseconde à la seconde.

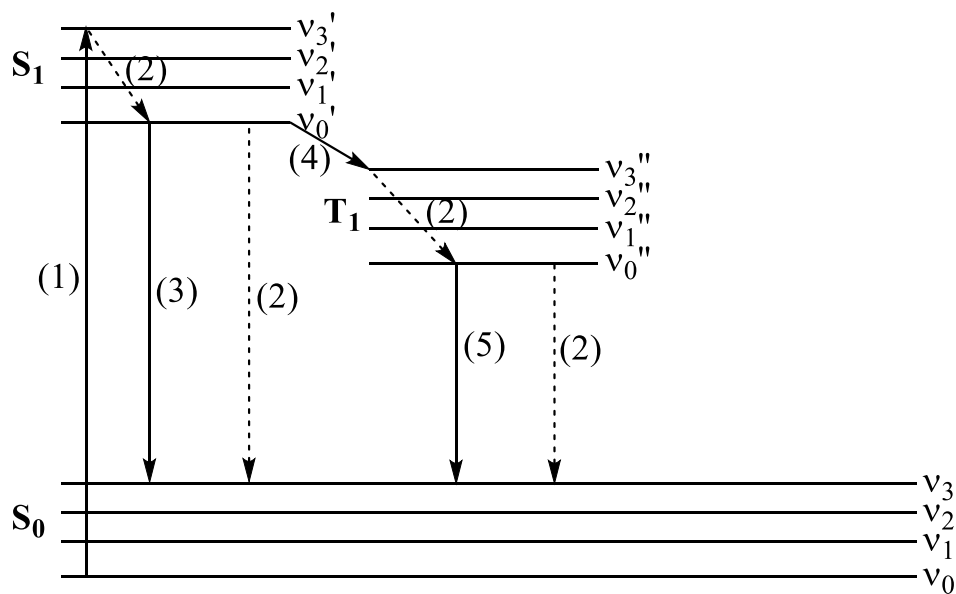


Figure 1.3. Diagramme de Jablonski pour les différentes transitions radiatives et non-radiatives : (1) l'absorption, (2) la désactivation non-radiative, (3) la fluorescence, (4) la conversion intersystèmes et (5) la phosphorescence.

La luminescence provient généralement de l'état excité le plus bas en énergie (règle de Kasha) et peut être aussi illustrée à l'aide de la Figure 1.2.. Dans cette figure, la luminescence s'effectue à partir du niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état électronique excité. Comme dans le cas de l'absorption, la transition impliquée dans la luminescence est une transition verticale

(principe de Franck-Condon). Il en résulte que pour une même transition électronique, les bandes d'absorption et de luminescence sont une image miroir l'une de l'autre (Figure 1.4.). La différence au niveau du patron des intensités à la Figure 1.4. vient du fait que l'intensité des différentes transitions vibroniques dépend aussi d'un facteur de fréquence. Ce facteur de fréquence évolue linéairement avec la fréquence dans le cas de l'absorption, mais il évolue au cube de la fréquence pour la luminescence. Cela amène donc un patron d'intensité des différentes transitions vibroniques pour l'absorption et la luminescence qui est légèrement différent. La Figure 1.4. illustre aussi une quantité appelée déplacement de Stokes qui est la différence en énergie entre les maximums d'absorption et de luminescence. Cette grandeur varie en fonction du décalage horizontal ΔQ entre les minimums des puits d'énergie potentielle à la Figure 1.2.. On peut donc la voir comme un indicateur de la différence structurale qui existe entre l'état électronique excité et l'état électronique fondamental. Plus cette différence structurale est grande (plus ΔQ est grand), plus le déplacement de Stokes sera grand.

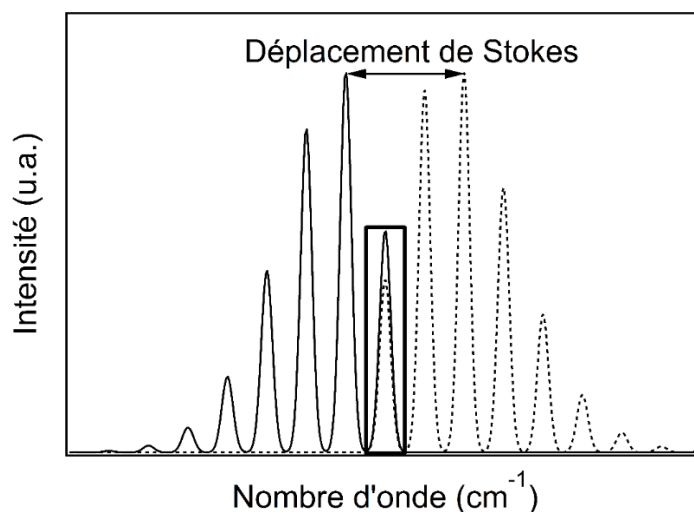


Figure 1.4. Spectres d'absorption (trait pointillé) et de luminescence (trait plein) calculés pour une même transition électronique. La transition vibronique encadrée correspond à la transition purement électronique, soit de l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental à l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique excité.

Les spectres de luminescence ont été mesurés dans cette thèse avec un spectromètre Renishaw InVia couplé à un microscope d'imagerie (Leica) avec un laser aux ions argon à 488 nm comme source d'excitation. Les mesures à basse température ont été effectuées en couplant un cryostat

Linkam coldfinger au spectromètre et en utilisant de l'azote liquide comme réfrigérant. Les mesures à pression variable sur des échantillons solides dans le nujol ont été faites avec une cellule à enclume de diamant (*Diamond-anvil cell*, High-Pressure Diamond Optics) où le rubis³ a été utilisé pour calibrer la pression hydrostatique à l'intérieur de cette cellule.

1.2. Méthodes théoriques

1.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité⁴⁻⁵ a révolutionné le calcul assisté par ordinateur de la structure électronique et des propriétés associées. En effet, aujourd'hui, il n'est pas rare ou inhabituel de lire un article où cette théorie a été utilisée pour modéliser les propriétés d'une molécule. La théorie de la fonctionnelle de la densité ne propose pas de résoudre l'équation de Schrödinger en trouvant les fonctions propres ψ_n et les valeurs propres E_n qui satisfont l'équation ci-bas, mais plutôt de réécrire l'opérateur hamiltonien et l'énergie comme une fonction de la densité électronique.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (9)$$

Cela donne lieu à une réécriture de l'opérateur hamiltonien et de l'énergie en une somme de différents termes qui dépendent de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le problème à résoudre devient alors de trouver la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie du système étudié. L'énergie en DFT peut s'exprimer comme une somme de différents termes de la façon suivante :

$$E = E_T + E_{V,ne} + E_{V,nn} + E_J + E_{XC} \quad (10)$$

Où E_T correspond à l'énergie cinétique, $E_{V,ne}$ correspond à l'énergie potentiel noyau-électron, $E_{V,nn}$ correspond à l'énergie potentiel noyau-noyau, E_J correspond à l'énergie potentiel électron-électron et E_{XC} correspond à l'énergie d'échange-corrélation. Tous ces termes, sauf $E_{V,nn}$, dépendent de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et les différentes méthodes de calculs en DFT diffèrent dans leur manière d'exprimer ces différents termes en fonction de $\rho(\mathbf{r})$.

Les résultats de calculs DFT présentés dans cette thèse ont été obtenus avec le logiciel Gaussian 03,⁶ Gaussian 09⁷ ou Gaussian 16⁸ en utilisant des méthodes de calculs et des types de calculs déjà implémentés dans ces logiciels. En ce qui a trait au niveau de théorie utilisé, la fonctionnelle

d'échange-corrélation de DFT pur PBE⁹⁻¹¹ et les fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides B3LYP¹² et PBE1PBE (aussi appelé PBE0)¹³ ont été utilisées pour effectuer des calculs DFT dans cette thèse. La fonctionnelle d'échange-corrélation PBE⁹⁻¹¹ a été utilisée dans cette thèse pour des composés de l'or(I) afin de pouvoir comparer à des résultats précédemment publiés.¹⁴ Les fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides B3LYP et PBE1PBE ont été choisies pour faire des calculs DFT dans cette thèse, puisqu'elles sont des fonctionnelles standards très répandues en littérature.¹⁵⁻²⁰ Pour les atomes lourds comme l'or ou le platine, il est d'usage de traiter les électrons de cœur de façon approximative avec des potentiels effectifs de cœur.²¹ L'utilisation de potentiels effectifs de cœur permet d'inclure des effets relativistes qui sont importants pour l'or et le platine.²¹ La base relativiste Lanl2dz avec des potentiels effectifs de cœur a donc été utilisée pour décrire les électrons de l'or et du platine dans cette thèse, puisque celle-ci offre de bons résultats.²¹

Optimisation de la géométrie

Les calculs DFT sont souvent effectués à partir d'une structure plus simple que la réalité expérimentale afin de minimiser le temps et les ressources nécessaires aux calculs DFT. Par exemple, un système à l'état solide peut être modélisé par DFT en ne considérant qu'une seule molécule de ce système dans le vide (sans interactions intermoléculaires). La considération d'une seule molécule dans le vide est une approximation qui est notamment utilisée dans cette thèse afin de modéliser des systèmes plus complexes à l'état solide. L'utilisation de cette approximation impose néanmoins que la structure de départ d'un calcul DFT (souvent prise de la structure cristallographique d'un composé) n'est pas un minimum d'énergie dans les conditions du calcul DFT. Une optimisation de la géométrie d'une molécule est donc nécessaire et est souvent la première étape de l'étude d'un système par DFT. Dans ce type de calculs, l'énergie d'un système est minimisée en fonction des coordonnées des atomes jusqu'à atteindre une variation de l'énergie par rapport aux coordonnées des atomes jugée suffisamment petite. Lorsque cela se produit, le calcul d'optimisation de la géométrie est terminé et le logiciel utilisé nous fournit la structure optimisée. Cette variation de l'énergie par rapport aux coordonnées des atomes jugée suffisamment petite est appelée critère de convergence et peut être ajustée à plusieurs valeurs au besoin du calcul. Dans le cadre de cette thèse, le critère de convergence par défaut du logiciel est souvent utilisé et mène à des résultats satisfaisants. Il peut cependant

arriver qu'un critère de convergence plus stricte que le critère de convergence par défaut soit utilisé afin de véritablement faire converger le calcul d'optimisation vers un minimum d'énergie. Lorsque c'est le cas, cela sera explicitement spécifié dans cette thèse et en l'absence d'avis contraire, le critère de convergence par défaut du logiciel sera utilisé.

Fréquences de vibration

Suite à un calcul d'optimisation de la géométrie, un calcul de fréquences de vibration est souvent effectué. Ce type de calcul permet dans un premier temps de calculer les modes normaux de vibration d'un système, leur fréquence vibrationnelle en cm^{-1} et leur intensité dans un spectre infrarouge et Raman.²² À partir de la fréquence vibrationnelle et de l'intensité des modes normaux de vibration, un spectre infrarouge ou Raman théorique peut être calculé en donnant une forme gaussienne aux transitions vibrationnelles calculées. En littérature, les fréquences vibrationnelles calculées sont parfois aussi multipliées par un facteur d'échelle («scaling factor») dont la valeur dépend du niveau de théorie utilisé.²² Il est donc important de spécifier que les fréquences de vibration calculées dans les chapitres de cette thèse sont des fréquences harmoniques directement obtenues d'un calcul DFT sans multiplication par un tel facteur d'échelle. Mis à part d'obtenir les fréquences de vibration calculées pour une molécule, ce type de calculs permet aussi de caractériser une structure obtenue suite à un calcul d'optimisation de la géométrie. En effet, il est possible avec ce type de calculs de confirmer que la structure optimisée est bien un minimum local sur la surface d'énergie potentielle de la molécule par l'absence de fréquences imaginaires (négatives).²² Si un calcul de fréquences effectué sur une structure optimisée révèle la présence d'une ou plusieurs fréquences imaginaires, la structure optimisée est alors un point de selle sur la surface d'énergie potentielle. Dans ce cas, il est possible de resoumettre cette structure à un nouveau calcul d'optimisation de la géométrie avec un critère de convergence plus strict afin d'obtenir une structure qui est un minimum local sur la surface d'énergie potentielle de la molécule. Pour finir, ce type de calculs permet aussi de calculer des grandeurs thermodynamiques comme l'enthalpie H, l'énergie libre de Gibbs G ou l'entropie S d'un système donné.²²

Orbitales moléculaires

Le calcul des orbitales moléculaires est fait par défaut par le logiciel utilisé afin de calculer l'énergie d'un système. On peut donc obtenir facilement l'information sur la composition des orbitales moléculaires à partir d'un calcul DFT. Ce type de calcul est très utile en vue de caractériser l'état excité le plus bas en énergie, puisque ce dernier est souvent formé par une transition d'un électron de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. En connaissant la nature de l'orbitale HOMO et LUMO, on peut donc assigner la transition électronique la plus basse en énergie.

1.3. Questions traitées

1.3.1. Isomérisation *cis-trans* par spectroscopie Raman

L'observation d'une vibration en spectroscopie Raman est intimement liée à la symétrie de la molécule étudiée. En particulier, pour les molécules possédant un centre d'inversion, les vibrations de parité u sont inactives en spectroscopie Raman et ne sont donc pas observées par cette technique. Cette sensibilité de la spectroscopie Raman à la symétrie moléculaire peut ainsi être utilisée pour distinguer deux isomères *cis-trans* pour des molécules organiques aussi bien que des complexes de métaux de transition comme cela sera fait aux chapitres 2 et 3 de cette thèse.

1.3.2. Interactions métal-métal

Aurophilicité

Cette thèse contient plusieurs chapitres portant sur des complexes de l'or(I). Il est donc approprié de faire une brève introduction au concept d'aurophilicité qui joue un rôle important pour les structures à l'état solide et pour les propriétés spectroscopiques de ces complexes. Le terme aurophilicité définit la tendance de complexes de l'or de former des agrégats par le biais de la formation de liaisons Au-Au faibles.²³ Ces liaisons faibles, aussi appelées interactions aurophiles, peuvent être observées notamment pour des complexes de l'or(I) cationiques, neutres ou anioniques et sont causées par une combinaison d'effets relativistes et d'effets de corrélation électronique.²⁴⁻²⁵ Les effets relativistes jouent notamment un rôle au niveau des

interactions aurophiles entre complexes de l'or(I) en favorisant un nombre de coordination de deux et une géométrie de coordination linéaire pour ces derniers, ce qui les rend stériquement accessibles pour interagir l'un avec l'autre.²⁶⁻²⁷ Ces interactions aurophiles sont comparables en force aux ponts hydrogène,²³⁻²⁷ ce qui les rend particulièrement intéressantes pour la formation de structures supramoléculaires.²³ À titre d'exemple, une distance Au(I)-Au(I) d'environ 3.0 Å a été estimée comme ayant une énergie de liaison de l'ordre de 5-10 kcal/mol (21-42 kJ/mol).²⁴ De façon générale, la distance entre deux ions Au(I) impliqués dans une interaction aurophile peut prendre des valeurs allant de 2.8 à 3.5 Å.²⁶ Du point de vue de la modélisation théorique, une abondante littérature existe sur des calculs théoriques de systèmes contenant de l'or sous plusieurs états d'oxydation et le tout est résumé dans plusieurs articles de synthèse.²⁸⁻³⁰

L'effet d'une interaction aurophile sur les orbitales moléculaires frontières est montré à la Figure 1.5. pour deux ions Au(I) sans ligands qui interagissent le long de l'axe z. Dans ce cas, les orbitales $5d_{z^2}$ occupées des deux ions Au(I) se combinent pour former une orbitale moléculaire σ et une orbitale moléculaire σ^* (la nouvelle HOMO de ce système). Les orbitales $5d_{xz}$ et $5d_{yz}$ d'un ion Au(I) peuvent aussi se combiner à l'orbitale correspondante de l'autre ion Au(I) pour former une orbitale moléculaire π et une orbitale moléculaire π^* . Puis, les orbitales $5d_{xy}$ et $5d_{x^2-y^2}$ des deux ions Au(I) sont non-liantes si l'on ne considère pas les interactions de type δ . Étant donné que l'interaction aurophile est le long de l'axe z, les orbitales $6p_z$ vides des deux ions Au(I) peuvent aussi interagir ensemble pour former une orbitale moléculaire σ (la nouvelle LUMO de ce système) et une orbitale moléculaire σ^* . Un aspect intéressant de la Figure 1.5. est la nature de l'état électronique excité à plus basse énergie. Cet état excité serait formé par la transition d'un électron d'une orbitale σ^* métal-métal vers une orbitale σ métal-métal. L'état électronique excité à plus basse énergie serait donc un état où l'interaction aurophile serait plus forte qu'à l'état électronique fondamental. Cet aspect est inhabituel pour un état excité puisqu'en général, les états excités ont des liaisons plus faibles que l'état fondamental à cause de la population d'orbitales antiliantes.

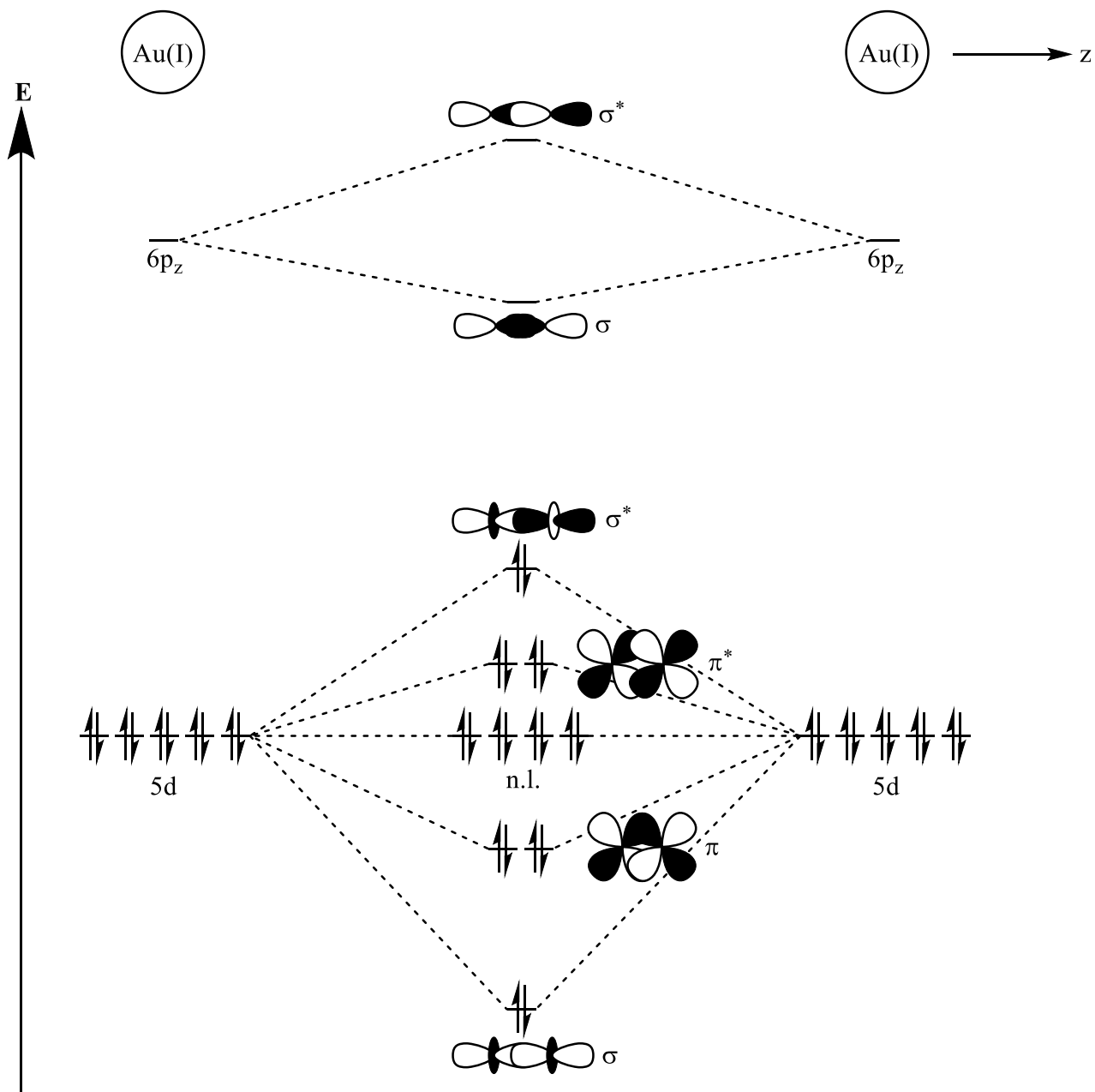


Figure 1.5. Schéma simplifié des orbitales moléculaires frontières pour deux ions Au(I) sans ligands qui interagissent par le biais d'une interaction aurophile le long de l'axe z. Les interactions de type δ ne sont pas considérées dans ce schéma.

Les dicyanoaurates, $M[Au(CN)_2]$

Les dicyanoaurates $M[Au(CN)_2]$ ont une structure cristallographique qui consiste en une alternance entre des couches d'ions linéaires $[Au(CN)_2]^-$ et des couches d'ions M^+ .³¹⁻³³ Dans ces composés, les distances Au-Au à l'intérieur d'une couche varient entre 3.1 et 3.7 Å dépendamment du cation M^+ .³³ Pour un cation M^+ donné, au moins deux ions $[Au(CN)_2]^-$ cristallographiquement distincts sont observés dans les structures cristallographiques, ce qui donne lieu à un nombre considérable de distances Au-Au différentes entre ions voisins.³³ Dans ces composés, les distances Au-Au influencent de façon importante les propriétés de luminescence comme l'énergie du maximum de luminescence. Des expériences de luminescence à pression variable ont été effectuées sur ces composés et ont démontré un déplacement bathochromique du maximum de luminescence de -100 à -300 $cm^{-1}/kbar$.^{32, 34-35} Il est à noter que la forme de la bande de luminescence et sa largeur demeurent constantes au fur et à mesure que la pression augmente.^{32, 35} Une équation du type ci-bas a déjà été proposée^{31, 36} pour relier l'énergie du maximum de luminescence E_{max} à la distance Au-Au R pour ces systèmes :

$$E_{max} = A + BR^{-3} \quad (11)$$

A représente l'énergie du maximum de luminescence pour un ion $[Au(CN)_2]^-$ isolé et B est associé à la force de l'interaction Au(I)-Au(I). Il faut cependant être prudent dans l'interprétation et la discussion des valeurs de A et B déterminées pour les dicyanoaurates, car ces derniers possèdent généralement plusieurs distances Au-Au dans leur structure cristallographique. L'équation ci-haut s'applique donc de façon approximative aux dicyanoaurates.

Les dithiocarbamates de l'or(I)

Les dithiocarbamates de l'or(I) sont constitués de dimères avec une distance Au-Au intradimère (intramoléculaire) courte. À l'état solide, ces dimères interagissent entre eux par des interactions aurophiles pour former des chaînes unidimensionnelles avec une distance Au-Au entre dimères (intermoléculaire) plus longue. L'énergie du maximum de luminescence pour ces systèmes peut être variée en variant la distance Au-Au entre dimères. Cela a été démontré à l'aide du dithiocarbamate de l'or(I) $Au_2(edtc)_2$ qui a été étudié par spectroscopie de luminescence à pression variable en littérature.¹⁴ Ce type de mesure a permis d'obtenir un déplacement

bathochromique du maximum de luminescence en fonction de la pression de $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Cette sensibilité de l'énergie du maximum de luminescence à la distance Au-Au entre dimères a même été utilisée pour la détection de composés organiques volatils.³⁷

Les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, un exemple d'interactions platine(II)-platine(II)

Les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont des exemples classiques pour illustrer l'importance d'interactions métal-métal sur les propriétés spectroscopiques. Dans ces systèmes à l'état solide, les complexes plans-carrés $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ sont empilés les uns au-dessus des autres pour former des colonnes parallèles avec des distances Pt-Pt entre 3.09 et 3.75 Å.³⁸ Cela donne lieu à une interaction platine(II)-platine(II) d'importance cruciale pour les propriétés spectroscopiques comme l'énergie du maximum de luminescence. Pour comprendre l'influence de l'interaction platine(II)-platine(II) sur des propriétés comme l'énergie du maximum de luminescence, il faut s'intéresser aux orbitales frontières en présence de ce type d'interaction. Pour l'anion $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ isolé, des calculs DFT publiés³⁹ ont montré que les orbitales dégénérées d_{xz} et d_{yz} sont les orbitales HOMO et l'orbitale LUMO est une orbitale π^* centrée sur les ligands. Lorsque deux complexes plans-carrés du platine(II) (deux tétracyanoplatinates par exemple) interagissent par le biais d'une interaction platine(II)-platine(II) le long de l'axe z, on obtient le schéma simplifié⁴⁰ des orbitales moléculaires frontières présenté à la Figure 1.6. Les orbitales $5d_{z^2}$ occupées de chaque complexe peuvent se combiner pour former deux nouvelles orbitales moléculaires (σ et σ^*).⁴¹ Ces nouvelles orbitales moléculaires sont toutes les deux occupées par deux électrons à l'état fondamental et celle qui a un caractère σ^* devient la nouvelle HOMO de ce système à deux complexes. Pour ce qui est de la nature de l'orbitale LUMO pour un système avec une interaction platine(II)-platine(II), celle-ci dépend de la nature des ligands de chaque complexe. La LUMO peut être centrée sur les ligands, ce qui donne lieu à une transition de type MMLCT pour la transition électronique à plus basse énergie.⁴⁰ En absence d'une orbitale π^* à basse énergie centrée sur les ligands, la LUMO peut être aussi une orbitale σ avec un caractère métal-métal formée par l'interaction σ des orbitales $6p_z$ vides de chaque complexe. Dans ce cas, la transition électronique à plus basse énergie sera une transition de type MMC. Que la transition électronique à plus basse énergie soit une transition de type MMLCT ou MMC, il demeure que l'état excité à plus basse énergie est un état où l'interaction platine(II)-platine(II) est plus forte.

Cela s'explique par le fait que dans ces deux cas, la transition électronique implique le retrait de densité électronique d'une orbitale σ^* à caractère métal-métal. Cela est encore une fois un aspect particulier pour ces systèmes qui diffère de l'idée générale qu'un état excité a des liaisons plus faibles que l'état fondamental.

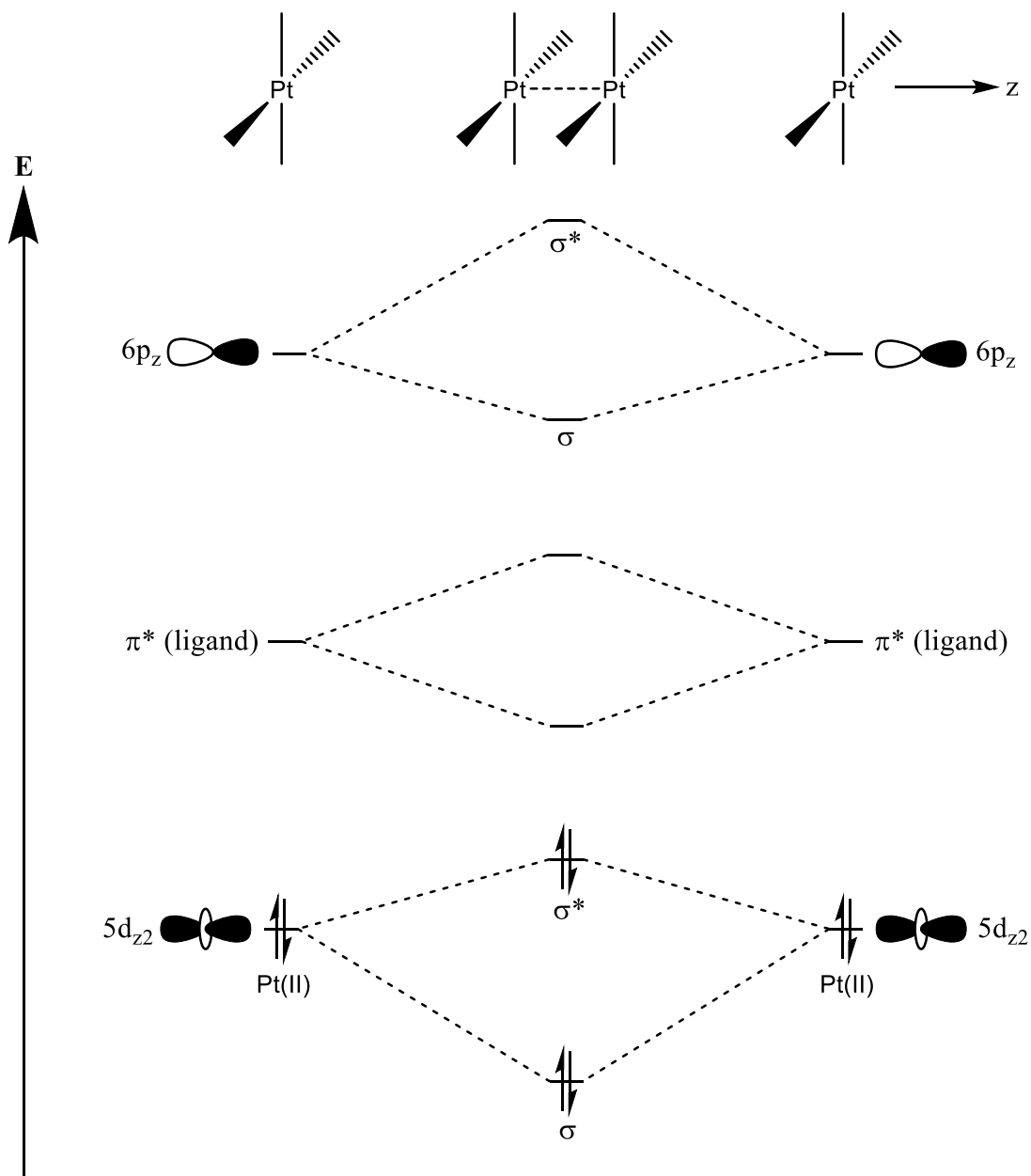


Figure 1.6. Schéma simplifié⁴⁰ des orbitales moléculaires frontières illustrant l'interaction platine(II)-platine(II) entre deux complexes plans-carrés du platine(II).

Lorsque plus de deux complexes plans-carrés du platine(II) interagissent par le biais d'interactions platine(II)-platine(II), il est possible d'effectuer un calcul DFT pour calculer les orbitales frontières. À titre d'exemple, la Figure 1.7. présente l'orbitale HOMO pour une colonne de quatre tétracyanoplatinates sans optimisation de géométrie avec une distance Pt-Pt de 3.0 à 3.4 Å (voir la section 6.2. pour la méthode de calcul). On peut remarquer que cette orbitale a un caractère σ^* au niveau des interactions platine(II)-platine(II), ce qui est semblable à la nature de la HOMO pour deux complexes plans-carrés du platine(II) en interaction (Figure 1.6.). Le caractère σ^* au niveau des interactions platine(II)-platine(II) de cette orbitale permet de prédire que cette orbitale sera déstabilisée quand la distance Pt-Pt diminue.

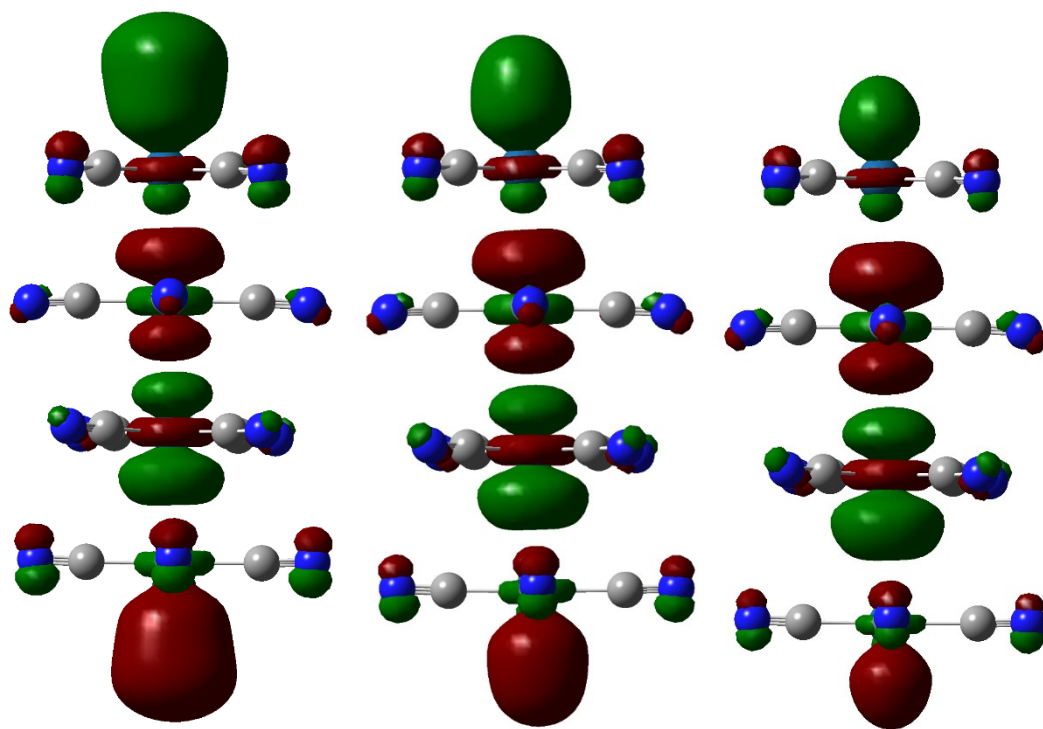


Figure 1.7. Orbitale HOMO pour une colonne de quatre tétracyanoplatinates sans optimisation de géométrie avec une distance Pt-Pt de 3.0 Å (gauche), 3.2 Å (milieu) et 3.4 Å (droite). À l'exception des distances Pt-Pt, les paramètres géométriques ont été pris d'une structure publiée.⁴²

Des mesures de luminescence à pression variable ont été effectuées sur des tétracyanoplatinates $M_x[Pt(CN)_4] \cdot nH_2O$ pour différents cations M et nombre de molécules d'eau.³⁸ Ces mesures ont montré un déplacement bathochromique du maximum de luminescence en fonction de la pression de -100 à -350 $cm^{-1}/kbar$.³⁸ Des équations approximatives⁴³ ont même été obtenues

pour l'énergie du maximum de luminescence E_{\max} en fonction de la distance Pt-Pt R pour ces systèmes. Ces équations sont de la forme suivante :

$$E_{\max} = A + BR^{-3} \quad (11)$$

La constante A dans cette équation correspond à l'énergie du maximum de luminescence pour un ion $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ isolé correspondant à une transition d'un état excité MLCT. Le paramètre B est associé à la force de l'interaction platine(II)-platine(II). Le fait que $E_{\max} \propto R^{-3}$ dans l'équation ci-haut vient du fait que dans les tétracyanoplatinates, les plus bas états excités sont des excitons de Frenkel neutres qui se propagent le long de la chaîne formée par l'empilement des complexes de platine(II).⁴⁴ Pour ces états excités, les dipôles de transition le long de la chaîne sont tous alignés perpendiculairement aux plans des molécules et en tronquant l'expansion multipolaire de l'interaction intermoléculaire au terme dipolaire, on arrive que $E_{\max} \propto R^{-3}$.⁴⁴ On peut voir à la Figure 1.8. l'énergie du maximum de luminescence en fonction de la distance Pt-Pt pour différents tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de la littérature selon deux polarisations de la lumière.^{21, 28, 30} Dépendamment de la polarisation de la lumière, deux paires de valeurs de A et B dans l'équation (11) peuvent être trouvées en littérature⁴³ et les courbes à partir de ces paramètres sont reproduites à la Figure 1.8. en trait pointillé et en trait plein. On peut remarquer l'excellent accord entre ces deux fonctions et les points expérimentaux. Un aspect intéressant de ces fonctions est qu'elles décrivent des courbes et non pas des droites. Cela signifie donc que la dérivé de ces fonctions est plus prononcée pour des distances Pt-Pt plus petites. On peut retrouver cette tendance dans les déplacements bathochromiques des maximums de luminescence en fonction de la pression pour les tétracyanoplatinates.³⁸ De façon générale, des déplacements bathochromiques en valeur absolue plus importants sont obtenus pour des distances Pt-Pt plus courtes. Néanmoins, il existe des exceptions à cette règle, ce qui indique que d'autres facteurs que la distance Pt-Pt influencent le déplacement bathochromique observé en fonction de la pression. L'un de ces facteurs est l'orientation relative des complexes les uns par rapport aux autres (la rotation d'un complexe par rapport à un autre dans l'empilement). Par exemple, le complexe $\text{KNa}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a une distance Pt-Pt de 3.26 Å et une structure où les complexes sont tournés de 34° les uns au-dessus des autres pour un déplacement bathochromique de $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.³⁸ Le complexe $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a une distance Pt-Pt plus longue (3.32 Å) et une structure où les complexes sont tournés de 45° les uns au-dessus des

autres pour un déplacement bathochromique en valeur absolue plus important ($-195 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$).³⁸ Cela illustre donc que le déplacement bathochromique observé en fonction de la pression pour les tétracyanoplatinates est le résultat de plusieurs facteurs et qu'il n'est pas toujours possible de relier ce dernier à la distance Pt-Pt dans ces composés.

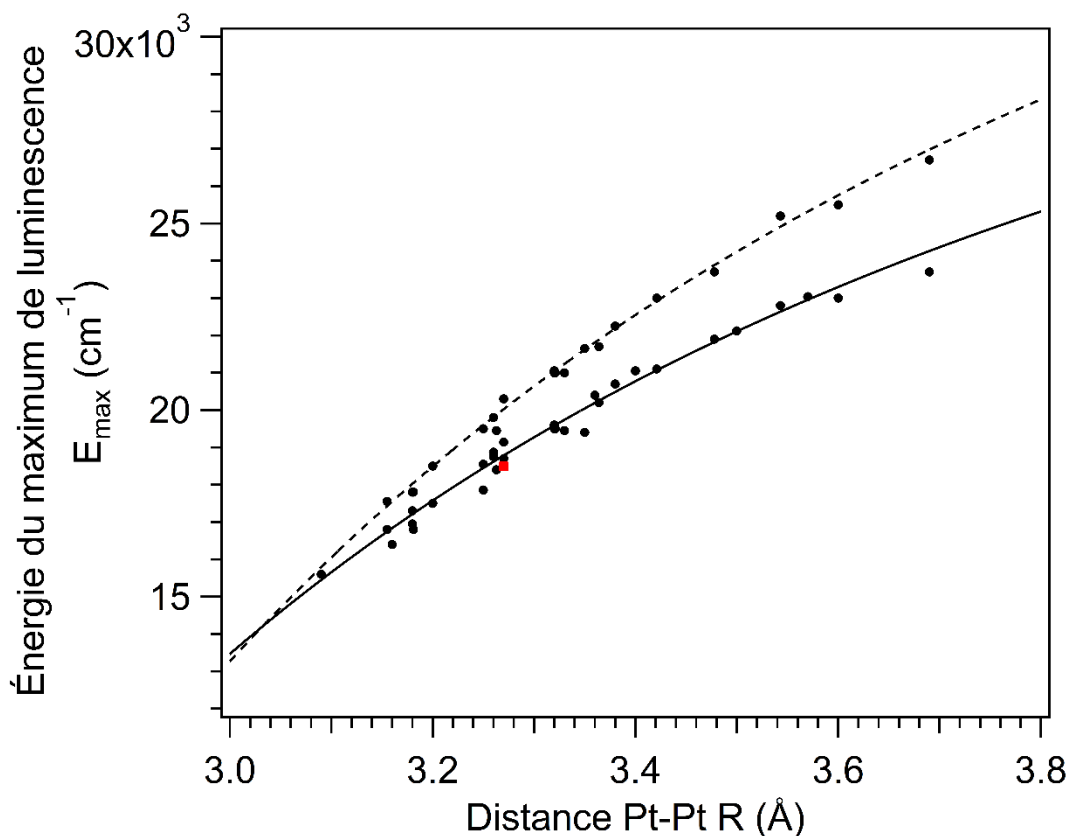


Figure 1.8. Énergie du maximum de luminescence E_{\max} en fonction de la distance Pt-Pt pour des tétracyanoplatinates trouvés en littérature.^{32, 38, 45} Les courbes en trait pointillé et en trait plein représentent des équations de type $E_{\max} = A + BR^{-3}$ obtenues en littérature pour deux polarisations de la lumière.⁴³ La courbe en trait pointillé est obtenue avec $A = 4.29 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $B = -8.0 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé parallèlement à l'axe cristallographique c . La courbe en trait plein est obtenue avec $A = 3.68 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $B = -6.3 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé perpendiculairement à l'axe cristallographique c . Le carré rouge correspond au composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Afin d'illustrer visuellement le déplacement bathochromique de tétracyanoplatinates, des spectres de luminescence à pression variable ont été mesurés dans une cellule à enclume de diamant (DAC, *Diamond-anvil cell*) pour le composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ⁴⁶ (Figure 1.9.). Ce composé présente un déplacement bathochromique linéaire du maximum de luminescence en

fonction de la pression de $-140 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ (Figure 1.10.), une valeur typique pour un tétracyanoplatinate. Ce déplacement bathochromique est linéaire et ne décrit pas une courbe comme cela est montré à la Figure 1.8. parce que la variation de distance Pt-Pt induite par la pression n'est pas suffisante ici pour faire la distinction entre une tendance linéaire et non-linéaire. En d'autres mots, pour observer une variation du maximum de luminescence en fonction de la distance Pt-Pt qui soit non-linéaire (courbée), il faut sonder un grand domaine de distances Pt-Pt.

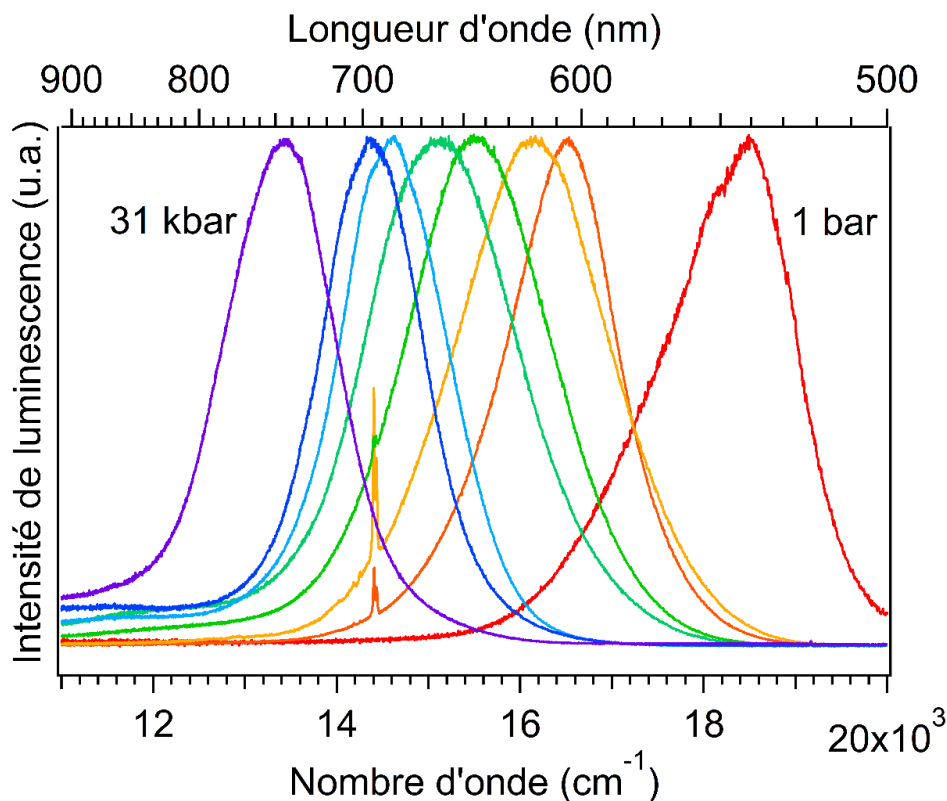


Figure 1.9. Spectres de luminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) à pression variable pour le composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Les pressions sont (de droite à gauche): 1 bar, 5, 9, 13, 17, 24, 27 et 31 kbar. Les pics étroits autour de 14000 cm^{-1} correspondent à la luminescence du rubis utilisée pour mesurer la pression à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant.

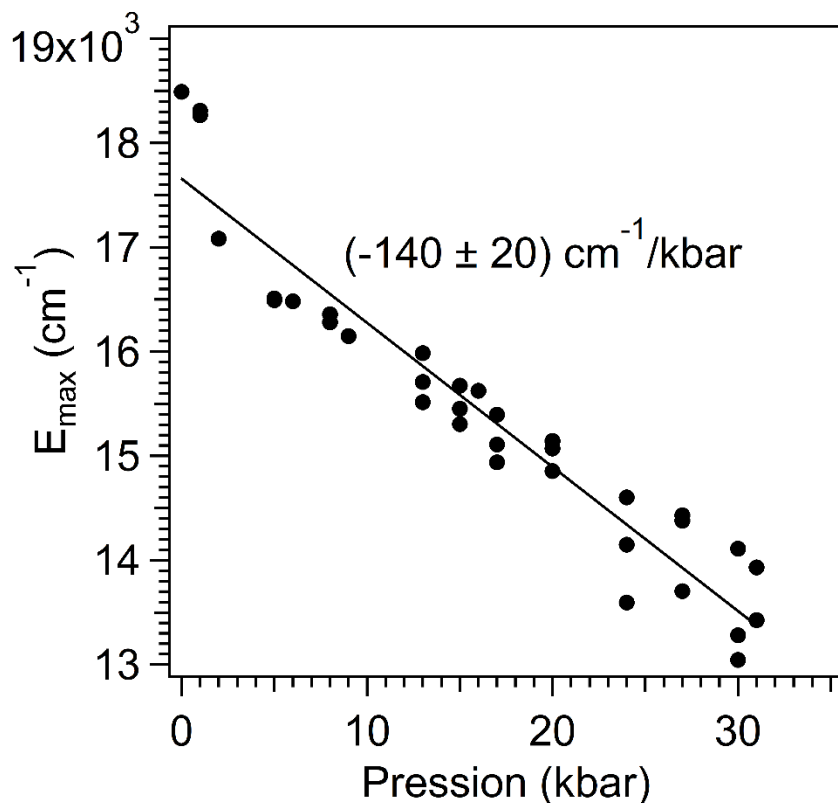


Figure 1.10. Énergie du maximum de luminescence E_{\max} en fonction de la pression pour le composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. La ligne en trait plein correspond à une régression linéaire effectuée sur tous les points. La pente de cette régression est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.

1.4. Survol du contenu de la thèse

Suite à cette introduction, le chapitre 2 vient clarifier la spectroscopie vibrationnelle du complexe plan-carré $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ communément appelé cisplatine. Cet agent anti-cancéreux connu depuis plusieurs décennies a été caractérisé par spectroscopie infrarouge ou par spectroscopie Raman à plusieurs reprises. Néanmoins, malgré la présence de spectres vibrationnels en littérature, il y persiste toujours une confusion quant à l'assignation correcte des deux fréquences d'élongation Pt-Cl pour ce composé. Cette confusion a su perdurer en raison de l'absence de spectres vibrationnels montrant clairement deux pics correspondant aux deux élongations Pt-Cl. Afin de clarifier la situation, des spectres Raman à température variable ont été mesurés pour ce composé et montrent pour la première fois trois maximums résolus dans la région des élongations Pt-Cl. Il est montré dans ce chapitre que ce patron à trois maximums

peut être obtenu en considérant explicitement les différents isotopes du Cl (^{35}Cl et ^{37}Cl) et leur abondance naturelle dans les calculs de spectres Raman par DFT. Les fréquences vibrationnelles du cisplatine ont été calculées à de nombreuses reprises par des méthodes de calculs de structure électronique en littérature, mais aucun de ces calculs ne considère explicitement les isotopes du Cl. Ce chapitre apporte donc des spectres vibrationnels (Raman) du cisplatine d'une résolution sans précédent en plus d'amener l'idée nouvelle de considérer les différents isotopes du Cl dans les calculs de spectres Raman par DFT. En plus du complexe *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ (cisplatine), ce chapitre traite aussi de la spectroscopie vibrationnelle du complexe *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ (transplatine) et du complexe *cis*-PtBr₂(NH₃)₂. Ces deux autres complexes sont caractérisés par spectroscopie Raman à température variable et par diffraction des rayons-X. Leur spectre Raman est également calculé par DFT en tenant compte des isotopes de leur halogénure constitutif. Ce chapitre apporte donc aussi une meilleure structure cristallographique pour le complexe *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ (transplatine), une nouvelle structure cristallographique pour le complexe *cis*-PtBr₂(NH₃)₂, des spectres vibrationnels (Raman) de bonne résolution pour ces deux composés et des spectres Raman calculés par DFT pour ces derniers qui tiennent en compte la présence de différents isotopes pour les ligands halogénure.

La spectroscopie vibrationnelle peut permettre de distinguer les isomères *cis-trans* mais peut aussi permettre de suivre une réaction d'isomérisation *cis-trans*. Dans le cadre du chapitre 3, la spectroscopie Raman est utilisée pour suivre la réaction de photoisomérisation du perfluoroazobenzène (pF-AZB) encapsulé dans la structure de type MOF MIL53(Al). Cette photoisomérisation avait été suivie avec succès par spectroscopie infrarouge en littérature, mais cela n'avait jamais été fait par spectroscopie Raman. Ce chapitre documente donc l'utilisation de la spectroscopie Raman comme sonde pour suivre la photoisomérisation du pF-AZB à l'intérieur de la structure MIL53(Al) suite à l'irradiation avec un laser d'une longueur d'onde de 514 nm. De plus, les spectres vibrationnels (IR et Raman) calculés par DFT pour les deux isomères du pF-AZB sont présentés et utilisés pour confirmer la présence de l'isomère *trans* du pF-AZB à l'intérieur de la structure MIL53(Al).

Le chapitre 4 amorce une série de quatre chapitres ayant pour thème la caractérisation spectroscopique et structurale de composés de l'or(I). Au chapitre 4, la synthèse du complexe hétéroleptique (Ph₃P)Au(S₂CNMe₂) et sa caractérisation par spectroscopie Raman et par

diffraction des rayons-X sont présentées. La structure cristallographique montre que le ligand *N,N*-diméthylthiocarbamate est coordonné de façon monodentate à l'ion d'or(I). La structure cristallographique permet aussi de confirmer qu'il n'y a pas de courtes distances Au-Au pour ce composé. Des calculs DFT ont été effectués sur un seul complexe $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ en phase gazeuse, afin d'obtenir un spectre Raman calculé et les orbitales moléculaires frontières de ce composé. Les calculs DFT sont utilisés pour assigner les pics Raman expérimentaux du composé et pour discuter de la nature de l'état excité à plus basse énergie. En somme, ce chapitre permet la discussion de la structure électronique et des aspects structuraux propres à un composé de l'or(I) sans interactions aurophiles, ce qui est fort intéressant en vue de comparaisons avec des systèmes présentant ce type d'interaction.

Le chapitre 5 poursuit l'étude de composés de l'or(I) en explorant des complexes de l'or(I) avec des ligands xanthates (chimiquement analogues aux ligands dithiocarbamates). Deux xanthates de l'or(I), $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ et $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$, sont synthétisés et la structure cristallographique de $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ est déterminée par diffraction des rayons-X. Cette structure est comparée aux structures publiées du xanthate de l'or(I) $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ et du dithiocarbamate de l'or(I) correspondant $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$. Des spectres Raman à température variable pour chaque xanthate de l'or(I) et des spectres Raman à pression variable pour $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ sont présentés. Les spectres Raman à température ou pression variable pour $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ indiquent qu'il n'y a pas de transitions de phase, ce qui est en accord avec les paramètres de maille mesurés entre 100 et 260 K. Des calculs DFT en phase gazeuse pour les deux xanthates de l'or(I) et pour le dithiocarbamate de l'or(I) $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ sont effectués afin d'obtenir des spectres Raman calculés. Ces spectres Raman calculés sont en bon accord avec les spectres Raman expérimentaux, mais cet accord est meilleur pour le dithiocarbamate de l'or(I) que pour les deux xanthates de l'or(I). Les orbitales moléculaires frontières pour les deux xanthates de l'or(I) $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ et $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ sont aussi discutées et illustrent dans le cas de $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ l'effet de considérer l'interaction aurophile intermoléculaire sur ces dernières.

Dans le chapitre 6, le dithiocarbamate de l'or(I) $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$ (dopdte = di(*o*-pyridyl)aminedithiocarbamate) est caractérisé par spectroscopie de luminescence à pression variable et par diffraction des rayons-X. Les premières mesures de luminescence révèlent que la bande de luminescence de ce composé aux conditions ambiantes est large (largeur à mi-

hauteur $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$) et est centrée à environ 14200 cm^{-1} . Cela différerait de façon significative de la bande de luminescence du système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (edtc = diéthylthiocarbamate) documentée en littérature qui est plus étroite (largeur à mi-hauteur $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$) et qui est centrée à 18150 cm^{-1} . La variation de l'énergie du maximum de luminescence était aussi différente pour ces deux systèmes. Le système étudié $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$ présentait une variation de l'énergie du maximum de luminescence E_{max} en fonction de la pression de $-40 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, une variation trois fois plus petite que celle du composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$. Afin d'élucider l'origine de ces différences, la structure cristallographique mesurée pour $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$ est comparée à la structure cristallographique publiée du système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$. Cette comparaison montre que les distances Au-Au pour ces deux systèmes sont très semblables, ce qui ne peut donc pas expliquer les différences observées. Une différence notable existe toutefois entre les chaînes unidimensionnelles que forment ces composés à l'état solide. Le composé $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$, possédant une bande de luminescence large, a des chaînes unidimensionnelles coudées alors que le composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$, possédant une bande de luminescence plus étroite, a des chaînes unidimensionnelles linéaires. Des calculs DFT sont effectués sur un tétramère pour ces deux systèmes et permettent d'assigner les orbitales frontières. Le système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ possède une HOMO et une LUMO avec un caractère métal-métal, ce qui donne lieu à une bande de luminescence étroite qui se déplace fortement avec la pression. Le système $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$ possède une HOMO avec un caractère métal-métal et une LUMO centrée sur le ligand, ce qui donne lieu à une bande de luminescence large qui se déplace peu avec la pression. Une comparaison de la luminescence à pression variable pour ces deux systèmes permet aussi d'expliquer une observation auparavant inexplicable pour le système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$. Le système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ possède, à haute pression, une bande de luminescence large centrée à une énergie similaire à celle du composé $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$ et qui se déplace peu en fonction de la pression ($-20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$). Il est ainsi proposé que la bande de luminescence du système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ à haute pression proviendrait d'imperfections coudées induites par la pression dans les chaînes unidimensionnelles linéaires de ce système. Ces imperfections coudées donneraient lieu à une transition de luminescence de caractère MMLCT, similaire à celle observée pour le système $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$ à toute pression. Ces travaux sont inclus en première partie de ce chapitre sous la forme d'un article. La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats de calculs DFT visant à modéliser une variation d'angle Au-Au-Au dans les systèmes $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ et

$[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ et une variation de distance Au-Au intermoléculaire pour le système $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$. Les orbitales moléculaires frontières et leur énergie pour ces différentes variations sont présentées pour ces deux systèmes et comparées à leur luminescence à pression variable.

Dans le chapitre 7, la spectroscopie de luminescence et Raman à température et pression variable du dithiocarbamate de l'or(I) $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ ($\text{mdtc} = N,N$ -diméthylthiocarbamate) est présentée et comparée à celle du composé analogue $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$. Les mesures de luminescence à pression variable pour le composé $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ montrent un déplacement du maximum de luminescence en fonction de la pression de $-90 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, un déplacement moins important que pour le composé $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$. À partir de la structure et de la luminescence mesurées à pression variable pour le composé $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, la distance Au-Au intermoléculaire du composé $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ est évaluée à 3.2 \AA . Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 3.18 \AA obtenue à partir du diffractogramme des rayons-X de poudre du composé $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$.

Les chapitres 6 et 7 démontrent l'importance d'interactions de type métal-métal sur les propriétés spectroscopiques de composés de l'or(I). Outre les interactions entre centres métalliques or(I), il existe aussi des interactions entre centres métalliques platine(II) et ces dernières influencent aussi de façon importante les propriétés spectroscopiques de systèmes qui en contiennent. Dans le chapitre 8, deux complexes du platine(II) avec le ligand tridentate $L^6 = 5$ -mésityl-1,3-di-(2-pyridyl)benzène et un ligand monodentate variable (chlorure ou thiocyanate) sont étudiés par spectroscopie de luminescence à température et pression variable. Il est montré que la variation de température et la variation de pression n'affectent pas la position du maximum de luminescence pour le composé avec un ligand chlorure, mais mènent à un déplacement bathochromique important pour le composé avec un ligand thiocyanate. Ces tendances différentes sont expliquées à l'aide des structures cristallographiques des deux composés⁴⁷ qui révèlent l'absence d'interactions platine(II)-platine(II) pour le composé avec le ligand chlorure et la présence de ce type d'interaction pour le composé avec le ligand thiocyanate. La comparaison de la luminescence à température ou pression variable pour ces deux systèmes vient mettre en évidence l'importance de l'interaction platine(II)-platine(II) sur les tendances observées.

L'ensemble des chapitres montre que la modélisation à l'aide de calculs DFT permet l'analyse détaillée de spectres vibrationnels ou électroniques expérimentaux pour des complexes de

l'or(I), des complexes du platine(II) et des molécules organiques. La théorie de la fonctionnelle de la densité est aussi utilisée dans cette thèse pour modéliser des interactions Au(I)-Au(I), des interactions qui sont un défi pour cette théorie.²⁸

Chapitre 2 : Spectres Raman à température variable et calculs DFT de complexes plans-carrés $\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-)

2.1. Mise en contexte

Le composé *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, communément appelé cisplatine, possède une longue histoire, de la première synthèse documentée à l'application en chimiothérapie.⁴⁸ Ce composé est apparu pour la première fois en chimie en 1844, lorsqu'il a été synthétisé par Michel Peyrone alors qu'il travaillait avec Justus von Liebig à l'Universität Gießen en Allemagne.⁴⁹ Cinquante ans plus tard, Alfred Werner, dans le cadre de sa théorie de la chimie de coordination, a correctement assigné à ce composé une géométrie *cis*.⁵⁰ Il faudra par la suite attendre jusqu'aux années 1960 pour que Barnett Rosenberg mette en évidence l'activité cytotoxique du cisplatine par ses travaux qui portaient à la base sur l'étude de l'effet d'un champ électrique sur le patron de croissance de bactéries *E. coli*.⁵¹ On doit cette découverte notamment au fait que des électrodes de platine avaient été utilisées, car le platine était connu pour être inerte dans un environnement biologique.⁴⁸ Ces électrodes de platine ont été électrolysées au cours de ses expériences et ont relâché un complexe de platine qui provoqua la fin de la division cellulaire chez les bactéries.⁵¹ Barnett Rosenberg et ses collaborateurs identifièrent ce complexe de platine comme étant le cisplatine et publièrent leurs résultats sous le nom «*Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumor Agents*» dans le périodique *Nature* en 1969.⁵¹ Par la suite, les tests cliniques avec le cisplatine ont commencé en 1972 et des effets secondaires graves ont été découverts comme la nausée, le vomissement ou la néphrotoxicité.⁴⁸ Ces effets secondaires ont stimulé le développement d'analogues moins toxiques comme le carboplatine ou l'oxaliplatine et le développement de traitements plus efficaces des effets secondaires associés au cisplatine (en particulier la nausée et le vomissement).⁴⁸ Le cisplatine a été approuvé par la FDA aux États-Unis en 1978 et a depuis révolutionné le traitement de certains cancers comme le cancer testiculaire, le cancer de la vessie, le cancer des poumons et le cancer de l'estomac.⁴⁸

Étant donné le fait que le cisplatine est connu en littérature depuis 1844 et qu'il a joué un rôle important dans le développement de traitements pour différents types de cancer, on devrait

s'attendre à ce que sa structure cristallographique ou ses fréquences de vibration soient connues et documentées en littérature. Or, une structure cristallographique de bonne qualité pour les formes α et β du cisplatine n'a été publiée qu'en 2010.⁵²

Les fréquences de vibration sont des quantités caractéristiques fondamentales pour chaque molécule et ces dernières peuvent être mesurées par spectroscopie infrarouge ou Raman. En ce qui a trait à la spectroscopie vibrationnelle de composés inorganiques et de coordination, le livre «*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*» de Nakamoto⁵³⁻⁵⁸ est un ouvrage de référence-clé qui en est maintenant à sa 6ième édition. Cet ouvrage contient notamment un tableau intitulé «*Skeletal Frequencies of Square-Planar $M(NH_3)_2X_2$ -Type Complexes (cm^{-1})*» qui présente les fréquences de vibration métal-ligand pour des composés de type $PtX_2(NH_3)_2$ (où X est un ligand halogénure). La section qui suit fait un bilan de ces fréquences de vibration pour les composés $PtX_2(NH_3)_2$ (X = Cl, Br) et permet de mettre en évidence des variations surprenantes dans les différentes éditions de cet ouvrage.

2.1.1. Fréquences de vibration du fragment $PtCl_2N_2$ du *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] (cisplatine)

La première édition du livre de Nakamoto ne contient pas encore le tableau qui présente les fréquences de composés du type $PtX_2(NH_3)_2$.⁵³ La deuxième édition contient les valeurs pour les fréquences d'élongation Pt-Cl (328 cm^{-1}) et Pt-N (507 cm^{-1}) mesurées par spectroscopie infrarouge.⁵⁴ La présence de seulement une valeur pour chacun des modes d'élongation est étonnant considérant que deux modes actifs en infrarouge sont attendus pour le cisplatine (symétrique et antisymétrique). La publication citée de Poulet et al.⁵⁹ pour ces valeurs contient bel et bien deux valeurs de fréquences d'élongation Pt-Cl. Les fréquences d'élongation Pt-Cl et Pt-N du tableau de Nakamoto correspondent aux fréquences d'élongation de Poulet pour le transplatine. Aussi, ces valeurs pour le transplatine de Poulet et al.⁵⁹ ne sont pas celles trouvées dans le livre de Nakamoto pour le transplatine de la deuxième à la sixième édition.⁵⁴⁻⁵⁸ Dans la troisième édition,⁵⁵ les fréquences d'élongation Pt-Cl du cisplatine sont 330 et 323 cm^{-1} et la fréquence d'élongation Pt-N du cisplatine est 510 cm^{-1} . Ces valeurs correspondent à la référence de Poulet et al.⁵⁹ Dans la quatrième édition,⁵⁶ les valeurs pour les modes d'élongation du cisplatine sont restées les mêmes, mais elles sont maintenant citées comme venant de Poulet et

al.⁵⁹ et Nakamoto et al.⁶⁰ Dans la cinquième édition,⁵⁷ les valeurs mesurées par spectroscopie infrarouge pour les modes d'élongation du cisplatine sont restées encore inchangées, mais elles sont citées comme venant de Nakamoto et al. seulement.⁶⁰ Cette dernière publication donne des fréquences d'élongation Pt-Cl de 324 et 317 cm^{-1} et des fréquences d'élongation Pt-N de 517 et 508 cm^{-1} .⁶⁰ Dans cette même édition,⁵⁷ les fréquences Raman de 253 et 507 cm^{-1} pour les modes d'élongation Pt-Cl et Pt-N ont aussi été ajoutées. Cela est étrange, puisque les deux modes d'élongation Pt-Cl sont actifs en spectroscopie infrarouge et Raman pour ce système et devraient donc être observés avec les mêmes fréquences. Le spectre Raman du cisplatine avec cette attribution du pic à 253 cm^{-1} à la fréquence d'élongation antisymétrique Pt-Cl a été publié par Rowlands dans le compte rendu de la «*Twelfth International Conference on Raman Spectroscopy*».⁶¹ Cette attribution a été critiquée⁶²⁻⁶³ en littérature, mais la situation n'a pas été vraiment clarifiée et cette attribution peut encore être trouvée dans la sixième édition du livre de Nakamoto.⁵⁸ Cette attribution est erronée et la fréquence de 253 cm^{-1} devrait être plutôt attribuée à la déformation angulaire N-Pt-N, puisqu'une valeur très similaire (250 cm^{-1}) est mesurée par spectroscopie infrarouge et attribuée à une déformation angulaire dans le même ouvrage. De plus, dans la cinquième édition du livre de Nakamoto,⁵⁷ la référence donnée pour la fréquence Raman Pt-N de 507 cm^{-1} contient en fait deux valeurs (507 et 523 cm^{-1}).⁶⁴ Il y a donc la valeur de 523 cm^{-1} qui manque dans les fréquences Raman de la cinquième et de la sixième édition du livre de Nakamoto.⁵⁷⁻⁵⁸ Dans la sixième édition du livre de Nakamoto,⁵⁸ on trouve les mêmes fréquences d'élongation en spectroscopie infrarouge et en spectroscopie Raman que la cinquième édition et les références citées pour ces valeurs sont aussi restées les mêmes.

2.1.2. Fréquences de vibration du fragment PtCl_2N_2 du *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (transplatine)

Des valeurs de 334 et 365 cm^{-1} pour les fréquences d'élongation Pt-Cl symétrique et antisymétrique sont présentées dans la sixième édition du livre de Nakamoto.⁵⁸ Cependant, la valeur de 365 cm^{-1} a été prise d'une référence,⁶⁵ qui définit cette valeur comme une valeur calculée. La valeur expérimentale de cette référence est plutôt 330 cm^{-1} ,⁶⁵ une valeur en accord avec d'autres références.⁵⁹⁻⁶⁰ De plus, dans la sixième édition du livre de Nakamoto,⁵⁸ la valeur

de 538 cm^{-1} est attribuée à l'élongation Pt-N symétrique et la valeur de 572 cm^{-1} est attribuée à l'élongation Pt-N antisymétrique. Cependant, la valeur de 572 cm^{-1} vient d'une référence qui la définit encore comme une valeur calculée.⁶⁵ La valeur expérimentale de cette référence est plutôt 506 cm^{-1} .⁶⁵ Nous sommes confiants que la valeur de 572 cm^{-1} est incorrecte, puisque plusieurs publications^{59-60, 65-66} présentent soit des spectres, soit des tableaux avec une valeur d'approximativement 500 cm^{-1} et non pas 572 cm^{-1} .

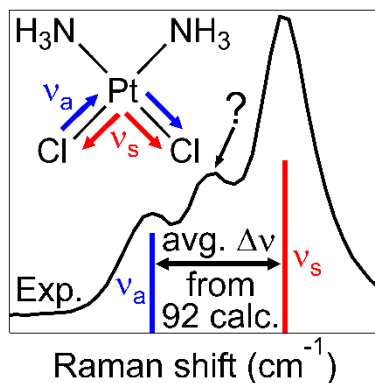
2.1.3. Fréquences de vibration du fragment PtBr_2N_2 du *cis*- $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ et du *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$

Les fréquences d'élongation Pt-Br et Pt-N pour le composé *cis*- $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ ne se trouvent pas dans le livre de Nakamoto de la deuxième à la sixième édition.⁵⁴⁻⁵⁸ Pour le *trans*- $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2]$, dans la deuxième et la troisième édition du livre de Nakamoto,⁵⁴⁻⁵⁵ il y a deux fois la même valeur (206 cm^{-1}) pour la fréquence d'élongation Pt-Br mesurée en spectroscopie infrarouge et Raman. Par contre, la référence citée pour ces valeurs⁶⁵ donne une fréquence mesurée par spectroscopie infrarouge différente (260 cm^{-1}). Cette erreur est corrigée dans la quatrième, la cinquième et la sixième édition de ce livre.⁵⁶⁻⁵⁸ Pour ce composé, la fréquence d'élongation Pt-N symétrique, mesurée par spectroscopie Raman, est de 535 cm^{-1} et la fréquence d'élongation Pt-N antisymétrique, mesurée par spectroscopie infrarouge, est de 504 cm^{-1} de la deuxième à la sixième édition.⁵⁴⁻⁵⁸

En somme, on trouve des variations surprenantes au niveau des fréquences d'élongation Pt-X et Pt-N pour des composés de type $\text{PtX}_2(\text{NH}_3)_2$ à travers les différentes éditions. Ceci est particulièrement vrai pour le cisplatine où même dans la plus récente édition, il n'y a pas un jeu de fréquences d'élongation Pt-X et Pt-N qui semble fiable et cohérent. Ceci a été une motivation additionnelle pour mesurer des spectres Raman à température variable qui seront présentés dans la section qui suit.

2.2. The Remarkably Intricate Raman Spectra of Platinum(II)-Ligand Skeletal Modes in Diamminedihalo Complexes

Nicolas Bélanger-Desmarais, Max Schütz and Christian Reber (prêt à être soumis)



J'ai contribué à cet article par l'analyse des données et des résultats, par la recherche bibliographique et par le calcul de spectres Raman par DFT. J'ai aussi écrit avec Christian Reber le manuscrit dans sa totalité. Max Schütz et moi avons mesuré les spectres Raman à température variable.

2.2.1. Abstract

More than one hundred electronic structure based calculations of vibrational frequencies for *cis*-diamminedichloridoplatinum(II), *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) and *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) have been published over the last 25 years. High-quality experimental Raman spectra with sufficient resolution in the crucial region of metal-ligand modes essential to assess these frequency calculations are presented here. The peaks for symmetric and antisymmetric Pt-Cl stretching modes are resolved in the 312 cm^{-1} to 333 cm^{-1} range for the first time. Splittings due to ^{35}Cl and ^{37}Cl isotopes are shown to be comparable in size to the differences between symmetric and antisymmetric stretching frequencies. Pt-Br stretching frequencies are observed between 213 cm^{-1} and 218 cm^{-1} and Pt-N frequencies between 485 cm^{-1} and 540 cm^{-1} . The crystal structures of *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) and *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) at 300 K and 120 K are reported and compared to variable-temperature metal-ligand vibrational frequencies.

2.2.2. Introduction

Many properties of *cis*-diamminedichloridoplatinum(II) (cisplatin) have been studied in detail over the past half century, given its immense therapeutic importance.^{48, 67} Vibrational spectroscopy plays a crucial role for understanding the behavior of this key compound, starting with pioneering infrared spectra by Poulet⁵⁹ and Nakamoto⁶⁰ up to state-of-the-art inelastic neutron scattering⁶⁸⁻⁶⁹ and in situ approaches.⁷⁰⁻⁷² High quality vibrational spectra are, along with solid-state structures, the most important experimental quantities to be compared to computational results. A surprising number of electronic structure calculations presenting calculated frequencies and structures of cisplatin has been published over the past 25 years.^{63, 68, 73-88} These calculations use different computational approaches to obtain optimized gas-phase or solid-state structures, vibrational frequencies and sometimes also infrared and Raman spectra. Such calculations are an important starting point for modeling the behavior of cisplatin in cells.⁸⁹⁻⁹⁰ High-quality structures of *cis*-diamminedichloridoplatinum(II) have been published,⁵² offering a solid point of comparison for calculated structures. At room-temperature, any cisplatin sample can be a mixture of the α and β phases⁵² with the β phase containing several sites for the metal center. In contrast, vibrational spectra of equal quality allowing the determination of precise metal-ligand skeletal frequencies have not been published. In particular, the reported room-temperature Raman spectra do not show resolved peaks corresponding to the two expected Pt-Cl stretching modes.^{61, 63, 76-77, 82, 91} Experimental Raman spectra at temperatures as low as 5 K have also been published⁶⁹ but fail to show resolved Pt-Cl stretching peaks. These spectra show a peak at approximately 320 cm^{-1} with an unresolved shoulder separated by less than 10 cm^{-1} . Older published interpretations of experimental Raman spectra assign two peaks at approximately 320 cm^{-1} and 250 cm^{-1} , separated by 70 cm^{-1} , to these modes.^{61, 64, 92} This assignment was criticized⁶²⁻⁶³ but has never been rigorously clarified. We present and compare variable-temperature Raman spectra of *cis*-diamminedichloridoplatinum(II), *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) (transplatin) and *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) in order to provide experimental insight. The crystal structures for the last two compounds were measured at 300 K and 120 K. The *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) compound, of recent interest for its anticancer activity,⁹³ provides a valuable comparison to the extensively studied *cis*-diamminedichloridoplatinum(II).

2.2.3. Results and discussion

cis-diamminedichloridoplatinum(II) shows two different polymorphs.^{52, 94} The β polymorph dominates at room temperature and converts to the α polymorph between 310 K and 210 K.⁵² Powder diffractograms and unit cell parameters of these polymorphs have been reported,⁹⁴ as is a single-crystal structure resolution of the α phase.⁹⁵ The α and β forms have been then remeasured recently with refined hydrogen positions using single-crystal X-ray diffraction and neutron powder diffraction (NPD).⁵² The β form possesses two inequivalent sites for the metal center. The α form, dominant at temperatures below 100 K,⁵² contains only a single site for the metal center and all metal complexes are equivalent.

The structure of *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) was first reported at room temperature⁹⁶ and later at 120 K.⁹⁵ The structures reported here (CCDC 1576669 and CCDC 1576673) at 300 K and 120 K are similar to those reported previously, but their quality and precision are significantly improved. Only one type of complex is present in the unit cell. The previous structure at 120 K reported a Pt-Cl bond length of 2.32(1) Å, equivalent to our value of 2.3024(10) Å (Tableau 2.S41.). The Pt-N bond length reported previously at 120 K is 2.05(4) Å, which also compares well with our value of 2.039(4) Å (Tableau 2.S41.). The structures at 300 K and 120 K exhibit the same phase, as reported before.⁹⁵ The crystal packing is illustrated in Figure 2.S1. and Tableaux 2.S1.-2.S14. compile the crystallographic results for the structure at 300 K and 120 K.

The structure of *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) has, to the best of our knowledge, not been reported. The crystal structures at 300 K and 120 K (CCDC 1576682-1576683) are monoclinic (space group $P 2_1/c$) with a unit cell containing four symmetry-equivalent complexes. The complex has two inequivalent Pt-Br bond lengths. At 300 K, the two bond lengths of 2.4422(12) Å and 2.4495(11) Å are nearly equivalent, but this difference increases at 120 K (Tableau 2.S41.). The Pt-N bond lengths of 2.075(9) Å and 2.042(9) Å at 300 K are indistinguishable and not significantly different from their 120 K values (Tableau 2.S41.). The structure is illustrated in Figure 2.S2. and Tableaux 2.S15.-2.S28. contain the crystallographic results for the structure at 300 K and 120 K.

Figure 2.1. shows Raman spectra at 300 K and 80 K for all three compounds and Tableau 2.1. lists the skeletal stretching frequencies at these two temperatures. At 300 K, the Pt-N stretching modes are unambiguously assigned between 480 cm^{-1} and 550 cm^{-1} for all compounds. Two peaks, separated by 16 cm^{-1} at 300 K, are observed for *cis*-diamminedichloridoplatinum(II), in excellent agreement with differences of 16 cm^{-1} ,^{61, 63-64, 77, 91} 15 cm^{-1} ^{76, 82} or 12 cm^{-1} ⁸² from previous reports. Another report gives a smaller difference of 8 cm^{-1} .⁷⁶

For *trans*-diamminedichloridoplatinum(II), we used our Raman frequency of 537 cm^{-1} at 300 K for the symmetrical Pt-N stretching mode and the published IR frequency for the antisymmetrical mode from Nakamoto et al.⁶⁰ to calculate a separation between the symmetrical and antisymmetrical Pt-N stretching frequencies of 28 cm^{-1} . The published symmetrical and antisymmetrical Pt-N stretching frequencies range from 537 cm^{-1} to 540 cm^{-1} and 505 cm^{-1} to 509 cm^{-1} , respectively.^{59-60, 64-66, 91, 97-99} The frequency difference from these values is $(32 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$, consistent with our value.

At 300 K, a single peak at 514 cm^{-1} (Figure 2.1.) can be clearly observed for *cis*-diamminedibromidoplatinum(II). This value, similar to a previous report (508 cm^{-1}),⁹⁷ corresponds to the symmetrical Pt-N stretching mode. Upon cooling the sample, two new peaks are observed at lower frequency and we assign those two new peaks to the antisymmetrical Pt-N stretching mode. The temperature dependence is linear for the peak maxima (Figure 2.S16.) and by extrapolation, we can evaluate their positions to be 487 cm^{-1} and 482 cm^{-1} at 300 K. The symmetrical and antisymmetrical frequencies of 514 cm^{-1} and 487 cm^{-1} lead to a difference of 27 cm^{-1} between the two modes. It is interesting to note that this separation is identical to *trans*-diamminedichloridoplatinum(II), but about two times bigger than the corresponding difference for *cis*-diamminedichloridoplatinum(II). Our calculated separation is also larger than 14 cm^{-1} reported by Nakamoto et al. from IR spectroscopy.⁶⁰

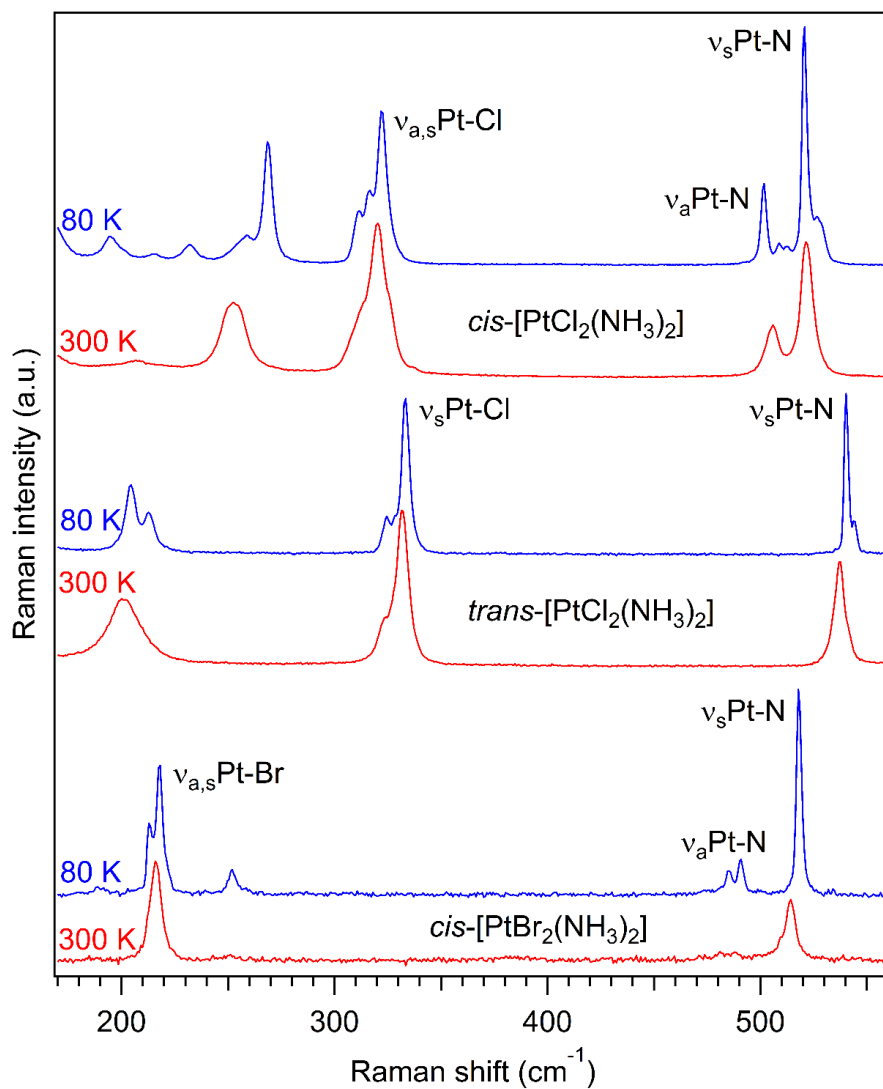


Figure 2.1. Raman spectra at 300 K and 80 K of *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] and *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

Tableau 2.1. Experimental Pt-L stretching frequencies measured by Raman spectroscopy ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) at 80 K (values at 300 K in parentheses). ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes, respectively.

Compound	Stretching Mode	Frequency (cm^{-1})	ν_s - ν_a at 80 K (cm^{-1})	Assignment
<i>cis</i> - [PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Cl	322 (326 sh, ^a 320)	--	ν_s Pt-Cl (³⁵ Cl ³⁵ Cl, ³⁵ Cl ³⁷ Cl)
		317 (314 sh ^a)	5	ν_s Pt-Cl (³⁷ Cl ³⁷ Cl) and ν_a Pt-Cl (³⁵ Cl ³⁵ Cl)
		312	10	ν_a Pt-Cl (³⁵ Cl ³⁷ Cl, ³⁷ Cl ³⁷ Cl)
	Pt-N	521 (522)		ν_s Pt-N
		502 (506)	19	ν_a Pt-N
<i>trans</i> - [PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Cl	333 (332)	--	ν_s Pt-Cl (³⁵ Cl ³⁵ Cl)
		325 (324 sh ^a)	--	ν_s Pt-Cl (³⁵ Cl ³⁷ Cl, ³⁷ Cl ³⁷ Cl)
	Pt-N	540 (537)	--	ν_s Pt-N
<i>cis</i> - [PtBr ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Br	218 (216)		ν_s Pt-Br (all Br isotopes)
		213 (213)	5	ν_a Pt-Br (all Br isotopes)
	Pt-N	518 (514)	--	ν_s Pt-N
		491 (487) ^b	27	ν_a Pt-N
		485 (482) ^b	33	

^ash: shoulder

^bValues extrapolated to 300 K

Pt-Cl stretching modes are observed at approximately 320 cm^{-1} whereas Pt-Br stretching modes are found lower in frequency at ca. 220 cm^{-1} . Our values reported for the Pt-Br stretching modes (Tableau 2.1.) differ from the previously reported values⁹⁷ 236 cm^{-1} and 221 cm^{-1} or from 226 cm^{-1} from Nakamoto et al..⁶⁰ N-Pt-N bending modes are observed at approximately 250 cm^{-1} for the two *cis* isomers. The corresponding frequency in *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) is expected to be in the same range, but it is of ungerade parity and therefore Raman-inactive.⁶⁸ The peak at 200 cm^{-1} for *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) is assigned to a N-Pt-Cl bending mode.⁶⁸

The Pt-Cl stretching range in *cis*-diamminedichloridoplatinum(II) is challenging, with many unresolved spectra published. At room temperature, a single maximum is observed at 320 cm^{-1} , with a shoulder at approximately 314 cm^{-1} , often assigned as the antisymmetrical stretching frequency.^{63, 76-77, 82, 91} The spectra in Figure 2.2. show a more complicated pattern with three clearly resolved peaks at low temperature. In contrast, all published calculations show only two frequencies in this range, as compiled in Tableau 2.S29. with a distribution given by the histograms in Figures 2.S3.-2.S4.. Most of the calculated frequencies are found within a range of about 60 cm^{-1} for both the symmetrical and antisymmetrical Pt-Cl frequencies. The symmetrical and antisymmetrical frequencies are separated by an average difference of 10 cm^{-1} with a narrow distribution (Figure 2.S5.), a value that compares well with the experimental differences between resolved peaks of 5 cm^{-1} to 10 cm^{-1} (Tableau 2.1.).

Figures 2.S9.-2.S11. show variable-temperature spectra for all three compounds centered on the Pt-N stretching region. Different Pt-N frequencies are expected for the two phases of *cis*-diamminedichloridoplatinum(II), which is consistent with the intricate pattern observed at some temperatures corresponding to overlapping spectra of the two phases (Figure 2.S9.). The simpler Raman spectrum at 80 K is consistent with the predominance of the α phase at this temperature.⁵² The Pt-N frequencies seem to decrease at low temperature for this system (Figure 2.S9.), opposed to the usual increase of stretching frequencies at lower temperatures caused by a slight contraction of bonds.¹⁰⁰ Figures 2.S12.-2.S13. and Tableau 2.S43. illustrate that the variation of Pt-N stretching frequencies with temperature is not linear and that these frequencies can be used to monitor the phase transition.

In Figure 2.S10., the Pt-N stretching region is shown at different temperatures for the *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) system. At 300 K, the Raman spectra show the expected symmetrical Pt-N stretching vibration as a broad peak. Upon cooling the sample, a weaker peak appears at higher frequency at 544 cm⁻¹ (80 K), approximately 4 cm⁻¹ higher than the main peak. Monitoring of the position of the skeletal stretching frequencies by Raman spectroscopy from 300 K to 80 K (Figure 2.S14. and Tableau 2.S43.) indicates that no phase transition occurs between these temperatures. A factor group analysis⁹⁷ shows that two peaks are expected arising from the coupling between the vibrations of the two molecules in the unit cell.

Figure 2.S11. shows Raman spectra of *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) in the Pt-N stretching region at variable temperature. The peak at 514 cm⁻¹ (300 K) can readily be assigned to the symmetrical Pt-N stretching vibration. However, the Raman peak expected for the antisymmetrical Pt-N stretching vibration at 300 K is weak and difficult to see. At 80 K, two new peaks can be observed at 485 cm⁻¹ and 491 cm⁻¹ (Tableau 2.1.) and are assigned to the antisymmetrical Pt-N stretching frequency. The Raman spectra show no sudden or drastic changes (Figures 2.S15.-2.S16. and Tableau 2.S43.) between 300 K and 80 K, suggesting the absence of phase transitions between these temperatures. A factor group analysis⁹⁷ shows here that the antisymmetrical stretching should split into four modes. Two of these four modes are Raman-active and likely lead to the two peaks observed for the antisymmetrical stretching vibration.

The histograms in Figures 2.S6.-2.S7. show all calculated Pt-N stretching frequencies from the literature for *cis*-diamminedichloridoplatinum(II). The distribution for the symmetrical and antisymmetrical stretching vibrations spans an extensive range of values (more than 100 cm⁻¹ for both). However, the frequency differences in Figure 2.S8. show a narrower distribution with an average difference of 9 cm⁻¹. This highlights the fact that regardless of the wide variability of calculated values for the symmetrical and antisymmetrical Pt-N stretching frequency, the difference between the two frequencies is rather constant. Nevertheless, this average difference is about two to three fold smaller than the experimental difference and consideration in most cases of a single isolated molecule may be responsible for this discrepancy.

One aspect neglected in all calculations is the halogen isotope distribution (³⁵Cl/³⁷Cl or ⁷⁹Br/⁸¹Br).¹⁰¹⁻¹⁰³ We carried out calculations using the natural isotope distributions and

compared them to the experimental spectra (Figures 2.2.-2.4.). Figure 2.2. shows resolved Raman spectra of *cis*-diamminedichloridoplatinum(II) at 80 K with a calculated Raman spectrum taking into account the natural abundance of Cl isotopes and their impact on the Pt-Cl stretching frequencies (calculated atom coordinates given in Tableaux 2.S32.-2.S34.). Our frequency calculations show that the three experimentally observed peaks can be attributed to an overlap of the symmetrical and antisymmetrical Pt-Cl stretching frequencies for complexes containing different Cl isotopes (Figure 2.2.). The agreement between the experimental and calculated spectrum is qualitatively and semi-quantitatively good with some discrepancies on the intensities.

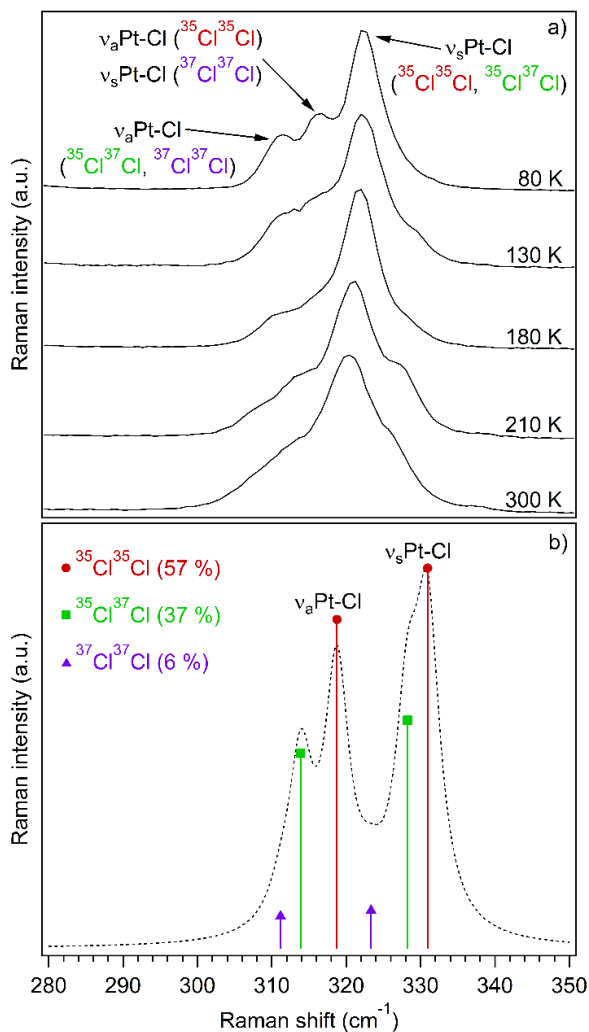


Figure 2.2. a) Variable-temperature Raman spectra of *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in the Pt-Cl stretching region ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. b) DFT-calculated Raman frequencies for the different Cl isotope combinations (stick plots, natural occurrence probability given in the figure). The dashed spectrum is a weighted sum of the stick plots using a gaussian shape and a full-width-at-half-maximum of 2 cm^{-1} for the calculated peaks.

Only a handful of frequency calculations on *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) are reported in the literature (Tableau 2.S30.). Figure 2.3. shows detailed spectra for *trans*-diamminedichloridoplatinum(II), again with calculated patterns. Two peaks are observed and this can be explained again by the presence of the two Cl isotopes. One interesting aspect of the calculations is the prediction of a weak band corresponding to the antisymmetrical stretching mode for the *trans*-[Pt³⁵Cl³⁷Cl(NH₃)₂] species. This species does not possess an inversion center and the mode is calculated to be weakly Raman active. It is predicted higher in frequency than

the symmetrical stretching mode. The weak feature observed at 80 K, identified by ν_a Pt-Cl in Figure 2.3., possibly corresponds to this mode. A list of calculated atom coordinates is provided in Tableaux 2.S35.-2.S37..

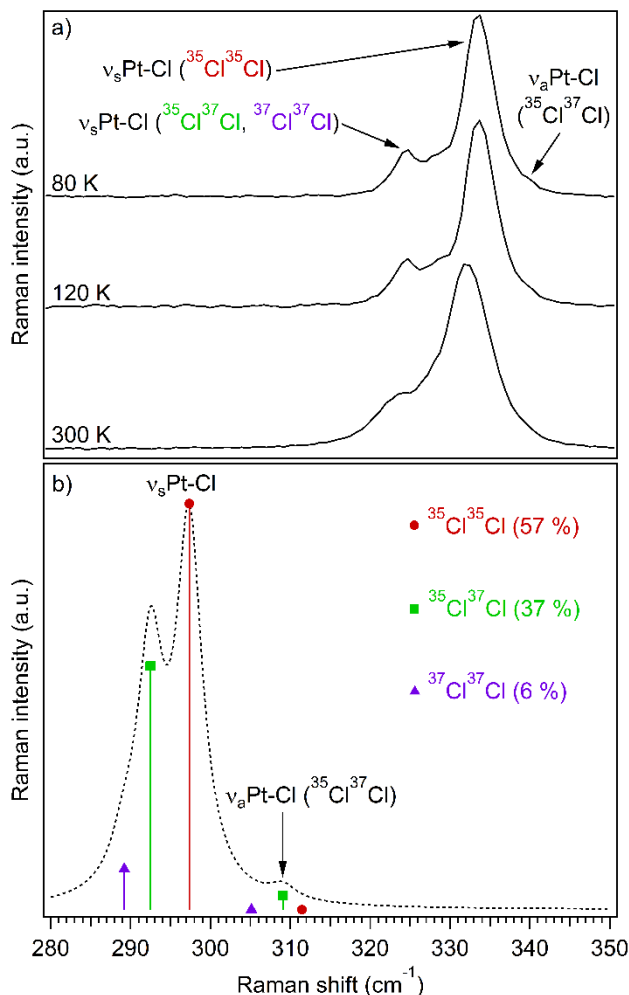


Figure 2.3. a) Variable-temperature Raman spectra of $trans$ -[PtCl₂(NH₃)₂] in the Pt-Cl stretching region ($\lambda_{exc} = 785$ nm). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. b) DFT-calculated Raman frequencies for the different Cl isotope combinations (stick plots, natural occurrence probability given in the figure). The dashed spectrum is a weighted sum of the stick plots using a gaussian shape and a full-width-at-half-maximum of 2 cm⁻¹ for the calculated peaks. The antisymmetric Pt-Cl stretching mode is weakly active for $trans$ -[Pt³⁵Cl³⁷Cl(NH₃)₂].

Reports of frequency calculations on the *cis* and *trans* isomers of diamminedibromidoplatinum(II) in the literature are scarce and summarized in Tableau 2.S31.. The simplest situation occurs for *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) in Figure 2.4.. At room

temperature, the two Pt-Br stretching modes are not resolved but at low temperature, the two peaks expected are easily observed and compare well to the calculated spectrum (Figure 2.4.). Here, the isotope mass differences lead to very small frequency changes that can not be resolved. A list of calculated atom coordinates is given in Tableaux 2.S38.-2.S40..

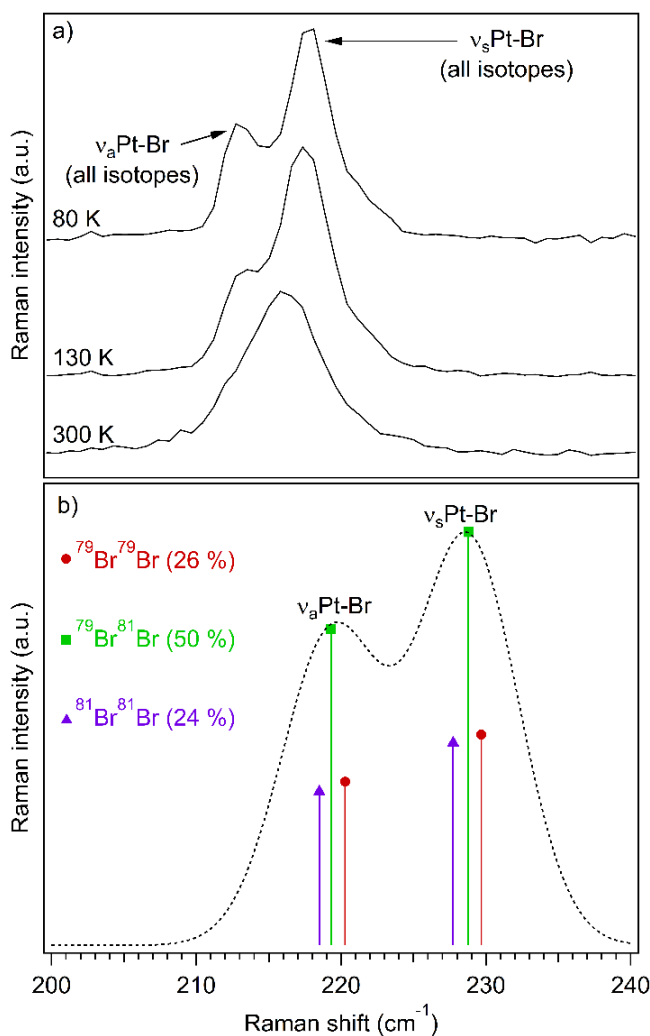


Figure 2.4. a) Variable-temperature Raman spectra of *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] in the Pt-Br stretching region ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$). Spectra are offset along the vertical axis for clarity. b) DFT-calculated Raman frequencies for the different Br isotope combinations (stick plots, natural occurrence probability given in the figure). The dashed spectrum is a weighted sum of the stick plots using a gaussian shape and a full-width-at-half-maximum of 8 cm^{-1} for the calculated peaks.

Tableau 2.S41. contains a comparison between experimental (XRD) and DFT-calculated M-L bond lengths (gas phase) for the three compounds. The agreement with experimental bond

lengths is generally good. Furthermore, Tableau 2.S42. lists the DFT-calculated M-L stretching frequencies at the B3LYP/Lanl2dz (Pt)/6-311G(d) (other atoms) level of theory from this work. The frequency calculations perform well generally for the Pt-X (X = Cl⁻ or Br⁻) stretching modes but the Pt-N stretching frequencies are underestimated significantly. The prediction of the frequencies of the bending modes is also challenging since they are very sensitive to the intermolecular interactions, an aspect not considered in our calculations. Quantitative calculations of these modes require calculations that explicitly include the crystal structure and different isotope distributions.

2.2.4. Conclusion

Variable-temperature Raman spectra for *cis*-diamminedichloridoplatinum(II), *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) and *cis*-diamminedibromidoplatinum(II) from 300 K to 80 K reveal detailed informations on skeletal metal-ligand modes. Three resolved Pt-Cl stretching Raman peaks for *cis*-diamminedichloridoplatinum(II) are observed. These peaks correspond to overlapping spectra of molecules with different chlorine isotopes. Less pronounced isotope effects appear in the Raman spectra of *trans*-diamminedichloridoplatinum(II) and more in *cis*-diamminedibromidoplatinum(II).

Acknowledgement

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for research grants and for graduate scholarships to N.B.-D. N.B.-D thanks the Faculté des études supérieures et postdoctorales (Université de Montréal) for a Joseph-Armand Bombardier excellence award. M.S. thanks the TUMexchange program and the Max-Weber Programm Bayern for financial and organizational support. Help from Valérie Lefebvre and Ferial Rahmani for initial spectroscopic measurements is gratefully acknowledged.

2.2.5. Supporting Information

Experimental details

Raman spectra were measured with a Renishaw Invia Raman spectrometer coupled to an imaging microscope and equipped with a Peltier-cooled CCD camera. The excitation source was a 785 nm diode laser. Low-temperature Raman measurements were performed using a Linkam coldfinger cryostat coupled to the Raman spectrometer and liquid nitrogen as coolant.

Synthetic procedure

cis-[PtCl₂(NH₃)₂]

cis-[PtCl₂(NH₃)₂] from Sigma-Aldrich was used without further purification. Raman spectra of this sample correspond to literature.⁹¹

trans-[PtCl₂(NH₃)₂]

trans-[PtCl₂(NH₃)₂] was purchased from Alfa Aesar. The compound was recrystallized by dissolution of 40 mg in a minimum amount of hot water (\approx 20 ml). The hot solution was allowed to cool slowly to room-temperature. Crystals were grown by keeping the solution in the refrigerator for three days. The crystals were separated by filtration and washed with cold water before drying in a desiccator for one day. The procedure leads to single crystals suitable for X-ray diffraction.

cis-[PtBr₂(NH₃)₂]

The compound was prepared according to a modified literature procedure.⁶⁰ NaBr (450 mg, 4.37 mmol), purchased from Biopharm, was added to a stirred suspension of *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] (49.9 mg, 0.166 mmol) in water (20 ml), and the mixture was heated to 75 °C for 45 min, accompanied by complete dissolution of the solids. The light yellow solution was allowed to cool slowly to room temperature. Red, needle-like crystals were grown by placing the solution in the refrigerator for three days. The crystals were separated by filtration and washed with cold water. The product was dried in the desiccator for two days. The purity of the compound was shown by Raman spectroscopy and single crystal X-ray diffraction analysis.

Computational details

Many publications over the last twenty years focus on DFT calculations in order to model *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], to calculate its optimized structure and its vibrational frequencies in different media. All DFT calculations presented here were performed with the Gaussian 09 software package (Gaussian Inc.)⁷ using methods as implemented in the software and the results were visualized with the 5.0.9 release of the Gaussview software (Gaussian Inc.).⁷

cis-[PtCl₂(NH₃)₂] (cisplatin)

An initial ground-state geometry optimization was performed in the gas-phase using a single *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] complex based on the published α phase crystal structure of *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂].⁵² This geometry optimization was carried out under a C_{2v} point group symmetry constraint with the default convergence criteria employing the hybrid exchange-correlation functional B3LYP¹² along with the relativistic basis set Lanl2dz¹⁰⁴ with effective core potentials for Pt and 6-311G(d) basis set for Cl, N and H atoms. A frequency calculation performed at the same level of theory on the calculated structure revealed the presence of two imaginary frequencies. A displacement along one of these imaginary frequency modes was performed and this new structure was resubmitted to a geometry optimization in the gas-phase with the same method, but with the "VTight" convergence criteria. This second geometry optimization successfully converged to a local minimum with C_{2v} symmetry, as shown by the absence of imaginary frequencies in a subsequent frequency calculation. The previous procedure was accomplished for every combination of Cl isotopes (two ³⁵Cl, one ³⁵Cl and one ³⁷Cl and two ³⁷Cl) in order to obtain the isotope-dependent calculated Raman spectra.

trans-[PtCl₂(NH₃)₂] (transplatin)

An initial ground-state geometry optimization was performed in the gas-phase using a single *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] complex from the 300 K crystal structure (this work). This geometry optimization was carried out with the "VTight" convergence criteria employing the hybrid exchange-correlation functional B3LYP¹² along with the relativistic basis set Lanl2dz¹⁰⁴ with effective core potentials for Pt and 6-311G(d) basis set for Cl, N and H atoms. The optimized structure has C_{2h} symmetry and a subsequent frequency calculation performed at the same level of theory revealed no imaginary frequencies. The previous procedure was accomplished for

every combination of Cl isotopes (two ^{35}Cl , one ^{35}Cl and one ^{37}Cl and two ^{37}Cl) in order to obtain the isotope-dependent calculated Raman spectra.

***cis*-[PtBr₂(NH₃)₂]**

An initial ground-state geometry optimization was performed in the gas-phase using a single complex from the 300 K crystal structure (this work). This geometry optimization was carried out under a C_{2v} point group symmetry constraint with the default convergence criteria employing the hybrid exchange-correlation functional B3LYP¹² along with the relativistic basis set Lanl2dz¹⁰⁴ with effective core potentials for Pt and 6-311G(d) basis set for Br, N and H atoms. A frequency calculation performed at the same level of theory on the calculated structure revealed no imaginary frequencies. The previous procedure was accomplished for every combination of Br isotopes (two ^{79}Br , one ^{79}Br and one ^{81}Br and two ^{81}Br) in order to obtain the isotope-dependent calculated Raman spectra.

Crystallographic details

A suitable crystal of *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] was selected and measured on a Bruker Venture Metaljet diffractometer. The crystal was kept at 300 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁵ the structure was solved with the SHELXS¹⁰⁶ structure solution program using Direct Methods and refined with the SHELXL¹⁰⁶ refinement package using Least Squares minimisation. Crystal Data for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (M = 300.06 g/mol): monoclinic, space group P2₁/c (no. 14), a = 5.4823(6) Å, b = 6.0170(7) Å, c = 8.0604(9) Å, β = 95.551(5)°, V = 264.64(5) Å³, Z = 2, T = 300 K, μ(GaK_α) = 40.481 mm⁻¹, D_{calc} = 3.766 g/cm³, 4145 reflections measured (14.12° ≤ 2θ ≤ 121.364°), 607 unique (R_{int} = 0.0275, R_{sigma} = 0.0161) which were used in all calculations. The final R₁ was 0.0299 (I > 2σ(I)) and wR₂ was 0.0788 (all data).

The same crystal was then kept at 120 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁵ the structure was solved with the SHELXT¹⁰⁷ structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL¹⁰⁶ refinement package using Least Squares minimisation. Crystal Data for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (M = 300.06 g/mol): monoclinic, space group P2₁/c (no. 14), a = 5.4565(4) Å, b = 6.0231(4) Å, c = 7.9486(5) Å, β = 95.121(3)°, V = 260.19(3) Å³, Z = 2, T = 120 K, μ(GaK_α) = 41.174 mm⁻¹, D_{calc} = 3.830 g/cm³, 4560 reflections measured (14.178° ≤ 2θ

$\leq 121.27^\circ$), 596 unique ($R_{\text{int}} = 0.0255$, $R_{\text{sigma}} = 0.0148$) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0275 ($I > 2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.0720 (all data).

A suitable crystal of *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] was selected and measured on a Bruker Venture Metaljet diffractometer. The crystal was kept at 300 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁵ the structure was solved with the SHELXT¹⁰⁷ structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXH¹⁰⁶ refinement package using CGLS minimisation. Crystal Data for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] ($M = 388.98$ g/mol): monoclinic, space group P2₁/c (no. 14), $a = 6.9679(3)$ Å, $b = 12.7108(5)$ Å, $c = 6.5366(3)$ Å, $\beta = 96.770(2)^\circ$, $V = 574.89(4)$ Å³, $Z = 4$, $T = 300$ K, $\mu(\text{GaK}\alpha) = 42.982$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 4.494$ g/cm³, 9664 reflections measured ($11.124^\circ \leq 2\theta \leq 114.02^\circ$), 1171 unique ($R_{\text{int}} = 0.0417$, $R_{\text{sigma}} = 0.0227$) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0383 ($I > 2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.0975 (all data).

The same crystal was then kept at 120 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁵ the structure was solved with the SHELXT¹⁰⁷ structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL¹⁰⁶ refinement package using Least Squares minimisation. Crystal Data for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] ($M = 388.98$ g/mol): monoclinic, space group P2₁/c (no. 14), $a = 6.9522(4)$ Å, $b = 12.6932(6)$ Å, $c = 6.4546(3)$ Å, $\beta = 96.1306(19)^\circ$, $V = 566.33(5)$ Å³, $Z = 4$, $T = 120$ K, $\mu(\text{GaK}\alpha) = 43.632$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 4.562$ g/cm³, 1158 reflections measured ($11.136^\circ \leq 2\theta \leq 114.076^\circ$), 1158 unique ($R_{\text{int}} = 0.0701$, $R_{\text{sigma}} = 0.0305$) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0423 ($I > 2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.1226 (all data).

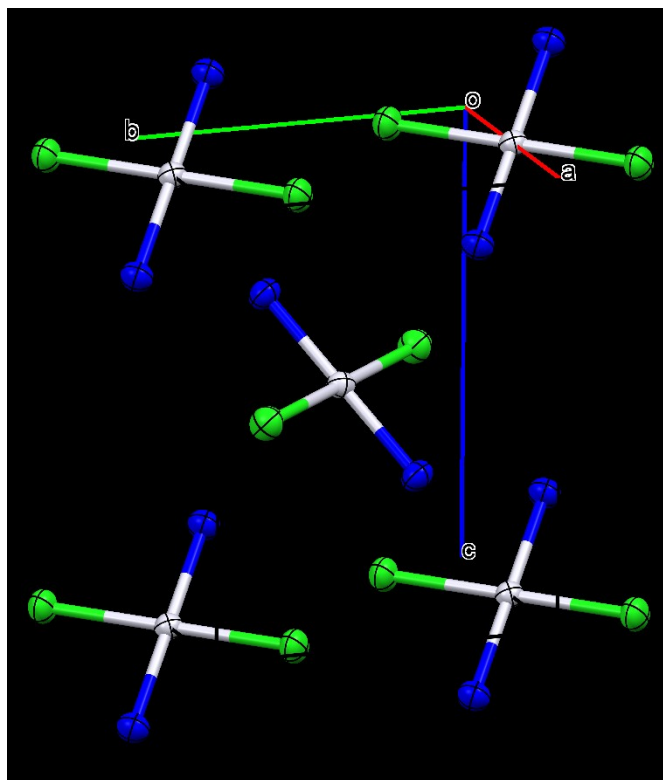


Figure 2.S1. Crystal packing for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K) with ellipsoids drawn at the 50 % probability level. Hydrogens are omitted for clarity. Color code: light grey (Pt), green (Cl) and blue (N).

Tableau 2.S1. Crystal data and structure refinement for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K).

Empirical formula	N ₂ H ₆ Cl ₂ Pt
Formula weight	300.06
Temperature/K	300
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	5.4823(6)
b/Å	6.0170(7)
c/Å	8.0604(9)
α/°	90
β/°	95.551(5)
γ/°	90
Volume/Å ³	264.64(5)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	3.766
μ/mm ⁻¹	40.481
F(000)	264.0
Crystal size/mm ³	0.04 × 0.03 × 0.02
Radiation	GaK _α (λ = 1.34139 Å)
2θ range for data collection/°	14.12 to 121.364
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 7, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	4145
Independent reflections	607 [R _{int} = 0.0275, R _{sigma} = 0.0161]
Data/restraints/parameters	607/0/38
Goodness-of-fit on F ²	1.322
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0299, wR ₂ = 0.0783
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0788
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.98/-1.05

Tableau 2.S2. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pt1	5000	5000	5000	23.1(3)
Cl1	2295(3)	2073(3)	4785.5(19)	34.0(4)
N1	7203(11)	3361(10)	6780(7)	31.5(11)

Tableau 2.S3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+\dots]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt1	22.0(3)	25.1(3)	22.0(3)	-0.59(9)	1.39(17)	0.17(9)
Cl1	31.0(7)	31.3(7)	38.7(8)	1.8(6)	-1.4(5)	-8.0(5)
N1	32(3)	31(3)	31(3)	4(2)	-3(2)	3(2)

Tableau 2.S4. Bond lengths for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K).

Atom	Atom	Length/\AA	Atom	Atom	Length/\AA
Pt1	Cl1	2.2982(14)	Pt1	N1 ^a	2.038(5)
Pt1	Cl1 ^a	2.2982(14)	Pt1	N1	2.038(5)

^a1-X,1-Y,1-Z

Tableau 2.S5. Bond angles for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl1	Pt1	Cl1 ^a	180.0	N1 ^a	Pt1	Cl1	89.07(18)
N1	Pt1	Cl1	90.93(18)	N1	Pt1	Cl1 ^a	89.07(18)
N1 ^a	Pt1	Cl1 ^a	90.93(18)	N1 ^a	Pt1	N1	180.0

^a1-X,1-Y,1-Z

Tableau 2.S6. Hydrogen bonds for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K).

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N1	H1A	Cl1 ^a	0.85(11)	2.73(10)	3.442(6)	143(8)
N1	H1B	Cl1 ^b	0.79(10)	3.04(9)	3.525(6)	122(7)
N1	H1C	Cl1 ^c	0.91(12)	2.64(12)	3.547(6)	175(8)

^a1+X,+Y,+Z; ^b1-X,-Y,1-Z; ^c1-X,1/2+Y,3/2-Z

Tableau 2.S7. Hydrogen atom coordinates (Å×10⁴) and isotropic displacement parameters (Å²×10³) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (300 K).

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	8700(200)	3430(160)	6700(120)	60(30)
H1B	6770(160)	2180(160)	7080(110)	50(20)
H1C	7240(160)	4300(200)	7680(120)	40(20)

Tableau 2.S8. Crystal data and structure refinement for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K).

Empirical formula	Cl ₂ H ₆ N ₂ Pt
Formula weight	300.06
Temperature/K	120
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	5.4565(4)
b/Å	6.0231(4)
c/Å	7.9486(5)
α/°	90
β/°	95.121(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	260.19(3)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	3.830
μ/mm ⁻¹	41.174
F(000)	264.0
Crystal size/mm ³	0.04 × 0.03 × 0.02
Radiation	GaK _α (λ = 1.34139 Å)
2θ range for data collection/°	14.178 to 121.27
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 7, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	4560
Independent reflections	596 [R _{int} = 0.0255, R _{sigma} = 0.0148]
Data/restraints/parameters	596/0/38
Goodness-of-fit on F ²	1.310
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0275, wR ₂ = 0.0717
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0720
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.35/-1.32

Tableau 2.S9. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pt1	5000	5000	5000	16.2(2)
Cl1	2324.6(18)	2037.1(17)	4776.6(13)	21.1(3)
N1	7240(8)	3377(6)	6788(5)	19.8(8)

Tableau 2.S10. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: - $2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+\dots]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt1	15.0(3)	16.6(3)	16.8(3)	-0.22(6)	0.33(16)	0.18(7)
Cl1	19.6(5)	19.1(5)	24.0(5)	1.2(4)	-1.3(4)	-3.1(4)
N1	19(2)	17.8(18)	22(2)	3.1(15)	-2.0(15)	1.7(14)

Tableau 2.S11. Bond lengths for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K).

Atom	Atom	Length/\AA	Atom	Atom	Length/\AA
Pt1	Cl1 ^a	2.3024(10)	Pt1	N1	2.039(4)
Pt1	Cl1	2.3024(10)	Pt1	N1 ^a	2.039(4)

^a1-X,1-Y,1-Z

Tableau 2.S12. Bond angles for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl1 ^a	Pt1	Cl1	180.0	N1	Pt1	Cl1 ^a	88.93(11)
N1 ^a	Pt1	Cl1 ^a	91.07(11)	N1 ^a	Pt1	Cl1	88.93(11)
N1	Pt1	Cl1	91.07(11)	N1	Pt1	N1 ^a	180.0

^a1-X,1-Y,1-Z

Tableau 2.S13. Hydrogen bonds for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K).

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N1	H1A	Cl1 ^a	0.82(6)	2.67(6)	3.420(4)	152(5)
N1	H1B	Cl1 ^b	0.88(7)	2.96(6)	3.506(4)	122(5)
N1	H1C	Cl1 ^c	0.90(7)	2.62(7)	3.501(4)	168(5)

^a1+X,+Y,+Z; ^b1-X,-Y,1-Z; ^c1-X,1/2+Y,3/2-Z

Tableau 2.S14. Hydrogen atom coordinates (Å×10⁴) and isotropic displacement parameters (Å²×10³) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] (120 K).

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	8700(120)	3280(90)	6630(70)	27(15)
H1B	6710(120)	2070(110)	7090(80)	34(16)
H1C	7380(110)	4130(120)	7770(80)	24(13)

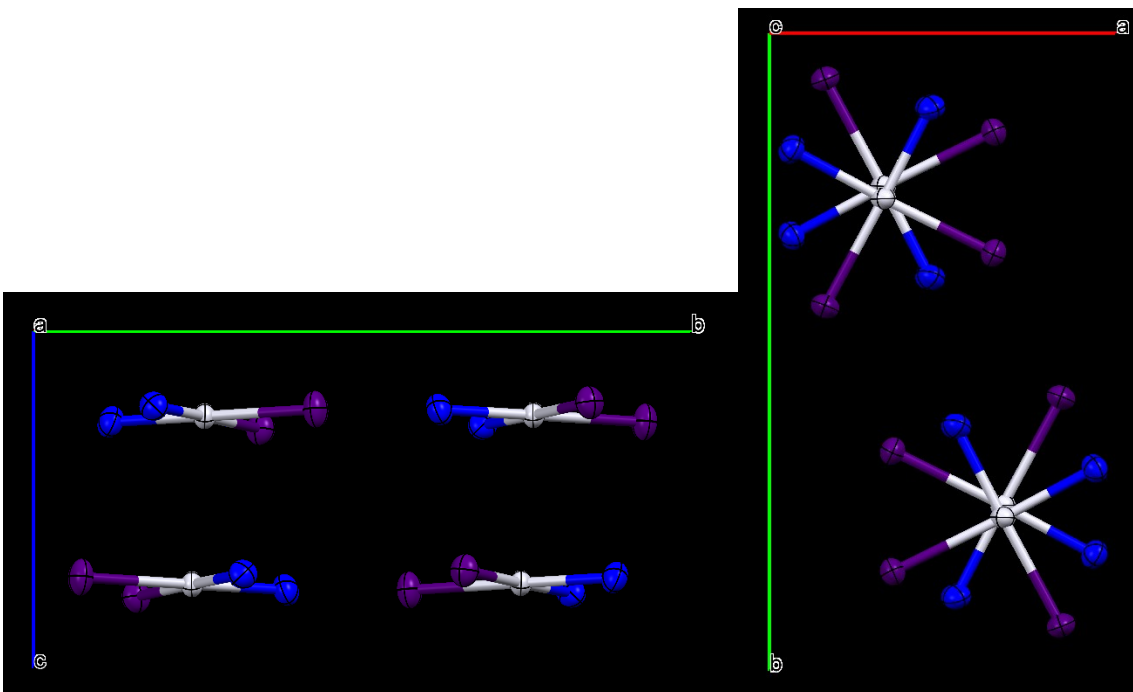


Figure 2.S2. Crystal packing along the orientation of the a crystallographic axis (left) and the c crystallographic axis (right) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K). Hydrogens were omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Color code: light grey (Pt), purple (Br) and blue (N).

Tableau 2.S15. Crystal data and structure refinement for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K).

Empirical formula	Br ₂ H ₆ N ₂ Pt
Formula weight	388.98
Temperature/K	300
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	6.9679(3)
b/Å	12.7108(5)
c/Å	6.5366(3)
α/°	90
β/°	96.770(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	574.89(4)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	4.494
μ/mm ⁻¹	42.982
F(000)	672.0
Crystal size/mm ³	0.08 × 0.02 × 0.01
Radiation	GaK _α (λ = 1.34139 Å)
2θ range for data collection/°	11.124 to 114.02
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -8 ≤ l ≤ 8
Reflections collected	9664
Independent reflections	1171 [R _{int} = 0.0417, R _{sigma} = 0.0227]
Data/restraints/parameters	1171/0/49
Goodness-of-fit on F ²	1.207
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0383, wR ₂ = 0.0970
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0390, wR ₂ = 0.0975
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.40/-1.39

Tableau 2.S16. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pt1	3279.8(6)	2595.9(3)	2518.4(7)	23.84(19)
Br1	1598.7(16)	4285.3(10)	2309(2)	37.8(3)
Br2	6455.7(15)	3447.1(9)	2892(2)	33.6(3)
N1	636(13)	1825(7)	2219(15)	32(2)
N2	4628(14)	1167(7)	2684(16)	35(2)

Tableau 2.S17. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -
 $2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt1	26.7(3)	19.0(2)	25.7(3)	-0.12(15)	2.4(2)	-0.27(14)
Br1	34.1(6)	24.9(6)	54.1(8)	2.4(5)	4.0(5)	4.3(4)
Br2	26.7(5)	31.9(6)	41.9(7)	-1.5(5)	3.1(5)	-2.9(4)
N1	29(4)	33(5)	33(5)	0(4)	0(4)	-4(4)
N2	37(5)	27(4)	39(6)	-5(4)	0(4)	-2(4)

Tableau 2.S18. Bond lengths for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K).

Atom	Atom	Length/\AA	Atom	Atom	Length/\AA
Pt1	Br1	2.4422(12)	Pt1	N1	2.075(9)
Pt1	Br2	2.4495(11)	Pt1	N2	2.042(9)

Tableau 2.S19. Bond angles for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Br1	Pt1	Br2	92.23(4)	N2	Pt1	Br1	178.7(3)
N1	Pt1	Br1	89.7(3)	N2	Pt1	Br2	89.0(3)
N1	Pt1	Br2	178.0(3)	N2	Pt1	N1	89.0(4)

Tableau 2.S20. Hydrogen bonds for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K).

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N1	H1A	Br2 ^a	0.89	2.77	3.637(9)	166.6
N1	H1B	Br1 ^b	0.89	3.08	3.613(9)	120.8
N1	H1B	Br1 ^c	0.89	2.78	3.604(10)	153.8
N1	H1C	Br1 ^d	0.89	2.81	3.640(10)	155.4
N2	H2A	Br2 ^d	0.89	2.85	3.552(10)	136.5
N2	H2B	Br2 ^e	0.89	2.84	3.549(9)	137.2
N2	H2C	Br2 ^c	0.89	2.72	3.525(10)	150.6

^a-1+X,+Y,+Z; ^b-X,-1/2+Y,1/2-Z; ^c+X,1/2-Y,1/2+Z; ^d+X,1/2-Y,-1/2+Z; ^e1-X,-1/2+Y,1/2-Z

Tableau 2.S21. Hydrogen atom coordinates (Å×10⁴) and isotropic displacement parameters (Å²×10³) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (300 K).

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	-312	2295	2217	39
H1B	595	1384	3270	39
H1C	490	1466	1042	39
H2A	5673	1197	2023	41
H2B	3823	680	2103	41
H2C	4976	1001	3998	41

Tableau 2.S22. Crystal data and structure refinement for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K).

Empirical formula	Br ₂ H ₆ N ₂ Pt
Formula weight	388.98
Temperature/K	120
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	6.9522(4)
b/Å	12.6932(6)
c/Å	6.4546(3)
α/°	90
β/°	96.1306(19)
γ/°	90
Volume/Å ³	566.33(5)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	4.562
μ/mm ⁻¹	43.632
F(000)	672.0
Crystal size/mm ³	0.08 × 0.02 × 0.01
Radiation	GaK _α (λ = 1.34139 Å)
2θ range for data collection/°	11.136 to 114.076
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 8
Reflections collected	1158
Independent reflections	1158 [R _{int} = 0.0701, R _{sigma} = 0.0305]
Data/restraints/parameters	1158/0/50
Goodness-of-fit on F ²	1.229
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0423, wR ₂ = 0.1220

Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0431$, $wR_2 = 0.1226$
Largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	2.32/-1.40

Tableau 2.S23. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K). U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pt1	3300.1(7)	2591.0(3)	2509.9(8)	30.8(3)
Br1	1619.5(16)	4286.5(9)	2334(2)	37.8(4)
Br2	6485.9(16)	3444.5(9)	2844(2)	35.0(3)
N1	668(12)	1824(7)	2238(16)	33(2)
N2	4661(13)	1167(6)	2625(15)	34(2)

Tableau 2.S24. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: - $2\pi^2[h^2a^*U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt1	38.7(4)	15.5(3)	37.7(4)	-0.11(15)	2.0(2)	-0.04(14)
Br1	43.1(7)	18.2(6)	51.6(8)	0.8(5)	2.7(6)	1.9(4)
Br2	39.7(6)	21.8(6)	43.1(7)	-0.7(4)	3.0(5)	-1.4(4)
N1	30(4)	25(4)	42(5)	3(4)	-3(4)	1(3)
N2	43(5)	15(4)	43(6)	-5(4)	3(4)	-2(3)

Tableau 2.S25. Bond lengths for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Pt1	Pt1 ^a	3.23557(16)	Pt1	Br2	2.4544(12)
Pt1	Pt1 ^b	3.23554(16)	Pt1	N1	2.064(8)
Pt1	Br1	2.4457(12)	Pt1	N2	2.038(8)

^a+X,1/2-Y,1/2+Z; ^b+X,1/2-Y,-1/2+Z

Tableau 2.S26. Bond angles for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Pt1 ^a	Pt1	Pt1 ^b	171.81(3)	N1	Pt1	Br1	89.8(2)
Br1	Pt1	Pt1 ^b	93.34(4)	N1	Pt1	Br2	178.0(2)
Br1	Pt1	Pt1 ^a	93.86(4)	N2	Pt1	Pt1 ^a	85.6(3)
Br1	Pt1	Br2	92.16(4)	N2	Pt1	Pt1 ^b	87.1(3)
Br2	Pt1	Pt1 ^b	92.30(3)	N2	Pt1	Br1	179.0(3)
Br2	Pt1	Pt1 ^a	91.32(3)	N2	Pt1	Br2	88.7(3)
N1	Pt1	Pt1 ^b	87.5(3)	N2	Pt1	N1	89.4(3)
N1	Pt1	Pt1 ^a	88.6(3)				

^a+X,1/2-Y,-1/2+Z; ^b+X,1/2-Y,1/2+Z

Tableau 2.S27. Hydrogen bonds for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K).

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N1	H1A	Br2 ^a	0.91	2.74	3.617(9)	162.7
N1	H1B	Br1 ^b	0.91	2.72	3.574(10)	156.0
N1	H1B	Br1 ^c	0.91	3.12	3.615(9)	116.5
N1	H1C	Br1 ^d	0.91	2.75	3.591(10)	154.7
N2	H2A	Br2 ^b	0.91	2.68	3.505(10)	150.7
N2	H2B	Br2 ^d	0.91	2.63	3.495(10)	157.9
N2	H2C	Br2 ^e	0.91	2.81	3.553(8)	139.2

^a-1+X,+Y,+Z; ^b+X,1/2-Y,1/2+Z; ^c-X,-1/2+Y,1/2-Z; ^d+X,1/2-Y,-1/2+Z; ^e1-X,-1/2+Y,1/2-Z

Tableau 2.S28. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (120 K).

Atom	x	y	z	U(eq)
H1A	-304	2307	2130	39
H1B	583	1416	3385	39
H1C	565	1410	1080	39
H2A	5515	1132	3795	40
H2B	5308	1090	1481	40
H2C	3770	644	2652	40

Tableau 2.S29. Published calculated frequencies from electronic structure calculations for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂]. ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes.

No.	Year	$\nu_{\text{Pt-Cl}} (\text{cm}^{-1})$			$\nu_{\text{Pt-N}} (\text{cm}^{-1})$			Method	Reference
		ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$	ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$		
1	1995	342	332	10	506	483	23	Solid state, plane waves, BP86/Troullier-Martins pseudopotentials, C_{2v} point group symmetry	88
2	1995	340	330	10	489	476	13	Solid state, plane waves, BP86/Troullier-Martins pseudopotentials, C_s point group symmetry	88
3	1999	348	336	12	435	419	16	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), HF/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-31G*	75
4	1999	348	336	12	432	418	14	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), HF/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-311G*	75
5	1999	344	333	11	451	439	12	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), HF/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/D95	75
6	1999	358	350	8	480	475	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP2/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/D95	75
7	1999	369	361	8	474	466	8	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP2/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-31G*	75

8	1999	369	360	9	469	464	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP2/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-311G*	75
9	1999	362	353	9	462	452	10	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP3/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-31G*	75
10	1999	362	352	10	458	450	8	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP3/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-311G*	75
11	1999	362	353	9	462	453	9	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP4/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-31G*	75
12	1999	362	354	8	457	450	7	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP4/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-311G*	75
13	1999	368	357	11	511	505	6	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), MP2/(ECP by Stevens, Basch, and Krauss) Pt/6-311++G(2d, 2pd)	75
14	2000	336	336	0	463	455	8	Gas-phase (T = 0 K), MD simulation	84
15	2000	324	324	0	454	452	2	Gas-phase (T = 0 K), MD simulation	84
16	2000	310, no indication if v _s or v _a		--	470-475, no indication if v _s or v _a		--	Gas-phase (T = rt), MD simulation	84
17	2000	310, no indication if v _s or v _a		--	460, no indication if v _s or v _a		--	Aqueous solution (T = rt), MD simulation	84
18	2000	342	330	12	452	439	13	Gas-phase, DFT (Gamess or Gaussian94, unclear), HF/SBK/SBK, C _s point group	87
19	2000	350	337	13	468	460	8	Gas-phase, DFT (Gamess or Gaussian94, unclear), B3P86/Lanl2dz (Pt)/6-31G* (other atoms), C _s point group	87
20	2000	354	342	12	464	457	7	Gas-phase, DFT (Gamess or Gaussian94, unclear), MP2/Lanl2dz (Pt)/6-31G* (other atoms), C _s point group	87
21	2000	--	--	--	499	491	8	Gas-phase, DFT (Gamess or Gaussian94, unclear), MP2/Lanl2dz(f), $\alpha = 0.78$ (Pt)/6-31G* (other atoms), C _s point group	87

22	2000	364	350	14	512	503	9	Gas-phase, DFT (Gamess or Gaussian94, unclear), LSDA/Lan12dz (Pt)/6-31G* (other atoms), C _s point group	87
23	2001	354	348	6	493	489	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), MP2/SDD	74
24	2001	347	340	7	470	466	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), MP2/Lan12dz	74
25	2001	349	339	10	496	490	6	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1PW/SDD	74
26	2001	344	334	10	495	490	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1PW/Lan12dz	74
27	2001	344	335	9	485	479	6	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1PW/Lan12dz augmented with polarization functions on N atoms	74
28	2001	349	335	14	474	467	7	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1PW/Lan12dz augmented with polarization functions on N, Cl, Pt atoms	74
29	2001	334	325	9	462	451	11	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), HF/Lan12dz	74
30	2001	330	320	10	476	472	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPWPW/Lan12dz	74
31	2001	332	322	10	481	477	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), PWPW/Lan12dz	74
32	2001	331	321	10	476	474	2	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), G96PW/Lan12dz	74
33	2001	318	308	10	452	448	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), G96LYP/Lan12dz	74
34	2001	330	321	9	468	463	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), B3LYP/Lan12dz	74
35	2001	339	330	9	487	483	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), B3PW/Lan12dz	74
36	2001	332	323	9	470	465	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1LYP/Lan12dz	74
37	2001	342	329	13	455	441	14	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), HF/CEP-121G	74
38	2001	338	327	11	463	451	12	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), HF/SDD	74
39	2001	335	326	9	451	439	12	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), HF/Lan12dz augmented with polarization functions on N atoms	74

40	2001	339	325	14	449	438	11	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), HF/Lanl2dz augmented with polarization functions on Cl atoms	74
41	2001	339	326	13	440	427	13	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), HF/Lanl2dz augmented with polarization functions on N, Cl, Pt atoms	74
42	2002	344	331	13	--	--	--	Gas-phase, DFT (ADF2000.02), Unclear for the frequency calculations	83
43	2003	331	321	10	468	463	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), B3LYP/Lanl2dz	82
44	2003	335	325	10	430	422	8	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), B3LYP/Lanl2dz (Pt)/6-31++G(d,p) (other atoms)	82
45	2004	340		--	475		--	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1PW/Lanl2dz (Pt)/D95V(d,p) (other atoms)	86
46	2005	344	334	10	495	490	5	Gas-phase, DFT (Gaussian 98), mPW1PW/Lanl2dz	63
47	2007	323	312	11	515	502	13	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), HF/Lanl2dz (Pt)/6-311G(d) (other atoms)	77
48	2007	331	320	11	523	514	9	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), B3LYP/Lanl2dz (Pt)/6-31G(d) (other atoms)	77
49	2007	332	321	11	524	516	8	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), mPW1PW/Lanl2dz (Pt)/6-31G(d) (other atoms)	77
50	2007	328	321	7	519	515	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), MP2/Lanl2dz (Pt)/6-31G(d) (other atoms)	77
51	2008	327	315	12	521	508	13	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), HF/Lanl2dz (Pt)/Lanl2mb (N, Cl)/3-21G (H)	78
52	2008	328	316	12	522	514	8	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), B3LYP/Lanl2dz (Pt)/Lanl2mb (N, Cl)/3-21G (H)	78
53	2008	329	317	12	525	516	9	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), mPW1PW/Lanl2dz (Pt)/Lanl2mb (N, Cl)/3-21G (H)	78
54	2011	343	337	6	488	487	1	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), mPW1PW/Lanl2dz	81
55	2011	345	339	6	491	490	1	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/Lanl2dz	81

56	2011	313	306	7	454	453	1	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), HCTH/Lan12dz	81
57	2011	330	324	6	471	469	2	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE/PBE/Lan12dz	81
58	2011	356	350	6	530	526	4	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), LSDA/Lan12dz	81
59	2011	349	343	6	493	492	1	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/SDD	81
60	2011	332	323	9	513	506	7	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/Lan12mb	81
61	2011	358	350	8	521	515	6	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/CEP-4G	81
62	2011	353	344	9	485	482	3	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/CEP-31G	81
63	2011	353	344	9	486	483	3	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/CEP-121G	81
64	2011	325	314	11	555	536	19	Solid state, periodic DFT (DMOL)	68
65	2011	349	338	11	472	465	7	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), mPW1PW/Lan12dz/ 6-31G* (N, H, Cl)	68
66	2012	338	327	11	510	506	4	Gas-phase, DFT (Firefly/GAMESS), PW91/LANL08 (Pt)/ 3-21G (other atoms)	79
67	2012	343	330	13	503	499	4	Gas-phase, DFT (Firefly/GAMESS), PW91/LANL08 (Pt)/ 3-21G* (other atoms)	79
68	2014	345	333	12	479	442	37	Gas-phase, Plane wave (CPMD), Unclear/Troullier–Martins pseudopotentials	73
69	2014	345	334	11	480	450	30	Gas-phase, Plane Wave (CPMD), BP86/Troullier–Martins pseudopotentials	73
70	2014	328	318	10	472	469	3	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), BP86/Lan12dz	73
71	2014	309	304	5	542	512	30	Solid state, Plane Wave (CPMD), BP86/Troullier–Martins pseudopotentials	73
72	2014	348	319	29	550	538	12	Aqueous solution, Plane wave (CPMD/Gromos interface), BP86/Troullier–Martins pseudopotentials	73
73	2014	329	318	11	428	421	7	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), M06-L/SDD (Pt,Cl)/	76

								D95V(d,p) (N,H)	
74	2014	346	334	12	471	460	11	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), M06/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
75	2014	333	322	11	437	424	13	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), M06-2X/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
76	2014	335	325	10	459	450	9	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), B3LYP/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
77	2014	342	334	8	469	461	8	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), B2PLYP/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
78	2014	346	336	10	484	473	11	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), xB97XD/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
79	2014	363	353	10	503	492	11	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), LC-wPBE/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
80	2014	350	341	9	488	478	10	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), PBE0/SDD (Pt,Cl)/D95V(d,p) (N,H)	76
81	2014	350	340	10	484	473	11	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), CAM-B3LYP/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
82	2014	343	331	12	488	479	9	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), CAM-B3LYP/Lan12tz(f) (Pt)/ Lan12dz (Cl)/D95V(d,p) (N,H)	76
83	2014	349	339	10	485	475	10	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), mPW1PW/SDD (Pt,Cl)/ D95V(d,p) (N,H)	76
84	2014	342	330	12	490	482	8	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), mPW1PW/Lan12tz(f) (Pt)/Lan12dz (Cl)/D95V(d,p) (N,H)	76
85	2014	343	331	12	493	485	8	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), PBE0/Lan12tz(f) (Pt)/Lan12dz (Cl)/D95V(d,p) (N,H)	76
86	2014	341	329	12	480	471	9	Gas-phase, DFT(Gaussian 09), PBE0/Lan12tz(f) (Pt)/Lan12dz (Cl)/D95V(d,p) (N,H) (Anharmonic frequencies)	76
87	2015	353	342	11	454	444	10	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), LC-wPBE/SDD (Pt)/ 6-311++g** (N, H, Cl)	80

88	2017	345	335	10	436	432	4	Gas-phase, DFT (Gaussian09), CCSD/Lan12dzp	85
89	2017	346	335	11	470	463	7	Gas-phase, DFT (Gaussian09), mPW1PW/Lan12dzp	85
90	2017	358	348	10	469	457	12	Gas-phase, DFT (ADF2013), mPW1PW/ZORA/TZ2P	85
91	2017	334	323	11	443	436	7	Gas-phase, DFT (Gaussian09), BLYP/Lan12dzp	85
92	2017	397	385	12	538	529	9	Gas-phase, DFT (ADF2013), BLYP/ZORA/TZ2P	85

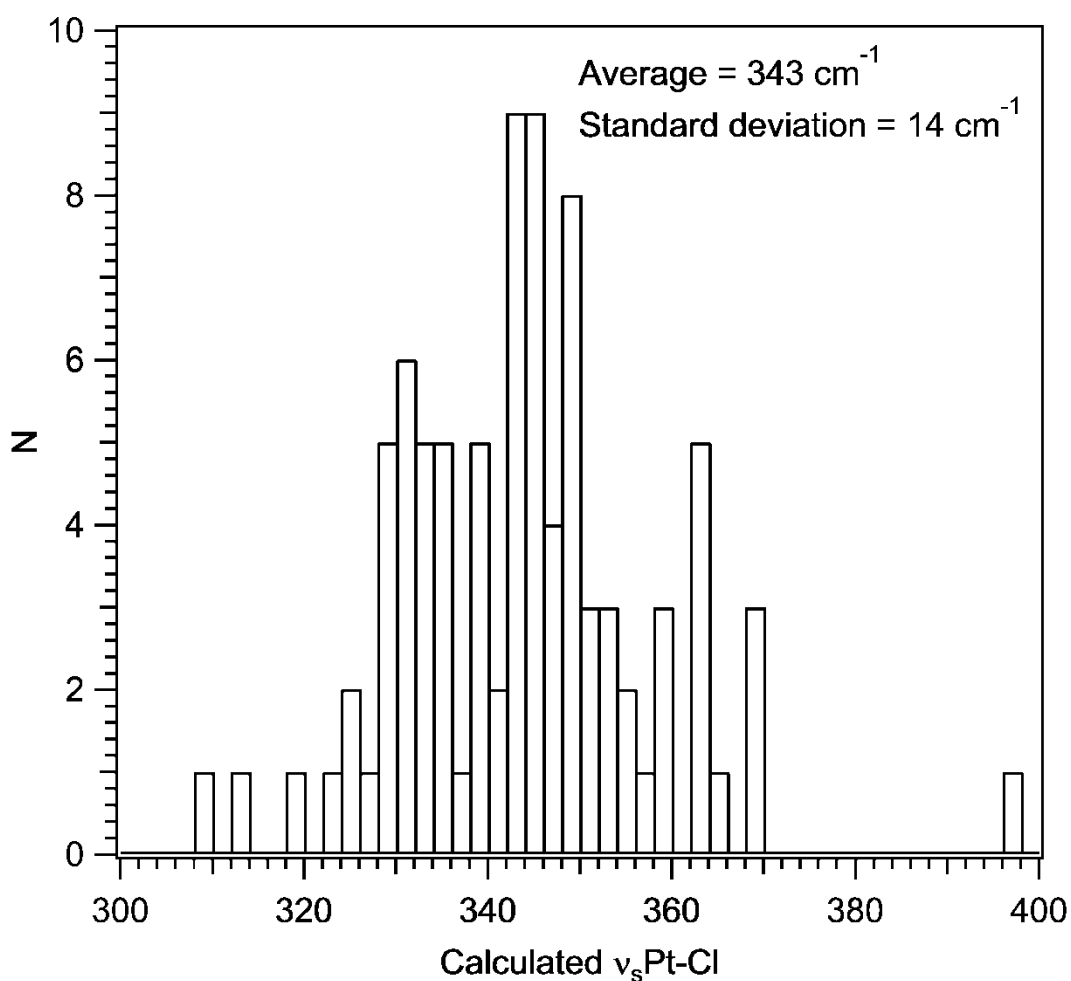


Figure 2.S3. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the distribution of calculated symmetrical Pt-Cl stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29. Calculations from this work are not included.

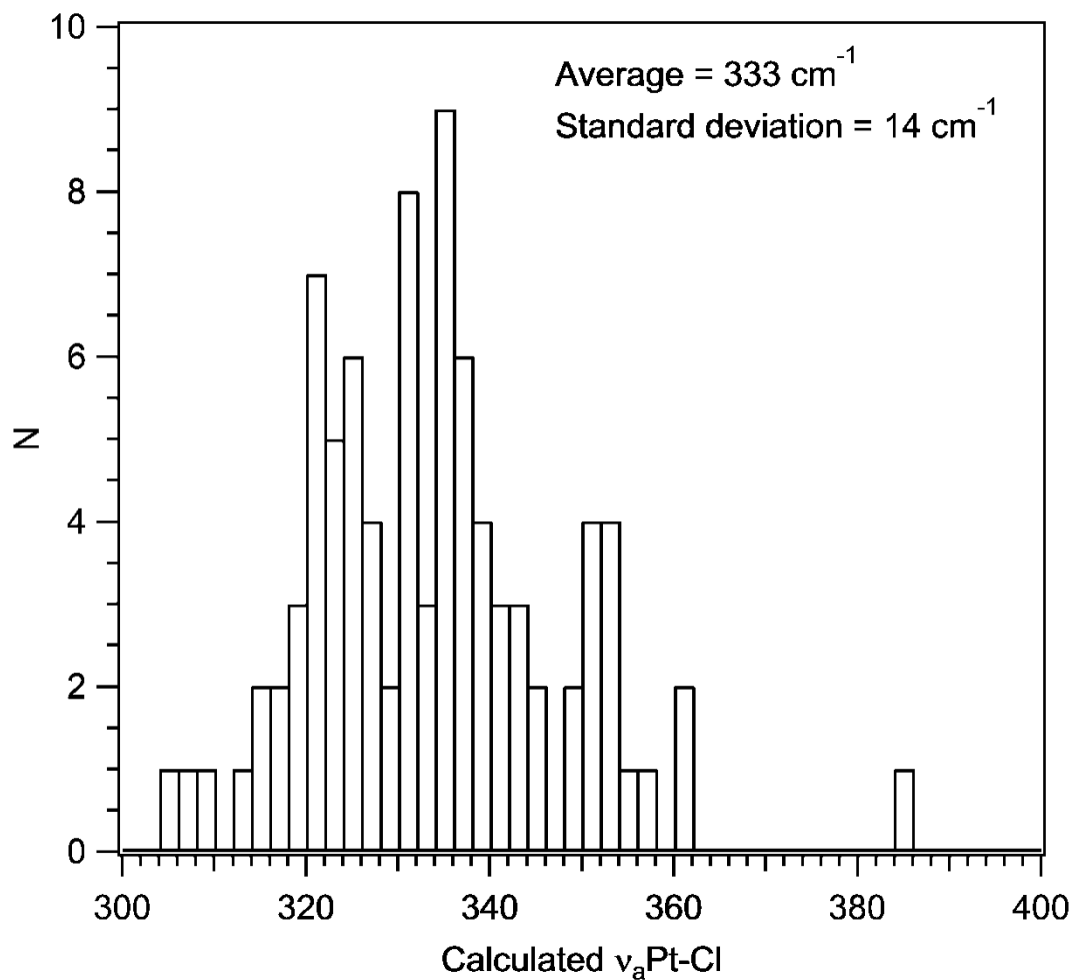


Figure 2.S4. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the distribution of calculated antisymmetrical Pt-Cl stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29. Calculations from this work are not included.

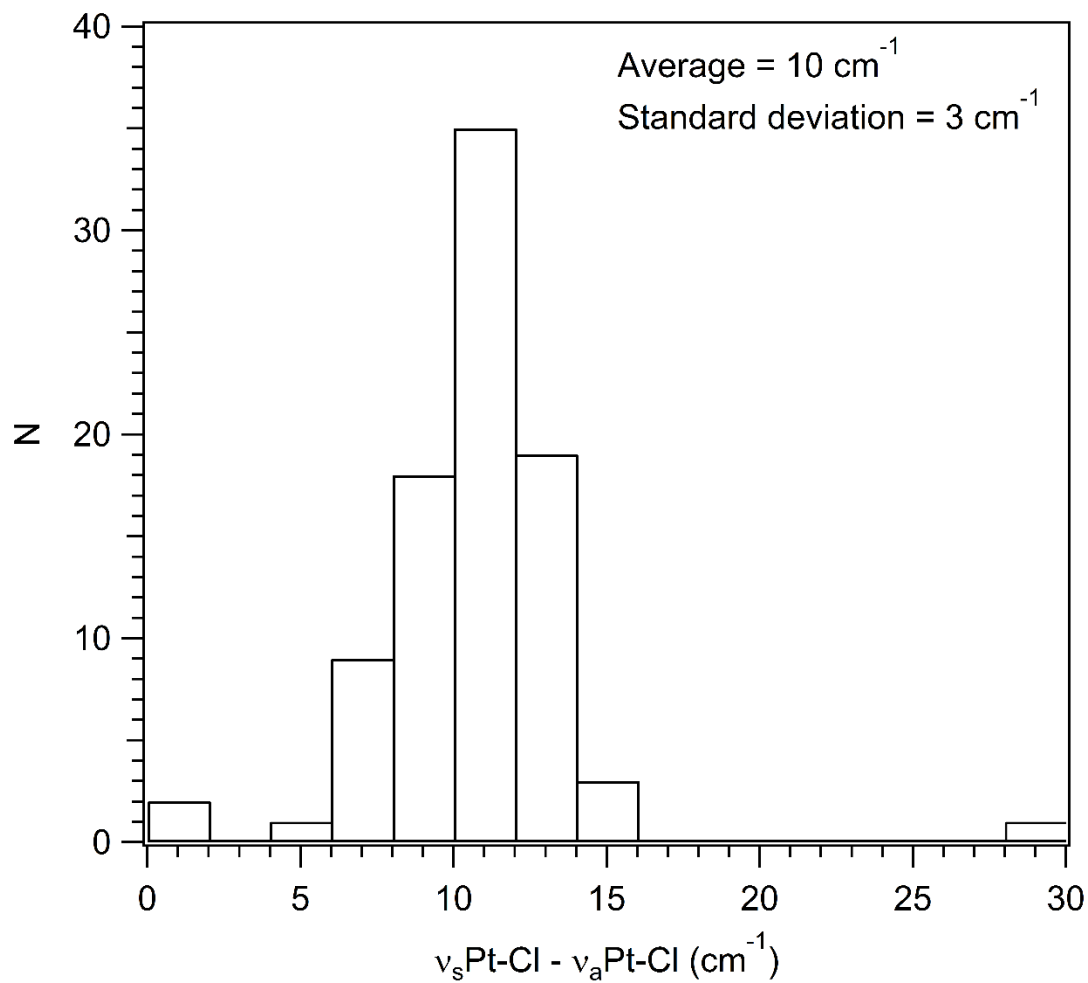


Figure 2.S5. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the difference between the calculated symmetrical and antisymmetrical Pt-Cl stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29., Figure 2.S3. and Figure 2.S4.. Calculations from this work are not included.

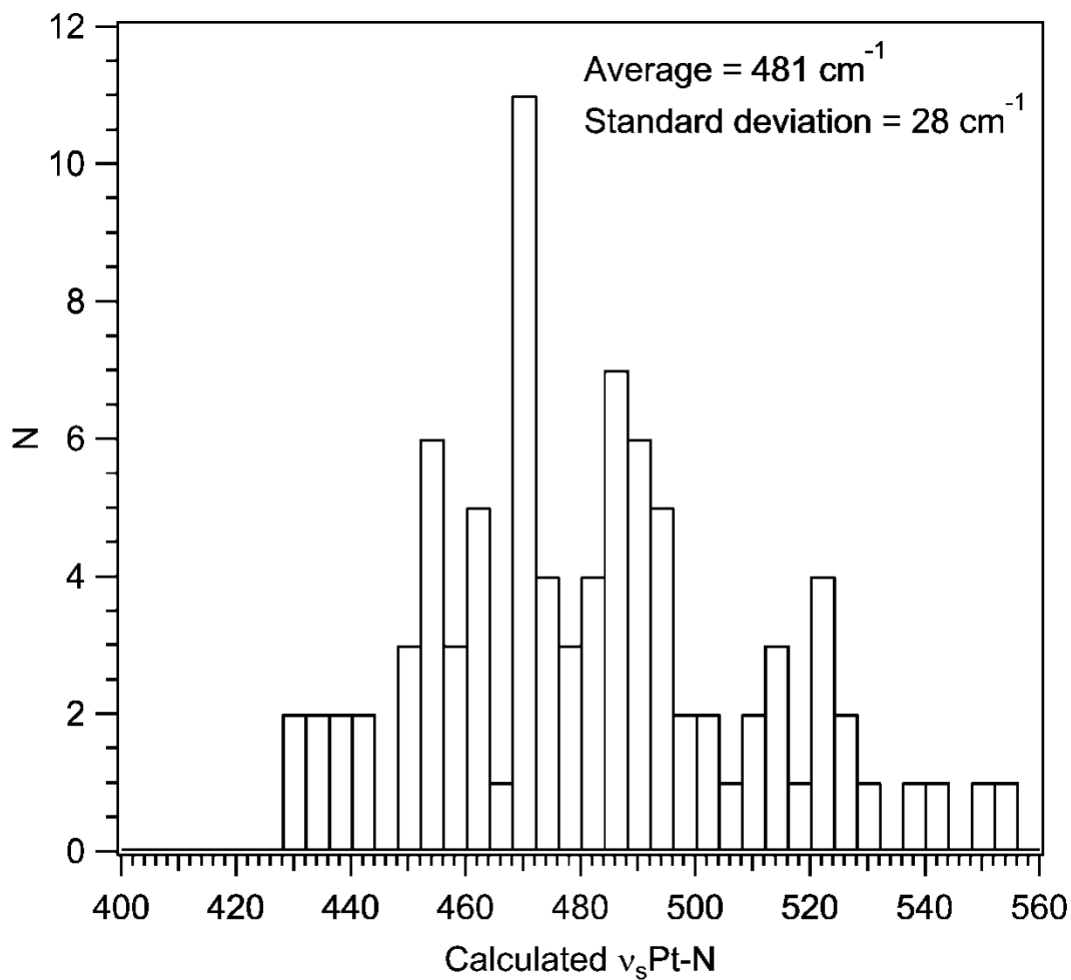


Figure 2.S6. Histogram (bin width = 4 cm⁻¹) of the distribution of calculated symmetrical Pt-N stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29.. Calculations from this work are not included.

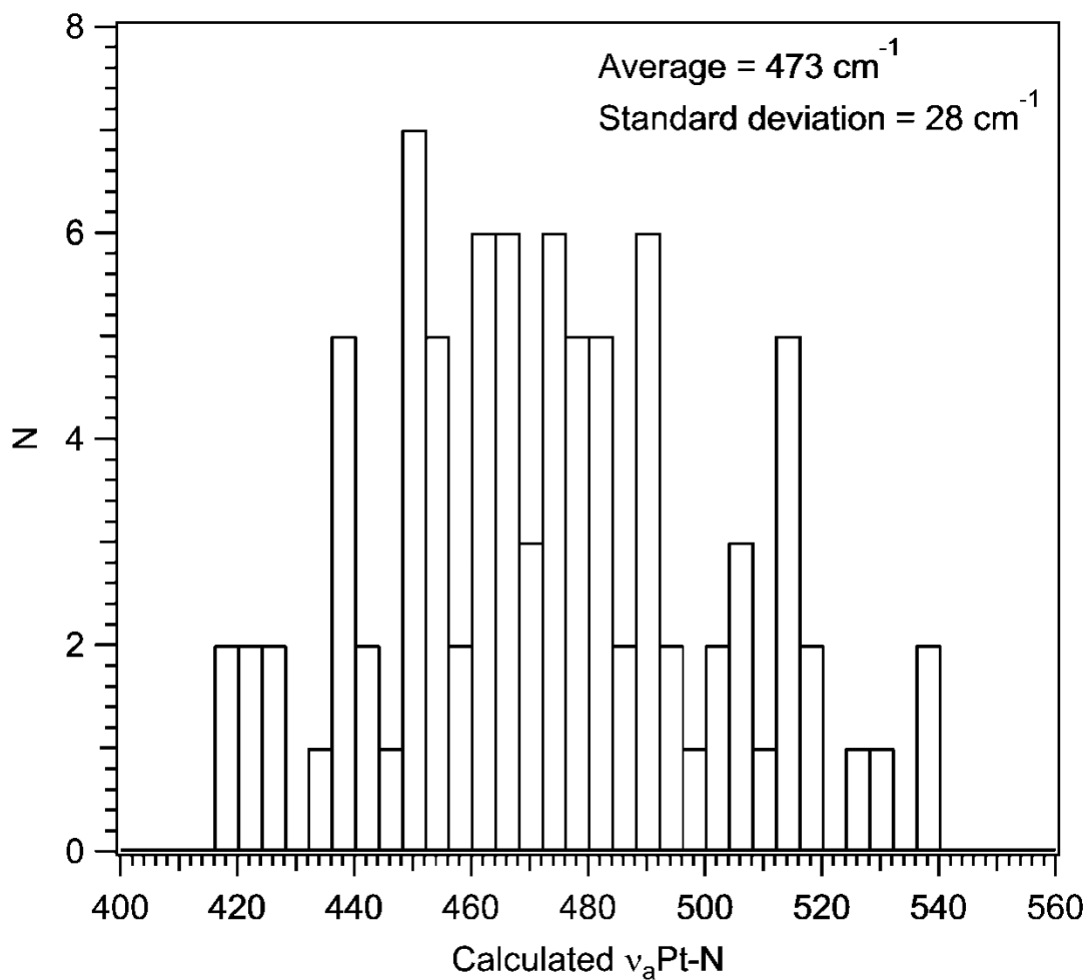


Figure 2.S7. Histogram (bin width = 4 cm⁻¹) of the distribution of calculated antisymmetrical Pt-N stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29.. Calculations from this work are not included.

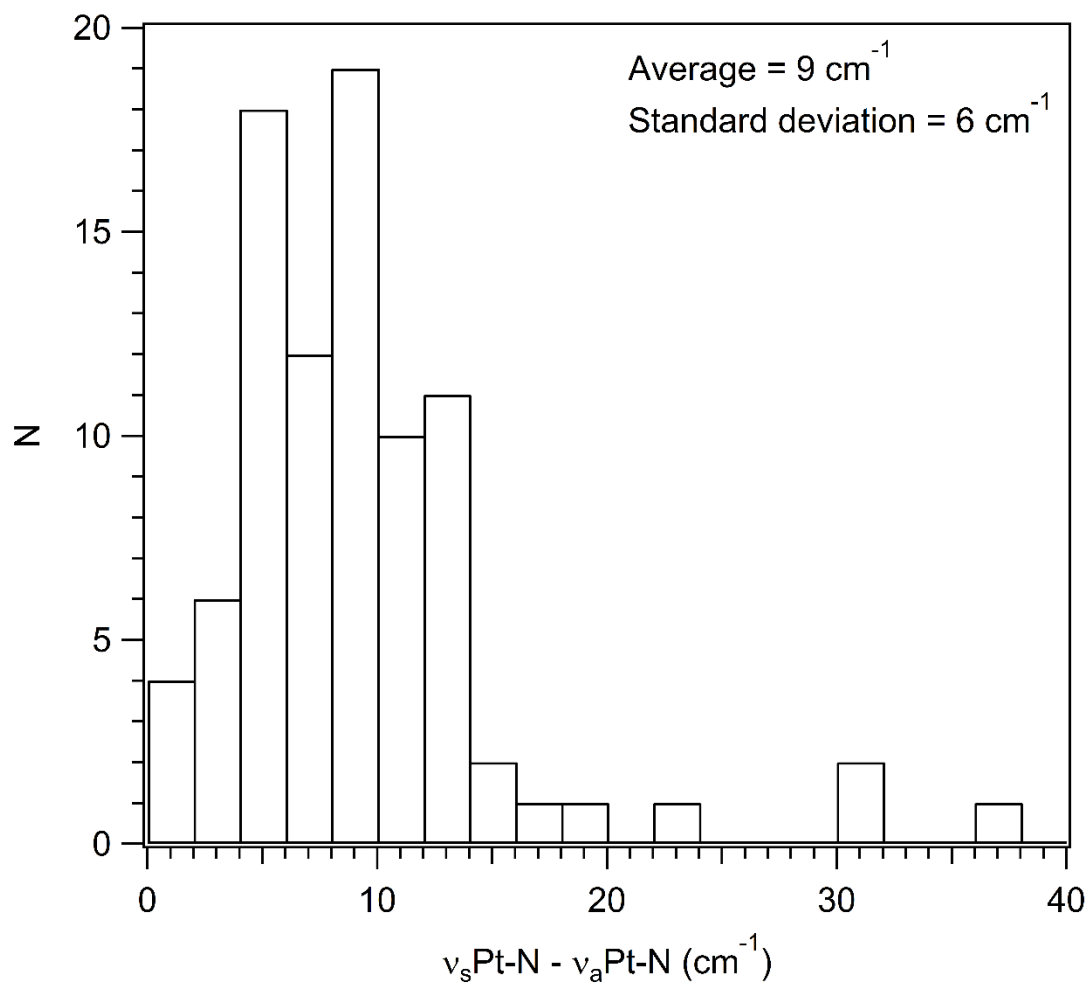


Figure 2.S8. Histogram (bin width = 2 cm⁻¹) of the difference between the calculated symmetrical and antisymmetrical Pt-N stretching frequencies for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] in Tableau 2.S29., Figure 2.S6. and Figure 2.S7.. Calculations from this work are not included.

Tableau 2.S30. Published calculated frequencies from electronic structure calculations for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂]. ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes.

No.	Year	$\nu_{\text{Pt-Cl}} (\text{cm}^{-1})$			$\nu_{\text{Pt-N}} (\text{cm}^{-1})$			Method	Reference
		ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$	ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$		
1	1995	319	332	-13	541	496	45	Solid state, plane waves, BP86/Troullier-Martins pseudopotentials, C _{2v} point group symmetry	88
2	1995	318	330	-12	540	497	43	Solid state, plane waves, BP86/Troullier-Martins pseudopotentials, C _{2h} point group symmetry	88
3	2002	317	330	-13	--	--	--	Gas-phase, DFT (ADF2000.02), Unclear for the frequency calculations	83
4	2002	not given	333	--	not given	504	--	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), HF/Lan12dz	108
5	2009	316, no indication if ν_s or ν_a	--	--	504, no indication if ν_s or ν_a	--	--	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), B3LYP/Lan12dz (Pt)/6-311+G(d, p) (N, H, Cl)	109
6	2011	317	320	-3	530	510	20	Solid state, periodic DFT (DMOL)	68
7	2011	319	337	-18	535	498	37	Gas-phase, DFT (Gaussian 03), mPW1PW/Lan12dz (Pt)/6-31G* (N, H, Cl)	68
8	2015	323	310	13	507	468	39	Gas-phase, DFT (Gaussian 09), PBE1PBE/SDD (Pt)/6-311++g** (N, H, Cl)	80

Tableau 2.S31. Published calculated frequencies from electronic structure calculations for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] and *trans*-[PtBr₂(NH₃)₂]. ν_s and ν_a designate symmetric and antisymmetric stretching modes.

<i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]								
Year	$\nu_{\text{Pt-Br}} (\text{cm}^{-1})$			$\nu_{\text{Pt-N}} (\text{cm}^{-1})$			Method	Reference
	ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$	ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$		
2002	not given	224	--	434	448	-14	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), HF/Lan12dz	108
<i>trans</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]								
Year	$\nu_{\text{Pt-Br}} (\text{cm}^{-1})$			$\nu_{\text{Pt-N}} (\text{cm}^{-1})$			Method	Reference
	ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$	ν_s	ν_a	$\nu_s-\nu_a$		
2002	not given	225	--	not given	502	--	Gas-phase, DFT (Gaussian 94), HF/Lan12dz	108

Tableau 2.S32. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *cis*-[Pt³⁵Cl₂(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.19177200	0.00000000
N	-1.59229300	1.58169400	0.00000000
H	-1.62874900	2.17236500	-0.82589900
H	-2.42272300	0.98590200	0.00000100
N	1.59229400	1.58169300	0.00000000
H	2.42272300	0.98590000	-0.00000200
H	1.62874800	2.17236700	-0.82589700
H	1.62875000	2.17236300	0.82590000
H	-1.62874800	2.17236600	0.82589800
Cl(Iso=35)	-1.73130800	-1.40480000	0.00000000
Cl(Iso=35)	1.73130700	-1.40480000	0.00000000

Tableau 2.S33. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *cis*-[Pt³⁵Cl³⁷Cl(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.19177200	0.00000000
N	-1.59229300	1.58169400	0.00000000
H	-1.62874900	2.17236500	-0.82589900
H	-2.42272300	0.98590200	0.00000100
N	1.59229400	1.58169300	0.00000000
H	2.42272300	0.98590000	-0.00000200
H	1.62874800	2.17236700	-0.82589700
H	1.62875000	2.17236300	0.82590000
H	-1.62874800	2.17236600	0.82589800
Cl(Iso=37)	-1.73130800	-1.40480000	0.00000000
Cl(Iso=35)	1.73130700	-1.40480000	0.00000000

Tableau 2.S34. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *cis*-[Pt³⁷Cl₂(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.19177200	0.00000000
N	-1.59229300	1.58169400	0.00000000
H	-1.62874900	2.17236500	-0.82589900
H	-2.42272300	0.98590200	0.00000100
N	1.59229400	1.58169300	0.00000000
H	2.42272300	0.98590000	-0.00000200
H	1.62874800	2.17236700	-0.82589700
H	1.62875000	2.17236300	0.82590000
H	-1.62874800	2.17236600	0.82589800
Cl(Iso=37)	-1.73130800	-1.40480000	0.00000000
Cl(Iso=37)	1.73130700	-1.40480000	0.00000000

Tableau 2.S35. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *trans*-[Pt³⁵Cl₂(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Cl(Iso=35)	2.38531700	0.00429900	0.00000000
Cl(Iso=35)	-2.38531700	-0.00429900	0.00000000
N	0.00879700	-2.06892600	0.00000000
N	-0.00879700	2.06892600	0.00000000
H	-0.47094600	-2.42684900	0.82174600
H	0.47094200	2.42684900	-0.82174800
H	0.96961900	-2.40586000	0.00000100
H	-0.96961900	2.40586000	0.00000400
H	-0.47094400	-2.42684900	-0.82174700
H	0.47094900	2.42684900	0.82174400

Tableau 2.S36. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *trans*-[Pt³⁵Cl³⁷Cl(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Cl(Iso=37)	2.38531700	0.00429900	0.00000000
Cl(Iso=35)	-2.38531700	-0.00429900	0.00000000
N	0.00879700	-2.06892600	0.00000000
N	-0.00879700	2.06892600	0.00000000
H	-0.47094600	-2.42684900	0.82174600
H	0.47094200	2.42684900	-0.82174800
H	0.96961900	-2.40586000	0.00000100
H	-0.96961900	2.40586000	0.00000400
H	-0.47094400	-2.42684900	-0.82174700
H	0.47094900	2.42684900	0.82174400

Tableau 2.S37. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *trans*-[Pt³⁷Cl₂(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Cl(Iso=37)	2.38531700	0.00429900	0.00000000
Cl(Iso=37)	-2.38531700	-0.00429900	0.00000000
N	0.00879700	-2.06892600	0.00000000
N	-0.00879700	2.06892600	0.00000000
H	-0.47094600	-2.42684900	0.82174600
H	0.47094200	2.42684900	-0.82174800
H	0.96961900	-2.40586000	0.00000100
H	-0.96961900	2.40586000	0.00000300
H	-0.47094400	-2.42684900	-0.82174700
H	0.47094800	2.42684900	0.82174400

Tableau 2.S38. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *cis*-[Pt⁷⁹Br₂(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.00000000	0.52202500
Br(Iso=79)	0.00000000	1.81902400	-1.15444100
Br(Iso=79)	0.00000000	-1.81902400	-1.15444100
N	0.00000000	1.58700400	1.94410900
H	0.00000000	2.43050000	1.36727200
H	0.82607300	1.60910400	2.53522400
H	-0.82607300	1.60910400	2.53522400
N	0.00000000	-1.58700400	1.94410900
H	0.00000000	-2.43050000	1.36727200
H	-0.82607300	-1.60910400	2.53522400
H	0.82607300	-1.60910400	2.53522400

Tableau 2.S39. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *cis*-[Pt⁷⁹Br⁸¹Br(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.00000000	0.52202500
Br(Iso=81)	0.00000000	1.81902400	-1.15444100
Br(Iso=79)	0.00000000	-1.81902400	-1.15444100
N	0.00000000	1.58700400	1.94410900
H	0.00000000	2.43050000	1.36727200
H	0.82607300	1.60910400	2.53522400
H	-0.82607300	1.60910400	2.53522400
N	0.00000000	-1.58700400	1.94410900
H	0.00000000	-2.43050000	1.36727200
H	-0.82607300	-1.60910400	2.53522400
H	0.82607300	-1.60910400	2.53522400

Tableau 2.S40. Atom coordinates for the DFT-optimized structure of the singlet ground-state of *cis*-[Pt⁸¹Br₂(NH₃)₂] in the gas-phase.

Atoms	X	Y	Z
Pt	0.00000000	0.00000000	0.52202500
Br(Iso=81)	0.00000000	1.81902400	-1.15444100
Br(Iso=81)	0.00000000	-1.81902400	-1.15444100
N	0.00000000	1.58700400	1.94410900
H	0.00000000	2.43050000	1.36727200
H	0.82607300	1.60910400	2.53522400
H	-0.82607300	1.60910400	2.53522400
N	0.00000000	-1.58700400	1.94410900
H	0.00000000	-2.43050000	1.36727200
H	-0.82607300	-1.60910400	2.53522400
H	0.82607300	-1.60910400	2.53522400

Tableau 2.S41. Comparison of Pt-L bond lengths calculated by DFT and measured by X-ray diffraction.

Compounds	Bonds	XRD		Gas-phase DFT
		300 K	120 K ^{a)}	B3LYP ¹² /Lanl2dz ¹⁰⁴ (Pt)/6-311G(d) (other atoms)
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Cl	--	2.3206(8)	2.3551
		--	2.3216(8)	
	Pt-N	--	2.047(3)	2.1136
		--	2.049(3)	
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Cl	2.2982(14)	2.3024(10)	2.3853
	Pt-N	2.038(5)	2.039(4)	2.0689
<i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Br	2.4422(12)	2.4457(12)	2.4737
		2.4495(11)	2.4544(12)	
	Pt-N	2.075(9)	2.064(8)	2.1309
		2.042(9)	2.038(8)	

a) For *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] (α phase considered), T = 100 K. Crystallographic bond lengths for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] were taken from literature.⁵²

Tableau 2.S42. Summary of DFT-calculated stretching vibration frequencies at the B3LYP/Lanl2dz (Pt)/6-311G(d) (other atoms) level of theory (Gaussian 09). The reported calculated isotopic shift refers to the difference between the frequency with two heavy isotopes (2 ³⁷Cl or 2 ⁸¹Br) minus the frequency with two light isotopes (2 ³⁵Cl or 2 ⁷⁹Br).

Compound	Bond	Combination of isotopes	Stretching freq. (cm ⁻¹)		ν _s -ν _a (cm ⁻¹)	Isotopic shift, sym. stretching (cm ⁻¹)	Isotopic shift, antisym. stretching (cm ⁻¹)
			ν _s	ν _a			
<i>cis</i> - [PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Cl	2 ³⁵ Cl	331	319	12		
		³⁵ Cl ³⁷ Cl	328	314	14	-8	-8
		2 ³⁷ Cl	323	311	12		
	Pt-N	2 ³⁵ Cl	446	439	7		
		³⁵ Cl ³⁷ Cl	446	439	7	0	0
		2 ³⁷ Cl	446	439	7		
<i>trans</i> - [PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Cl	2 ³⁵ Cl	297	312 ^a	-15		
		³⁵ Cl ³⁷ Cl	292	309	-17	-8	--
		2 ³⁷ Cl	289	305 ^a	-16		
	Pt-N	2 ³⁵ Cl	514	482 ^a	32		
		³⁵ Cl ³⁷ Cl	514	482 ^a	32	0	--
		2 ³⁷ Cl	514	482 ^a	32		
<i>cis</i> - [PtBr ₂ (NH ₃) ₂]	Pt-Br	2 ⁷⁹ Br	230	220	10		
		⁷⁹ Br ⁸¹ Br	229	219	10	-2	-2
		2 ⁸¹ Br	228	218	10		
	Pt-N	2 ⁷⁹ Br	429	418	11		
		⁷⁹ Br ⁸¹ Br	429	418	11	0	0
		2 ⁸¹ Br	429	418	11		

^aFrequencies calculated with an intensity of zero (Raman-inactive mode)

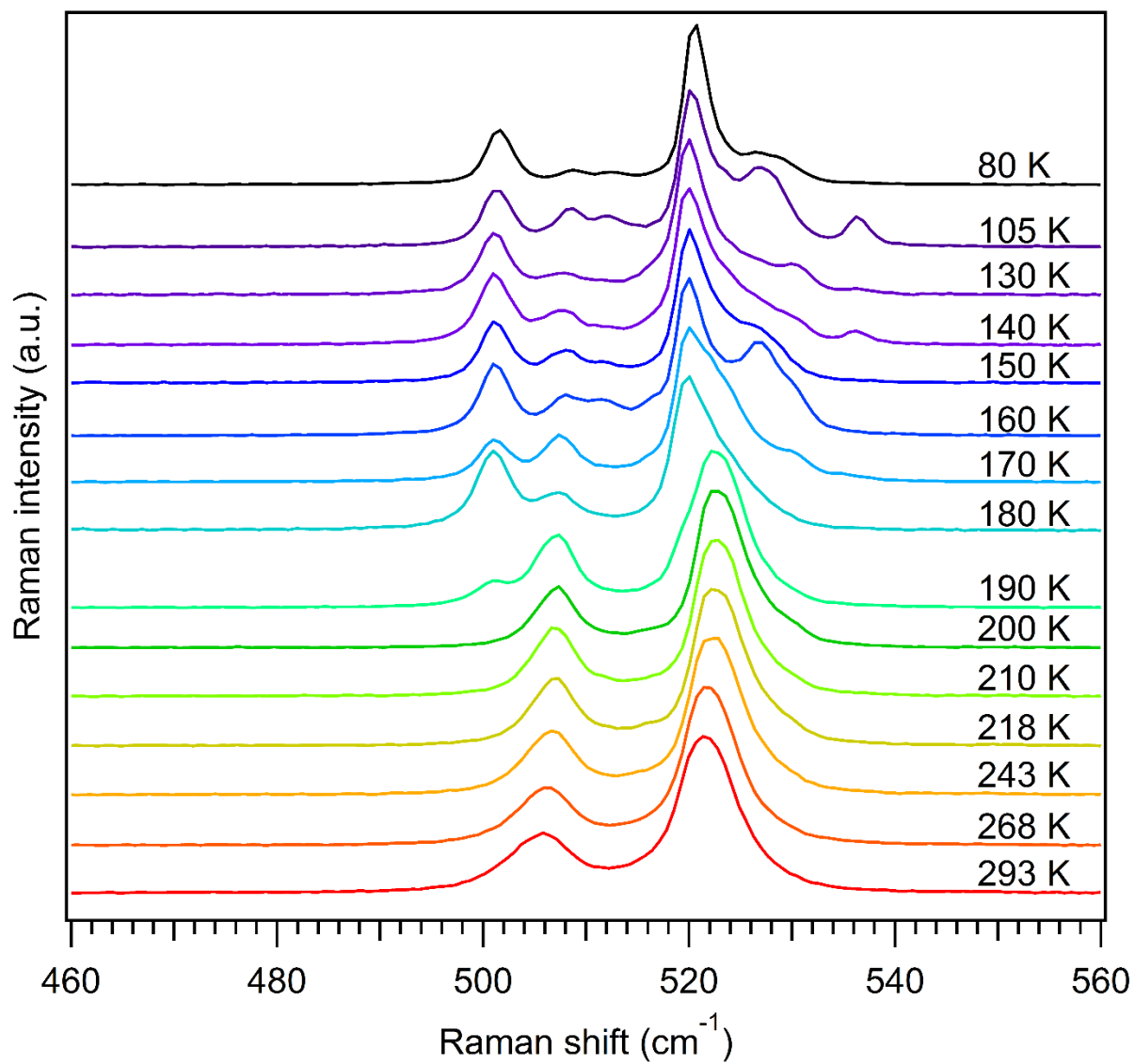


Figure 2.S9. Temperature-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] centered on the Pt-N stretching vibration.

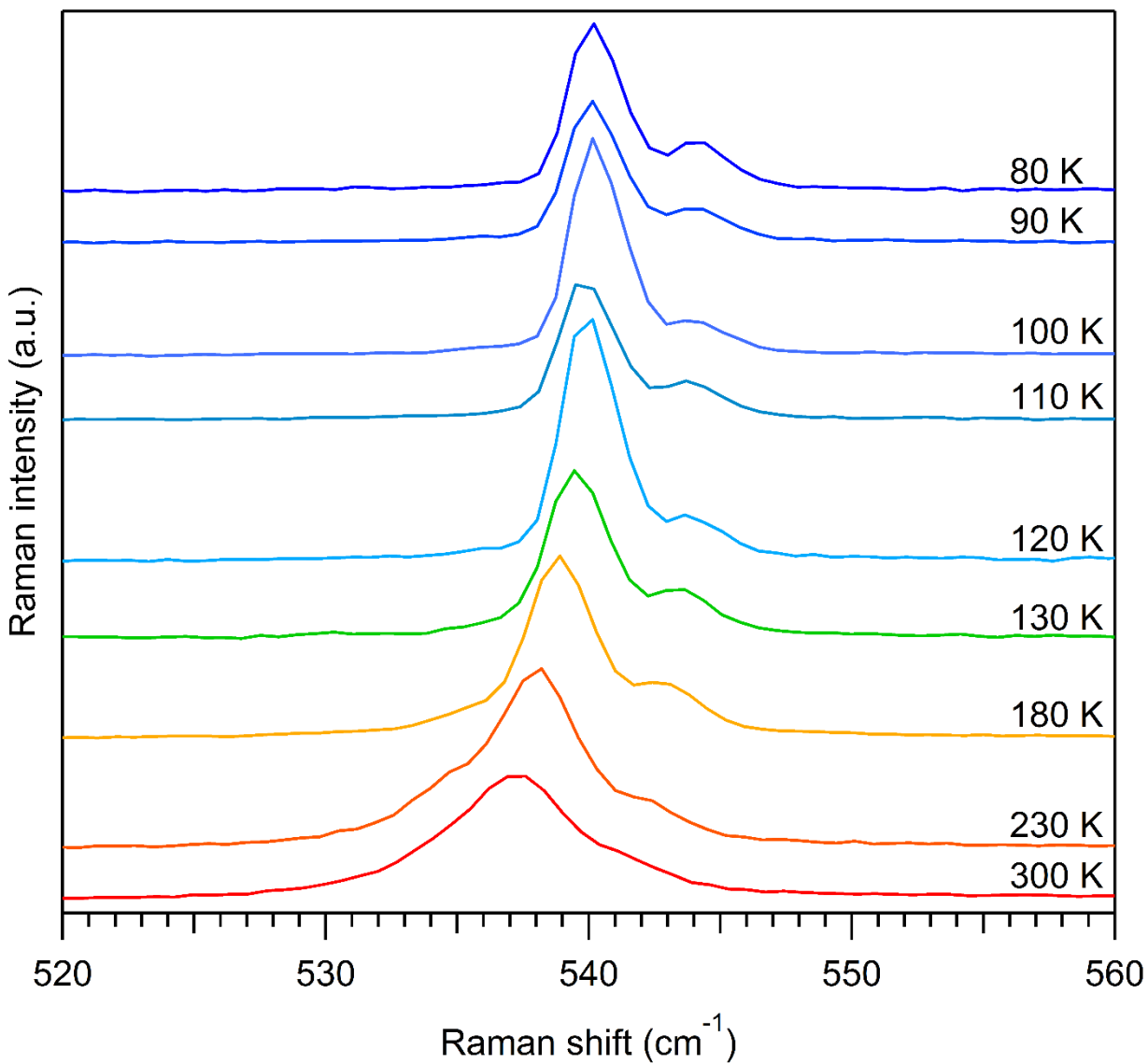


Figure 2.S10. Temperature-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] centered on the Pt-N stretching vibration.

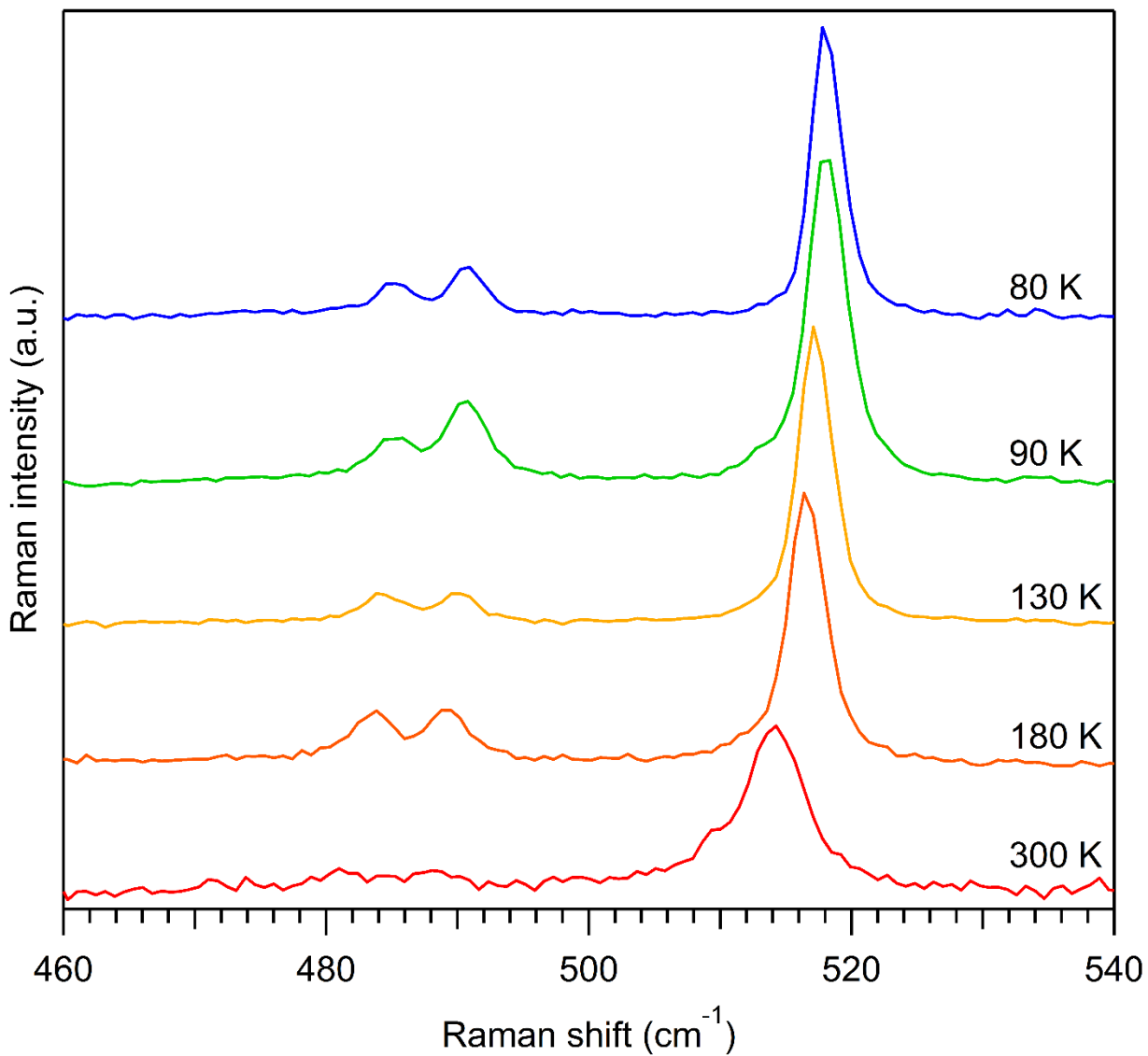


Figure 2.S11. Temperature-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] centered on the Pt-N stretching vibration.

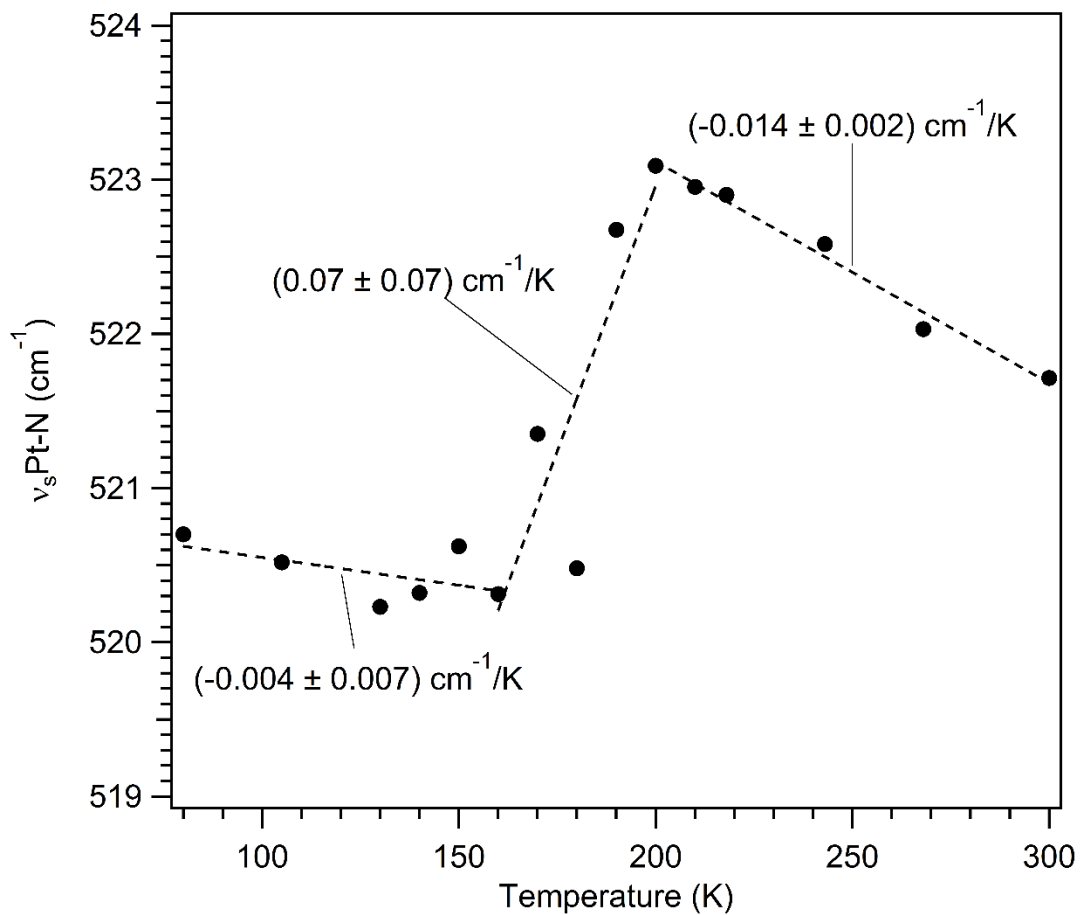


Figure 2.S12. Symmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂]. Slopes for the linear least-square fits (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.

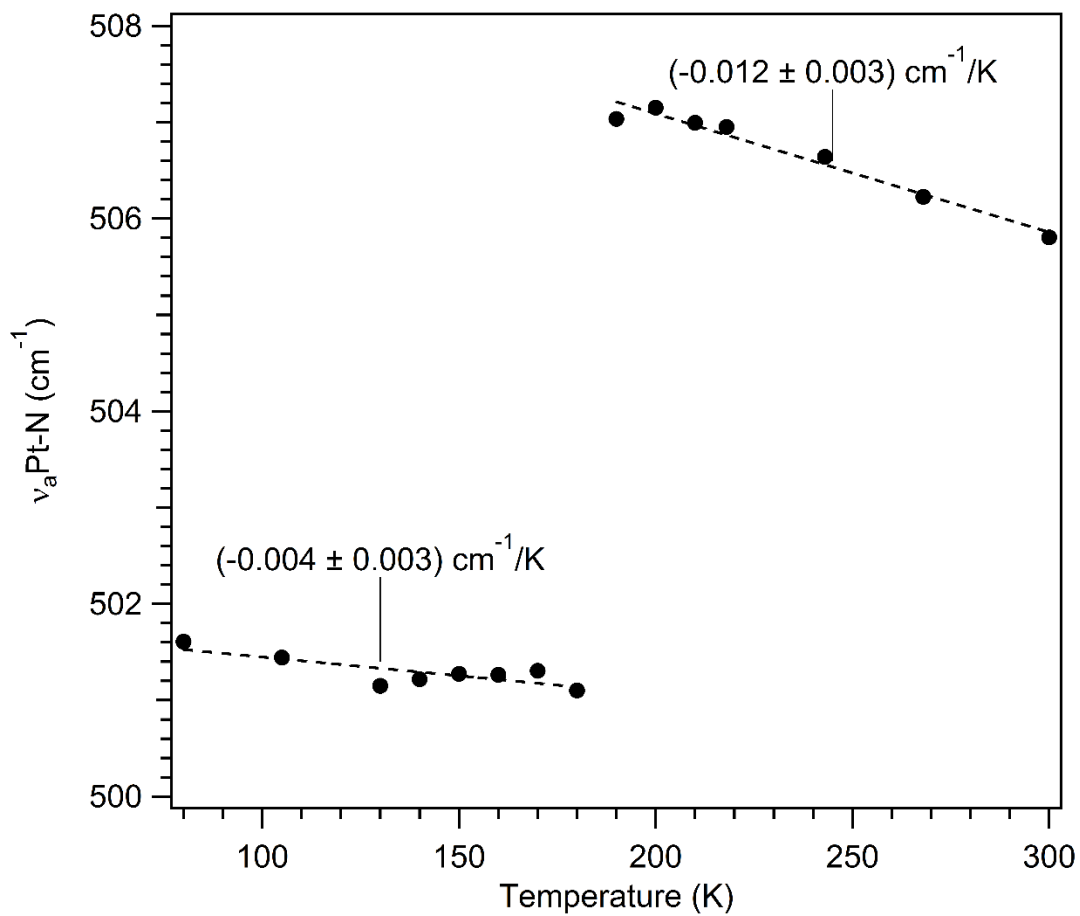


Figure 2.S13. Antisymmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂]. Slopes for the linear least-square fits (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.

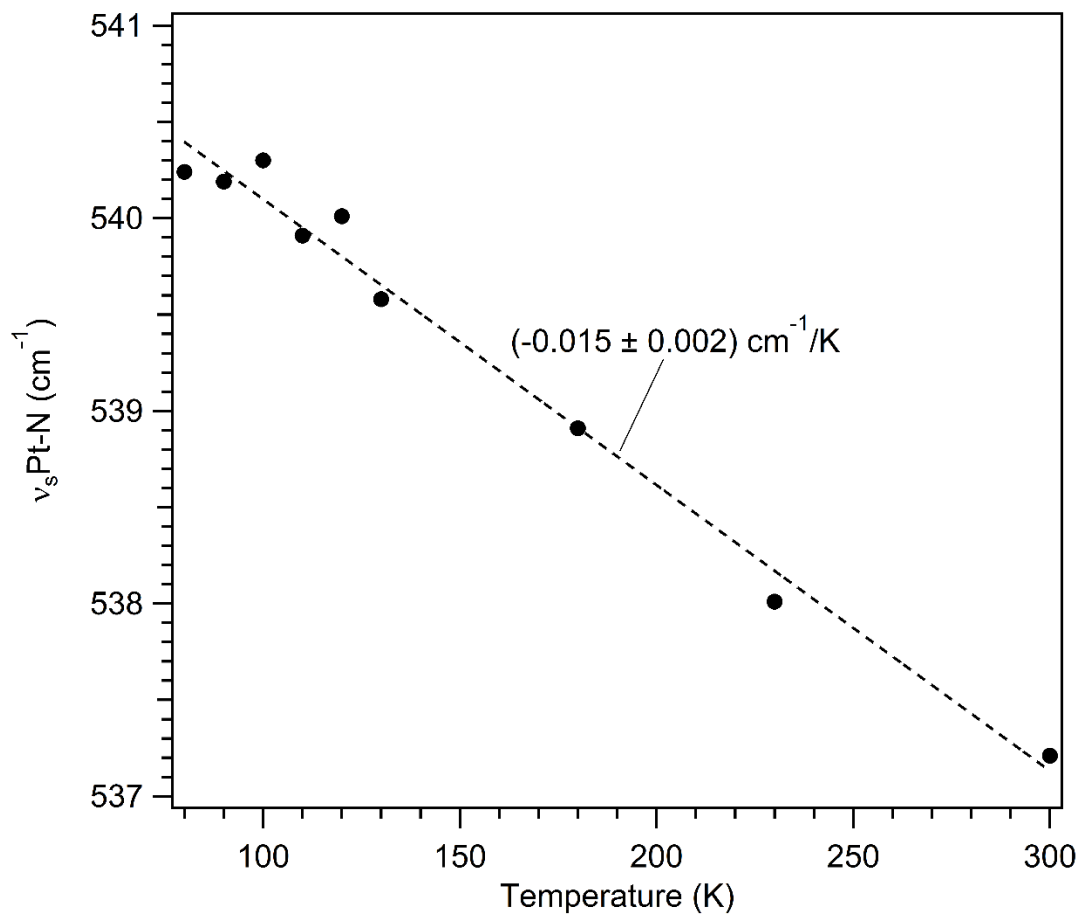


Figure 2.S14. Symmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂]. The slope for the linear least-square fit (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.

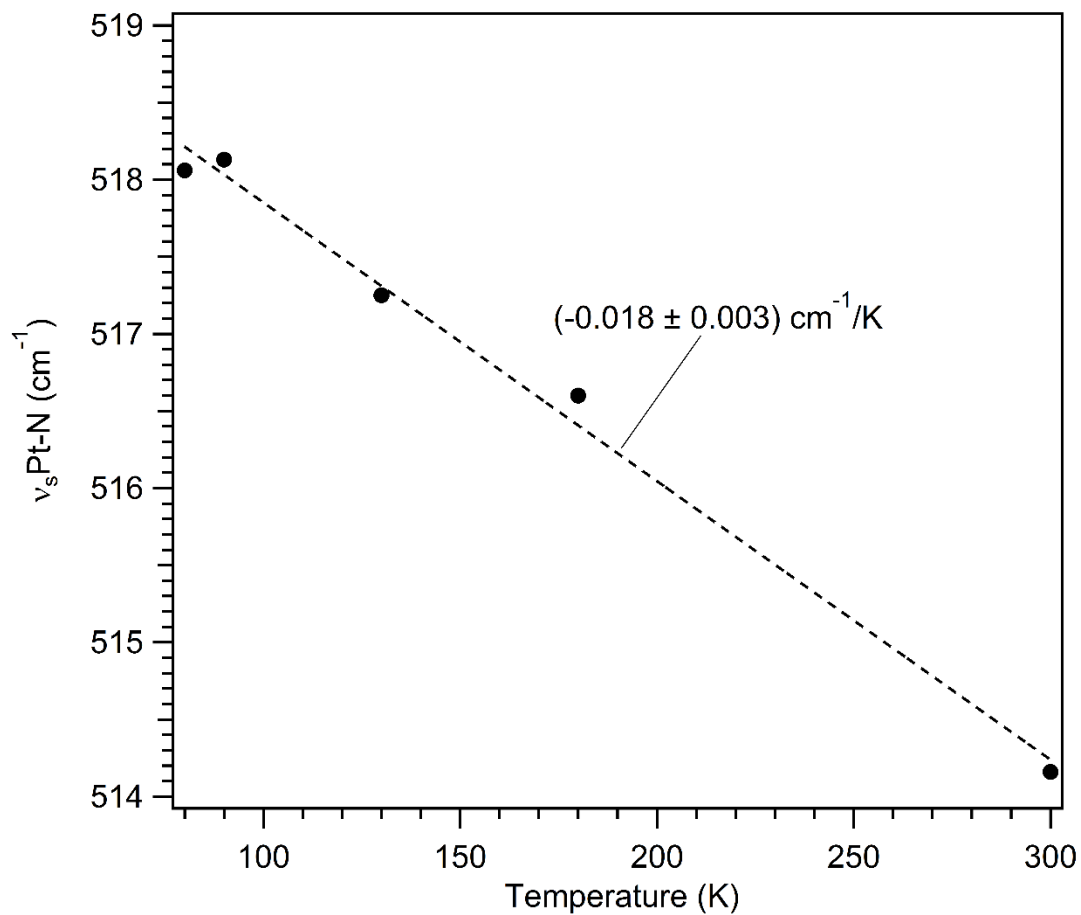


Figure 2.S15. Symmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂]. The slope for the linear least-square fit (dashed line) is given with a 95 % confidence interval.

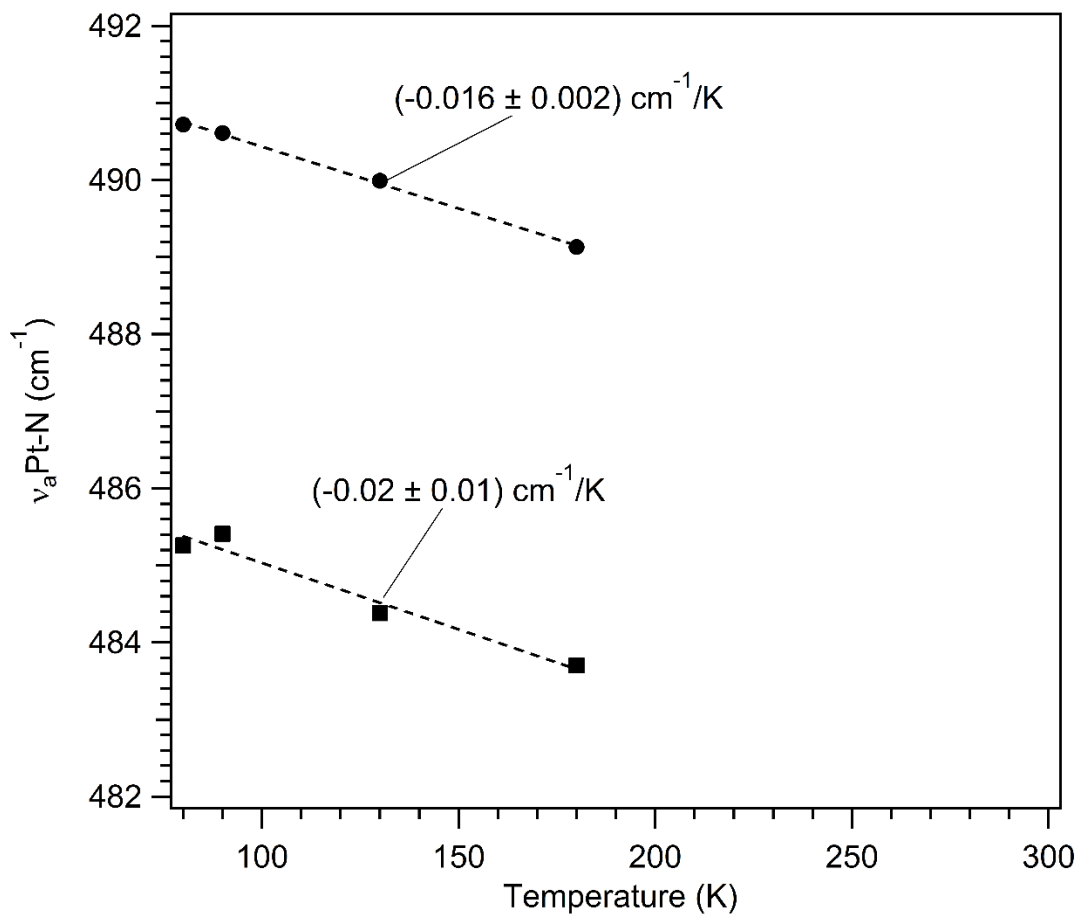


Figure 2.S16. Antisymmetrical Pt-N stretching frequency at variable temperature for *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂]. The slopes for the linear least-square fit (dashed line) are given with a 95 % confidence interval.

Tableau 2.S43. Skeletal stretching frequencies monitored from 300 K to 80 K for all three compounds. Temperature-dependent slopes, obtained by a linear least-squares fit, are given with a 95 % confidence interval.

Compound	Stretching Vibration	Raman Frequency at 300 K (cm ⁻¹)	dv/dT (cm ⁻¹ /K)
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	v _s Pt-Cl	320	(-0.011 ± 0.002)
	v _a Pt-Cl	314 (sh)	--
	v _s Pt-N	522	(-0.014 ± 0.002)
			(0.07 ± 0.07)
			(-0.004 ± 0.007)
	v _a Pt-N	506	(-0.012 ± 0.003)
(-0.004 ± 0.003)			
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	v _s Pt-Cl	332	(-0.008 ± 0.002)
	v _a Pt-Cl	--	--
	v _s Pt-N	537	(-0.015 ± 0.002)
	v _a Pt-N	--	--
<i>cis</i> -[PtBr ₂ (NH ₃) ₂]	v _s Pt-Br	216	(-0.008 ± 0.002)
	v _a Pt-Br	--	--
	v _s Pt-N	514	(-0.018 ± 0.003)
	v _a Pt-N	489 ^{a)}	(-0.016 ± 0.002)
		484 ^{a)}	(-0.02 ± 0.01)

a) Measured at 180 K.

2.3. Luminescence à température et pression variable pour le complexe *cis*-PtBr₂(NH₃)₂

2.3.1. Introduction

Les spectres de luminescence du *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ et du *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ sont publiés,¹¹⁰ mais pas celui du complexe *cis*-PtBr₂(NH₃)₂. Cette courte section permet donc de discuter la luminescence à température et à pression variable pour le complexe *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ à l'état cristallin. Le déplacement du maximum de luminescence en fonction de la température et de la pression combiné à la structure cristallographique du composé permet de confirmer l'existence d'une interaction Pt(II)-Pt(II) pour le *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ cristallin.

2.3.2. Résultats et discussion

Les spectres de luminescence pour les composés *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ et *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ ont été publiés en solution gelée du DMSO ou du DMF.¹¹⁰ Ces spectres de luminescence caractérisent donc la structure électronique des composés *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ et *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ en absence d'interactions Pt-Pt. On note dans ce cas une luminescence centrée à 16950 cm⁻¹ pour le composé *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ dans le DMF à 78 K (Tableau 2.2.). La luminescence du composé *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ dans les mêmes conditions est centrée à une énergie légèrement plus basse à 16500 cm⁻¹ (Tableau 2.2.). Ces valeurs pour l'énergie du maximum de luminescence en solution gelée sont cependant nettement supérieures à ce qui est observé pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ à l'état solide à 293 K (11700 cm⁻¹, Tableau 2.2.). Cette différence importante est le reflet de l'environnement différent des complexes plans-carrés pour ces trois systèmes. En effet, les composés *cis*-PtCl₂(NH₃)₂ et *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ sont présents dans une solution diluée qui a été refroidie rapidement, ce qui prévient l'établissement d'interactions avec des complexes voisins. Ce n'est cependant pas le cas pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ qui est présent à l'état d'un solide cristallin. Une analyse plus approfondie de la structure cristallographique du composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ révèle la présence d'un empilement en colonne des complexes les uns au-dessus des autres avec une distance Pt-Pt d'environ 3.24 Å à 120 K (Figure 2.5.). Cela n'est pas sans rappeler les structures des complexes M_x[Pt(CN)₄]·nH₂O qui forment des colonnes parallèles avec des distances Pt-Pt entre 3.09 et 3.75 Å.³⁸

Tableau 2.2. Énergie du maximum de luminescence E_{\max} pour les composés *cis*-PtCl₂(NH₃)₂, *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ et *cis*-PtBr₂(NH₃)₂.

Composé	E_{\max} (cm ⁻¹)	Conditions
<i>cis</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	16950 ¹¹⁰	dans le DMF à 78 K
<i>trans</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	16500 ¹¹⁰	
<i>cis</i> -PtBr ₂ (NH ₃) ₂	11700	à l'état solide à 293 K

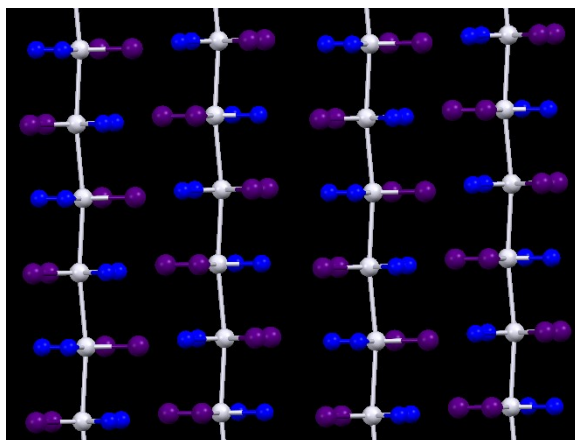


Figure 2.5. Structure cristallographique du composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ à 120 K montrant l'empilement en colonne des complexes. La distance Pt-Pt est d'environ 3.24 Å. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Une interaction Pt-Pt peut avoir un effet très important sur l'énergie du maximum de luminescence comme dans les systèmes $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.³⁸ Afin de vérifier si cet énoncé s'applique au composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂, des mesures de luminescence en fonction de la température et de la pression ont été effectuées (Figure 2.6). L'effet observé en diminuant la température ou en augmentant la pression est qualitativement le même, soit un déplacement bathochromique du maximum de luminescence. Ce déplacement bathochromique est attribuable à une diminution des distances Pt-Pt entre complexes causée par une diminution de température ou une augmentation de pression. Il est possible de quantifier la variation de distances Pt-Pt en fonction de la température pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂. La distance Pt-Pt est de 3.28 Å à 293 K et diminue à 3.24 Å à 120 K. Cela représente donc une diminution moyenne de la distance Pt-Pt d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ Å/K.

Une équation reliant le maximum de luminescence à la distance Pt-Pt existe en littérature pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁴³ Cette équation a la forme fonctionnelle suivante :

$$E_{\max} = A + BR^{-3} \quad (11)$$

où E_{\max} est l'énergie du maximum de luminescence en cm^{-1} et R est la distance Pt-Pt en Å. En utilisant nos valeurs de distance Pt-Pt à 293 et 120 K et nos valeurs d'énergie du maximum de luminescence à 293 et 130 K, il est possible de déterminer une valeur pour la constante A et le coefficient B dans l'équation ci-haut. C'est ainsi que l'on obtient une valeur de $3.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour A et $-8.8 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ pour B pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs de A et B pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et diffèrent par moins de 15 % des valeurs obtenues pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec la polarisation E // c. L'absorption pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est beaucoup plus intense avec la polarisation E // c.¹¹¹ Les spectres d'absorption et de luminescence non-polarisés des tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont donc dominés par la polarisation E // c. C'est peut-être pour cette raison que nos valeurs de A et B obtenues à partir de spectres non-polarisés sont semblables à celles obtenues avec la polarisation E // c pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les valeurs de A et B semblables pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ et pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ montrent que cette équation peut être appliquée à l'extérieur de la famille des tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour d'autres systèmes avec des interactions platine(II)-platine(II) étendues et une structure en colonne moyennant un léger ajustement des valeurs de A et B . La comparaison des valeurs de A et B pour ces systèmes montre aussi que l'énergie du maximum de luminescence E_{\max} dépend principalement de la distance Pt-Pt et qu'à distance Pt-Pt égale, la variation de E_{\max} en fonction de la distance Pt-Pt est semblable pour ces systèmes malgré la nature différente des ligands.

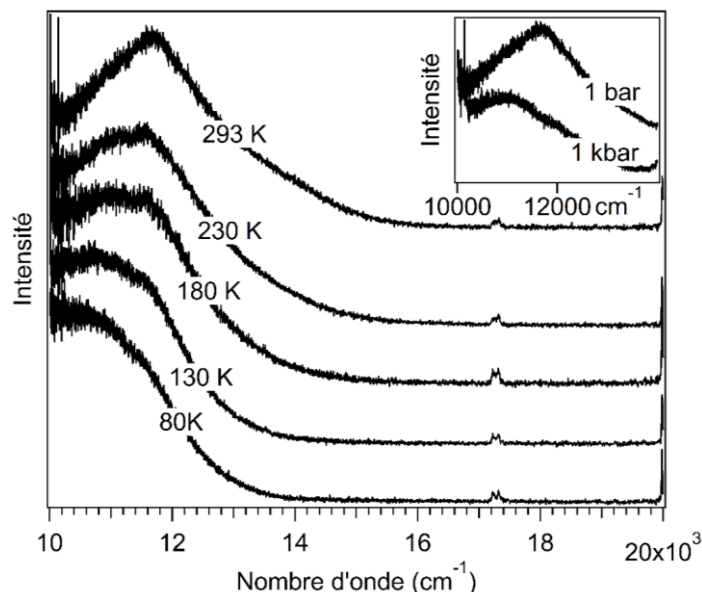


Figure 2.6. Spectres de luminescence à température variable et à pression variable (encadré dans la figure) pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂. Les pics faibles autour de 17 000 cm⁻¹ correspondent aux pics Raman d'élongation N-H pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂.

2.3.3. Conclusion

Le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ a été caractérisé à l'état solide par spectroscopie de luminescence à température et pression variable pour la première fois. Le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ possède une bande de luminescence centrée à 11700 cm⁻¹ (293 K) qui subit un déplacement bathochromique lorsque la température est diminuée ou lorsque la pression est augmentée. Ce déplacement bathochromique est dû à la présence d'interactions Pt-Pt dans la structure cristallographique du composé à l'état solide qui sont renforcées par une diminution de température ou une augmentation de pression. Il a été possible de quantifier la variation de distances Pt-Pt en fonction de la température pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂. À partir de la structure cristallographique du composé à 293 et 120 K, une diminution moyenne de la distance Pt-Pt d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ Å/K a été obtenue. Une équation, initialement appliquée aux tétracyanoplatinates M_x[Pt(CN)₄]·nH₂O, a été utilisée pour le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ pour relier l'énergie du maximum de luminescence E_{max} à la distance Pt-Pt R. À partir des mesures de luminescence à température variable et des structures cristallographiques à deux températures, il a été possible de déterminer la constante A et le coefficient B pour le composé

cis-PtBr₂(NH₃)₂ dans cette équation. Ces valeurs sont de $3.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour A et $-8.8 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$ pour B et sont semblables aux valeurs obtenues pour les tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cela montre que ce type d'équation est utilisable à l'extérieur de la famille des tétracyanoplatinates $M_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour d'autres systèmes avec des interactions platine(II)-platine(II) étendues et une structure en colonne moyennant un léger ajustement des valeurs de A et B. La comparaison des valeurs de A et B pour ces systèmes montre aussi que l'énergie du maximum de luminescence E_{max} est fortement influencée par la distance Pt-Pt et qu'à distance Pt-Pt égale, la variation de E_{max} en fonction de la distance Pt-Pt est semblable pour ces systèmes malgré la nature différente de leurs ligands.

Chapitre 3 : Spectroscopie Raman et calculs DFT appliqués aux isomères *cis-trans* du perfluoroazobenzène (pF-AZB)

3.1. Introduction

Au chapitre 2, seulement des ligands monoatomiques ou très simples ont été analysés. Ce chapitre sera par contre axé vers des molécules organiques de taille semblable à des ligands de complexes métalliques. Les matériaux qui contiennent des molécules à photoisomérisation *cis/trans* sont d'intérêt actuel et en particulier, les molécules à l'intérieur d'environnement de type MOF (structure de squelette organométallique), ce qui permet de contrôler leur structure (*cis/trans*) par modification de l'environnement.¹¹²⁻¹¹³ Nous nous intéressons, en collaboration avec l'équipe du Pr. Ruschewitz (Universität zu Köln), au système perfluoroazobenzène (pF-AZB), à son encapsulation dans la structure de type MOF MIL53(Al) et à la photoisomérisation du pF-AZB à l'intérieur de la structure-hôte MIL53(Al). Cette photoisomérisation avait été suivie avec succès par spectroscopie infrarouge,¹¹⁴ mais cela n'avait jamais été fait par spectroscopie Raman. Ce chapitre documente donc l'utilisation de la spectroscopie Raman comme sonde pour suivre la photoisomérisation du pF-AZB à l'intérieur de la structure MIL53(Al) suite à l'irradiation avec un laser d'une longueur d'onde de 514 nm. De plus, des spectres vibrationnels (IR et Raman) calculés par DFT pour les deux isomères du pF-AZB sont présentés et utilisés pour confirmer la présence de l'isomère *trans*-pF-AZB à l'intérieur de la structure MIL53(Al). La comparaison des spectres vibrationnels calculés pour l'isomère *cis* et l'isomère *trans* du pF-AZB permet de mettre en évidence des différences spectrales entre les deux isomères utilisables pour suivre le processus de photoisomérisation de ces isomères.

3.2. Méthodologie

3.2.1. Synthèse des composés

La synthèse du composé *trans*-perfluoroazobenzène, de la structure MIL53(Al) ainsi que l'incorporation du perfluoroazobenzène à l'intérieur de la structure MIL53(Al) sont décrites dans la thèse de doctorat de Daniela Hermann.¹¹⁴

3.2.2. Calculs DFT

Tous les calculs DFT ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09¹¹⁵ en considérant une seule molécule isolée dans le vide.

trans-pF-AZB. Une optimisation de la géométrie de l'état fondamental a été effectuée en sélectionnant une molécule dans la structure cristallographique du composé¹¹⁶ comme structure de départ. Cette optimisation de géométrie a été effectuée avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP¹² et la base 6-31G(d) avec le critère de convergence «Tight» et la grille d'intégration «UltraFine». La structure optimisée a ensuite été utilisée pour un calcul de fréquences vibrationnelles avec la même méthode. Ce calcul n'a révélé aucune fréquence vibrationnelle imaginaire, confirmant ainsi que la structure correspond à un minimum. Les résultats de ces calculs ont été visualisés avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.).¹¹⁵

cis-pF-AZB. Une optimisation de la géométrie de l'état fondamental a été effectuée en sélectionnant une molécule dans la structure cristallographique du composé *cis-bis*(4-bromo-2,3,5,6-tétrafluorophényl)diazène¹¹⁷ et en remplaçant les deux substituants bromures par des fluorures. Cette optimisation de géométrie a été effectuée avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP¹² et la base 6-31G(d) avec le critère de convergence par défaut. La structure optimisée a ensuite été utilisée pour un calcul de fréquences vibrationnelles avec la même méthode. Ce calcul n'a révélé aucune fréquence vibrationnelle imaginaire, confirmant ainsi que la structure correspond à un minimum. Les résultats de ces calculs ont été visualisés avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.).¹¹⁵

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Calculs DFT

La Figure 3.1. montre les spectres Raman calculés du perfluoroazobenzène avec l'isomères *cis* (en haut) et *trans* (deuxième spectre du haut). Une première différence caractéristique entre les deux spectres calculés est la série de trois signaux intenses à 1523, 1427 (intensité maximale) et 1340 cm^{-1} de l'isomère *trans*. La région correspondante du spectre de l'isomère *cis* ne contient que deux pics à 1438 et 1340 cm^{-1} et le pic le plus intense est à un déplacement Raman plus

élevé (1614 cm^{-1}). Une deuxième région avec des caractéristiques différentes est autour de 1200 cm^{-1} : le spectre calculé de l'isomère *trans* montre deux pics à 1198 et 1169 cm^{-1} alors que celui de l'isomère *cis* ne montre qu'un seul pic à 1142 cm^{-1} . Le spectre Raman expérimental de l'isomère *trans* pur (cristallin) correspond très bien au spectre Raman calculé de l'isomère *trans*. Les trois pics intenses sont observés à 1462 , 1390 (intensité maximale) et 1311 cm^{-1} . Les différences avec les déplacements Raman calculés sont au plus de 61 cm^{-1} , ce qui est un très bon accord. Les intensités de ces trois pics intenses correspondent bien à celles du spectre calculé. Dans la région à 1200 cm^{-1} , le spectre expérimental montre trois signaux (un pic et un pic dédoublé) dont les fréquences Raman expérimentales sont à 1152 , 1134 et 1128 cm^{-1} . En somme, la comparaison du spectre Raman calculé de l'isomère *trans* du perfluoroazobenzène avec le spectre Raman expérimental permet de conclure que l'échantillon est effectivement l'isomère *trans*. Le spectre Raman du perfluoroazobenzène incorporé dans la structure MIL53(Al) est aussi montré à la Figure 3.1.. On note à nouveau trois pics avec des déplacements Raman de 1468 , 1400 et 1313 cm^{-1} ainsi que trois pics à 1161 , 1150 et 1138 cm^{-1} dans la zone à 1200 cm^{-1} . Globalement, la comparaison de ce spectre Raman avec le spectre Raman expérimental du *trans*-pF-AZB pur et avec les spectres Raman calculés permet de conclure que c'est bien l'isomère *trans*-pF-AZB qui est incorporé à l'intérieur de la structure MIL53(Al).

La Figure 3.2. montre les spectres IR calculés pour les deux isomères du pF-AZB. L'isomère *trans* montre trois pics à 1677 , 1549 (intensité maximale) et 1433 cm^{-1} avec un patron d'intensité différent des trois pics intenses observés par spectroscopie Raman dans cette région. Contrairement à ce qui avait été observé dans les spectres Raman, la région à 1200 cm^{-1} en IR ne compte qu'un seul pic à 1200 cm^{-1} pour l'isomère *trans*. De son côté, l'isomère *cis* montre 3 pics à 1614 , 1542 (intensité maximale) et 1435 cm^{-1} et 2 pics proches les uns des autres à 1148 et 1142 cm^{-1} . Un aspect qui ressort de la comparaison des spectres IR calculés pour les deux isomères est qu'il est plus difficile de les distinguer par spectroscopie IR, puisque plusieurs pics calculés pour l'isomère *trans* se recouvrent avec des pics calculés pour l'isomère *cis*. En revanche, les spectres Raman calculés pour les deux isomères montrent plus de différences, ce qui suggère que la spectroscopie Raman devrait permettre de mieux distinguer ces isomères que la spectroscopie infrarouge.

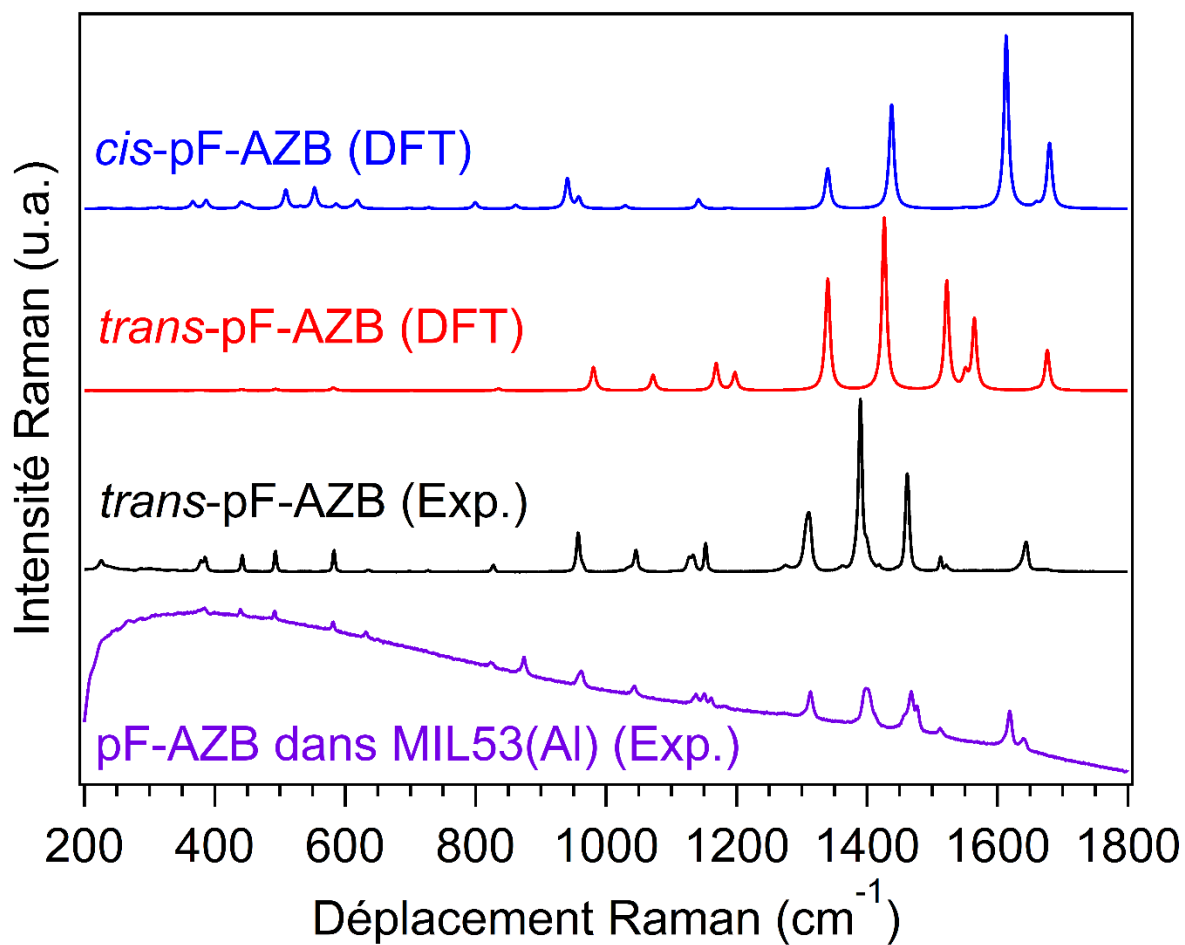


Figure 3.1. Comparaison entre les spectres Raman calculés par DFT pour les isomères *cis* et *trans* du pF-AZB et les spectres Raman expérimentaux ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) du *trans*-pF-AZB et du pF-AZB incorporé à l'intérieur de MIL53(Al). Les spectres Raman calculés ont été obtenus en ajustant la largeur à mi-hauteur des fréquences vibrationnelles calculées à 4 cm^{-1} .

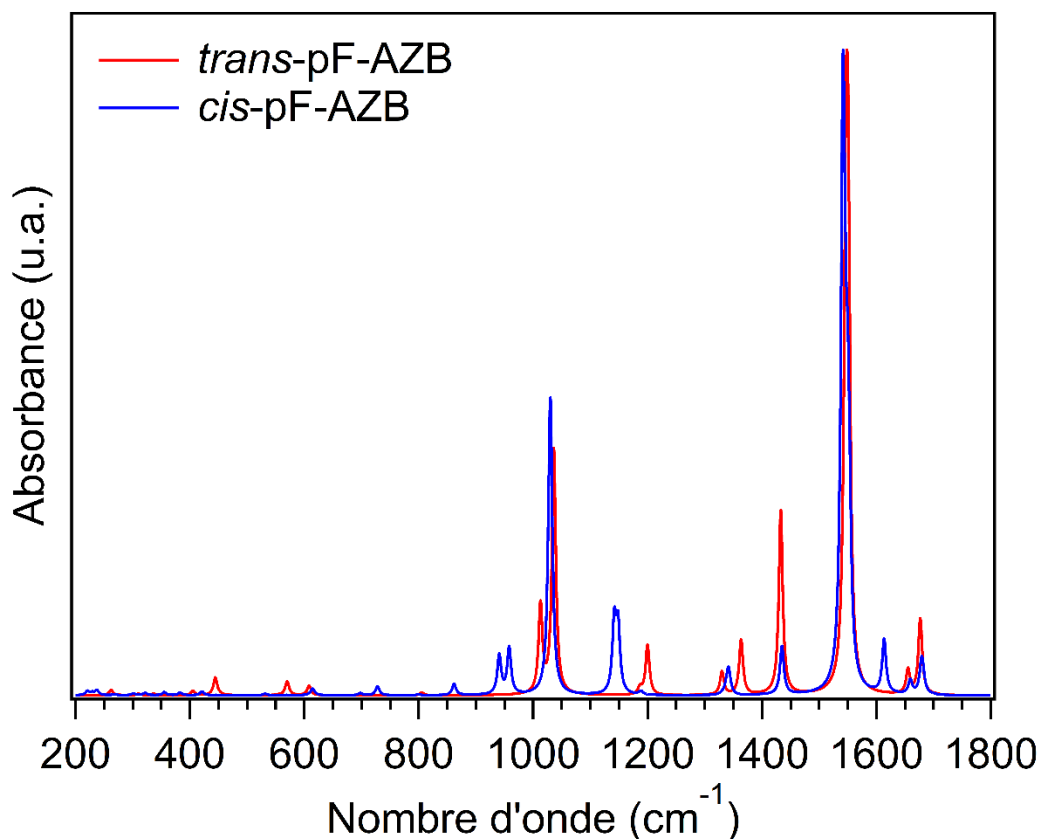


Figure 3.2. Comparaison des spectres IR calculés par DFT pour les isomères *cis* et *trans* du pF-AZB. Les spectres IR calculés ont été obtenus en ajustant la largeur à mi-hauteur des fréquences vibrationnelles calculées à 4 cm^{-1} .

3.3.2. Expériences d'irradiation avec $\lambda = 514\text{ nm}$

Nous avons ensuite essayé de photoisomériser l'isomère *trans* du pF-AZB à l'intérieur du MOF MIL53(Al). Nous avons essayé une irradiation avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 514\text{ nm}$ durant 40 minutes avec une puissance d'environ 0.002 mW . Le spectre Raman mesuré après cette irradiation était identique à celui avant irradiation alors ce même échantillon a été irradié à nouveau avec la même longueur d'onde pendant 41 minutes additionnelles avec une puissance 10 fois plus grande (0.02 mW). Le spectre Raman mesuré pour l'échantillon après irradiation n'a pas révélé la présence du *cis*-pF-AZB. Un nouvel échantillon a ensuite été irradié à 514 nm pendant 50 minutes avec une puissance encore 10 fois plus grande (environ 0.2 mW). Le spectre Raman de l'échantillon pour cette dernière irradiation n'a pas montré non plus de signes d'une photoisomérisation. Une dernière expérience d'irradiation a été effectuée à 514 nm durant 60 minutes avec une puissance d'environ 2 mW . Cette dernière irradiation a mené à une

photodégradation de l'échantillon, visible par la disparition de tous les pics Raman pour un spectre Raman après irradiation. En résumé, nous n'avons jamais observé la signature de l'isomère *cis* en spectroscopie Raman. Néanmoins, cette photoisomérisation a été documentée avec une longueur d'onde d'irradiation de 532 nm par spectroscopie infrarouge.¹¹⁴ Il est possible que le laser utilisé pour la mesure de spectres Raman ($\lambda = 785$ nm) et celui utilisé pour l'irradiation ($\lambda = 514$ nm) aient pu provoquer un chauffage local à l'endroit où ils étaient concentrés. Sachant qu'il est possible de récupérer thermiquement le *trans*-pF-AZB à partir du *cis*-pF-AZB après une dizaine d'heure à la température de la pièce,¹¹⁴ il est possible que le chauffage local induit par les lasers ait pu reconverter le *cis*-pF-AZB produit en *trans*-pF-AZB.

3.4. Conclusion

Les spectres Raman calculés du *cis*- et *trans*-perfluoroazobenzène montrent des différences très caractéristiques qui peuvent être utilisées pour distinguer les deux isomères. La comparaison calcul-expérience permet d'identifier la présence des différents isomères dans un échantillon donné. Les spectres Raman mesurés ($\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm) avant et après irradiation avec un laser à 514 nm ne permettent pas de conclure qu'une photoisomérisation du pF-AZB s'est produite. Sachant que cette photoisomérisation a été observée par spectroscopie infrarouge, il est possible que les conditions d'irradiation (durée, puissance, longueur d'onde d'irradiation) n'étaient peut-être pas optimales pour effectuer la photoisomérisation du pF-AZB. Il est aussi possible que le laser utilisé pour la mesure de spectres Raman ($\lambda = 785$ nm) et celui utilisé pour l'irradiation ($\lambda = 514$ nm) aient pu provoquer un chauffage local à l'endroit où ils étaient concentrés, menant à la récupération thermique du *trans*-pF-AZB.

Chapitre 4 : Synthèse, structure et spectroscopie Raman de (Ph₃P)Au(mdtc)

4.1. Triphenylphosphine-(*N,N*-dimethyldithiocarbamato)-gold(I) Methanol Solvate

Nicolas Bélanger-Desmarais and Christian Reber, *Molbank*, **2017**, 2017, M937

J'ai synthétisé le composé et j'ai effectué toute la caractérisation expérimentale présentée dans cet article. J'ai aussi effectué les calculs DFT sur le composé étudié. J'ai écrit le manuscrit avec Christian Reber.

4.1.1. Abstract

A gold(I) complex with a triphenylphosphine and a monodentate *N,N*-dimethyldithiocarbamate ligand was synthesized and characterized by Raman spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. DFT calculations (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz) were undertaken for a single complex in the gas phase. The DFT-optimized structure and calculated Raman spectrum are in good agreement with the crystal structure and the experimental spectrum. Assignments of the Raman peaks are based on these DFT calculations. Frontier molecular orbitals were calculated and their nature is discussed.

Keywords

Au(I) dithiocarbamate and phosphine complex; Raman spectroscopy; single crystal X-ray diffraction; DFT calculations

4.1.2. Introduction

Materials based on d^{10} configured Au(I) centers, often as coordination polymers, are of interest to modern applications, e.g., as luminescent sensors.^{24, 40} Dithiocarbamate (dtc) complexes are attractive due to their simple structures and wide variation of luminescence properties.^{14, 118-119} In this note we describe a monometallic gold(I) compound with Au–dtc coordination, an example of a molecular structure without Au(I)–Au(I) interactions. Its frontier molecular orbitals characterize an electronic structure without aurophilic effects.

4.1.3. Results and Discussion

The complex crystallizes in the triclinic space group $\overline{P1}$ along with a methanol solvent molecule (Figure 4.1.). The crystal structure of the $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ system features two inequivalent complexes in the asymmetric unit with a linear coordination geometry (average S–Au–P angle of 174°) for the gold(I) center. It is noteworthy however that corresponding Au–S, Au–P, C–S or P–C bond lengths for the two inequivalent complexes are identical within three standard deviations. There are no substantial aurophilic interactions present in the crystal structure as the shortest Au–Au distance is ca. 5.11 \AA .²⁷

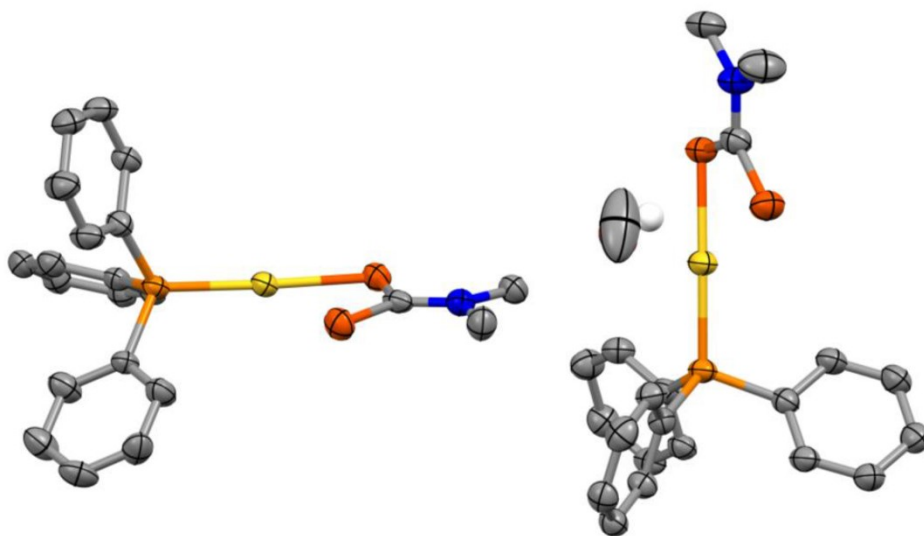


Figure 4.1. Asymmetric unit of the crystal structure of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ with ellipsoids drawn at the 50% probability level. All hydrogen atoms were omitted for clarity, except the protic hydrogen from the solvent molecule (drawn as a fixed 0.30 \AA radius sphere).

The average Au–S and Au–P bond lengths are ca. 2.33 Å and 2.26 Å, respectively. These values are comparable within three standard deviations to ca. 2.34 Å and 2.25 Å measured for the ethyl-substituted analogue (Ph₃P)Au(S₂CNEt₂).¹²⁰ The dithiocarbamate ligand is coordinated in a monodentate fashion and the two C–S bond lengths for a single complex are nearly equivalent within three standard deviations. The average C–S bond length for the dithiocarbamate sulphur coordinated to the gold(I) center is ca. 1.75 Å, whereas it is ca. 1.70 Å for the uncoordinated sulphur. Similar values are obtained for the ethyl-substituted analogue¹²⁰ with ca. 1.75 and 1.68 Å for the dithiocarbamate sulphurs coordinated to the gold(I) center and uncoordinated respectively. Additionally, P–C and C–N (dtc) bond lengths (average value of ca. 1.82 and 1.33 Å) compare well with the (Ph₃P)Au(S₂CNEt₂)¹²⁰ system with corresponding average values of ca. 1.81 and 1.33 Å. Interestingly, the Au–S bond lengths are longer than the corresponding ones for Au₂(S₂CNEt₂)₂ (average bond length of 2.29 Å)¹²¹ where the dithiocarbamate (dtc) moiety acts as a Au(I)–Au(I)–bridging bidentate ligand. This is in contrast to C–S and C–N (dtc) bond lengths which are undistinguishable within three standard deviations to Au₂(S₂CNEt₂)₂ (average C–S and C–N (dtc) bond lengths of 1.72 and 1.34 Å respectively).¹²¹

DFT calculations were performed on a single complex of the crystal structure in the gas phase and the DFT-optimized structure is in good agreement with the experimental structure (Tableau 4.1. and Tableau 4.S1.).

Tableau 4.1. Selected bond lengths or angles for the complex (Ph₃P)Au(S₂CNMe₂) obtained from the crystal structure and from a DFT optimization in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz).

Bonds or Angles	Crystal Structure		DFT (PBE1PBE/Lanl2dz)	
	Exp. Bond Length (Å) or Angle (°)	Avg. Bond Length (Å) or Angle (°)	Calc. Bond Length (Å) or Angle (°)	Difference (%)
Au–S	2.3371 (15)	2.335	2.427	4.0
	2.3322 (15)			
Au---S	3.1321 (19)	3.091	3.151	1.9
	3.0505 (16)			
Au–P	2.2524 (15)	2.255	2.364	4.8
	2.2576 (14)			
C–S (S coord. to Au)	1.756 (6)	1.753	1.809	3.2
	1.750 (7)			
C–S (S not coord. to Au)	1.696 (6)	1.702	1.743	2.4
	1.708 (7)			
C–P	1.815 (5)	1.820	1.864	2.4
	1.813 (6)			
	1.820 (6)			
	1.833 (6)			
	1.820 (6)			
	1.820 (6)			
C–N (dnc)	1.331 (8)	1.332	1.357	1.9
	1.333 (8)			
S–Au–P angle	173.66 (6)	174	176	1.1
	175.07 (5)			
S–C–S angle	120.8 (4)	120	122	1.0
	119.9 (4)			

The title compound is characterized by vibrational (Raman) spectroscopy (Figure 4.2.). Some typical vibrations can be observed such as the C–N (dnc) stretching vibration (1488 cm^{-1}),¹²² the P–C stretching vibration (1098 cm^{-1}),¹²³ the antisymmetric CS₂ stretching vibration (972 cm^{-1})¹²² or the symmetric CS₂ stretching vibration (570 and 550 cm^{-1}).¹²² Moreover, the most intense Raman peak, located at 998 cm^{-1} , can be ascribed to a in-plane C–C–C angle deformation vibration for the phenyl rings of the triphenylphosphine moiety. Vibrational frequencies with detailed assignments obtained by DFT are given in Tableau 4.S2. and a comparison of the experimental Raman spectrum with spectra of the precursors is also shown in Figure 4.S1.. The general agreement between the DFT-calculated Raman spectrum and the experimental one is good which confirms, along with the crystal structure, the identity of the synthesized complex.

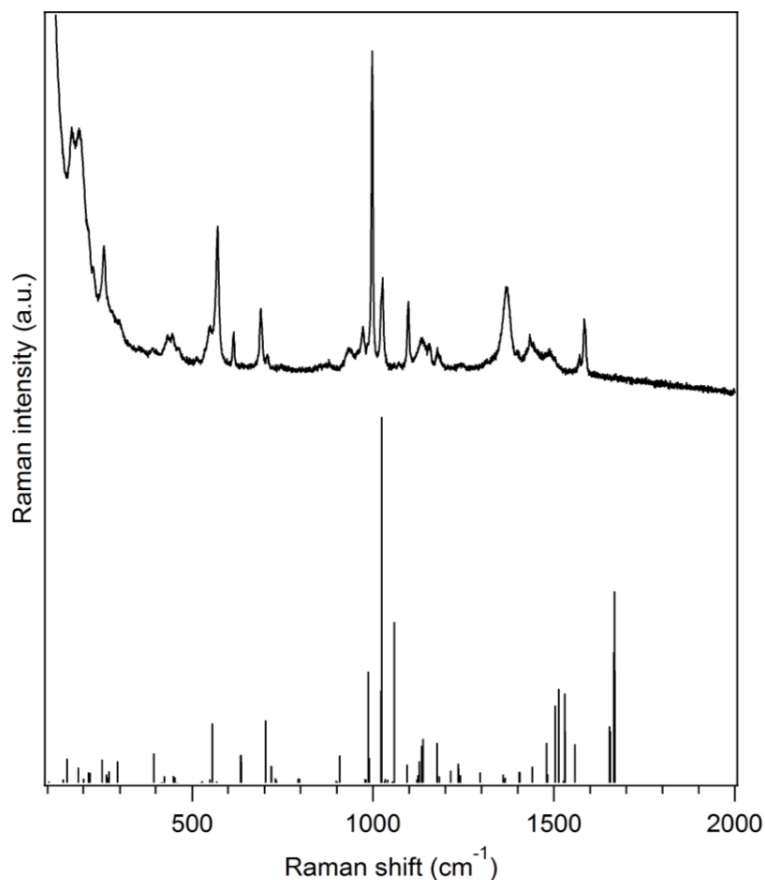


Figure 4.2. Experimental Raman spectrum of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ (black solid line, top) along with a DFT-calculated spectrum on a single molecule of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (stick plot, bottom) in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz).

The HOMO (Figure 4.3.) is centered on the sulphur atoms of the dithiocarbamate moiety with some contribution from a gold d orbital. In contrast, the LUMO (Figure 4.3.) is centered on the triphenylphosphine ligand and exhibits π^* character. The nature of the lowest-energy excited state can thus be ascribed to a LL'CT state, formed upon a transfer of electronic density from the dithiocarbamate ligand to the triphenylphosphine moiety. This is in stark contrast to the electronic structure in the presence of aurophilic interactions, where the frontier orbitals have strong M–M character.^{14, 118} The calculated HOMO–LUMO gap at the PBE1PBE/Lan12dz level of theory in the gas phase is 32100 cm^{-1} (312 nm), suggesting a high-lying first excited state.

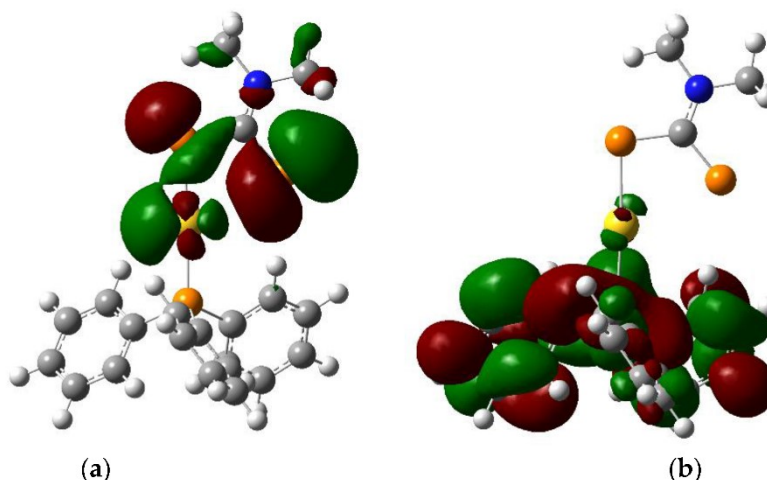


Figure 4.3. Isodensity plots (0.02 atomic units) of (a) HOMO and (b) LUMO for (Ph₃P)Au(S₂CNMe₂) calculated by DFT in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz).

4.1.4. Materials and Methods

Raman spectra were measured using an InVia spectrometer (Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, UK) coupled to an imaging microscope (Leica, Wetzlar, Hesse, Germany). The excitation wavelength used was 785 nm for all Raman spectra. The infrared spectrum of the studied compound was measured with an ALPHA FTIR spectrometer (Bruker, Billerica, MA, USA) with a resolution of 4 cm⁻¹. A single crystal of (Ph₃P)Au(S₂CNMe₂)·0.5CH₃OH was measured on a Venture Metaljet diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA). The crystal was kept at 105 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁵ the structure was solved with the SHELXT¹⁰⁷ structure solution program using Direct Methods and refined with the SHELXL¹⁰⁶ refinement package using least squares minimisation.

All reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Sodium dimethyldithiocarbamate monohydrate (NaS₂CNMe₂·H₂O) was purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) and Chloro(triphenylphosphine)gold(I) (Ph₃PAuCl, 99.99% metals basis) was purchased from Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA). Dichloromethane and methanol were of certified ACS grade and were purchased from Fisher Scientific (Hampton, NH, USA). The procedure used was inspired by a literature procedure¹¹⁹ and was initially applied to obtain X-ray quality single crystals of the Au(I) dithiocarbamate Au₂(S₂CNMe₂)₂. A first solution of Ph₃PAuCl (0.20 mmol, 0.1005 g) in ca. 2 mL of dichloromethane was prepared

at room temperature. A second solution of $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.20 mmol, 0.0329 g) in ca. 2 mL of methanol was prepared at room temperature. The first solution was added to the second solution at ambient temperature. Upon mixing, the resulting solution became of a pale, faint yellow color. The resulting solution was then left to stir for ca. 19 h. After 19 h of stirring, the cloudy yellow solution was filtered off on a Büchner funnel to remove colorless PPh_3 or $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ crystals. The filtered solution was collected and was left to evaporate slowly at room temperature. A suitable X-ray quality yellow crystal was then picked and used for X-ray diffraction.

$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$. Raman (room temperature, solid-state, cm^{-1}): 168 (m), 189 (m), 214 (weak, sh), 225 (weak, sh), 257 (m), 299 (weak, sh), 391 (vw), 401 (vw), 433 (w), 445 (w), 463 (w), 513 (vw), 550 (m), 570 (s), 615 (m), 690 (m), 707 (w), 873 (vw), 935 (w), 972 (w), 998 (s), 1023 (m, sh), 1027 (m), 1072 (vw), 1098 (m), 1136 (w), 1156 (w), 1179 (w), 1207 (vw), 1244 (vw), 1314 (vw), 1370 (m), 1399 (vw), 1435 (w, br), 1488 (w, br), 1571 (w), 1585 (m). Single crystal X-ray diffraction for $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Au}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}_4$ ($M = 1190.93$ g/mol): triclinic, space group $\overline{P1}$ (no. 2), $a = 10.7735(7)$ Å, $b = 13.7435(10)$ Å, $c = 14.5456(10)$ Å, $\alpha = 90.024(3)^\circ$, $\beta = 94.461(2)^\circ$, $\gamma = 93.349(3)^\circ$, $V = 2143.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $T = 105$ K, $\mu(\text{GaK}\alpha) = 10.570$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.845$ g/cm³, 48401 reflections measured ($5.302^\circ \leq 2\theta \leq 110.428^\circ$), 8169 unique ($R_{\text{int}} = 0.0588$, $R_{\text{sigma}} = 0.0360$) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0394 ($I > 2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.1064 (all data). CCDC 1533239 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

All DFT calculations were undertaken using the Gaussian 09 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA)⁷ software package with methods as implemented in the software. All results of calculations were visualized with Gaussview (5.0.9 release, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA).⁷ A ground-state geometry optimization was performed on a single molecule of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ in the gas phase using one of the two inequivalent complexes in the asymmetric unit of the crystal structure presented in this report as a starting point. This optimization was carried out with the hybrid exchange-correlation functional PBE1PBE¹³ along with the relativistic basis set Lanl2dz¹⁰⁴ with effective core potentials for all atoms using the

default convergence criterion. A subsequent frequency calculation was performed on the optimized structure to obtain the calculated Raman spectrum presented in this work and revealed no imaginary frequencies. Additionally, molecular orbitals were also calculated for this optimized structure.

Acknowledgments

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for research grants and for graduate scholarships to N.B.-D.

4.1.5. Supporting Information

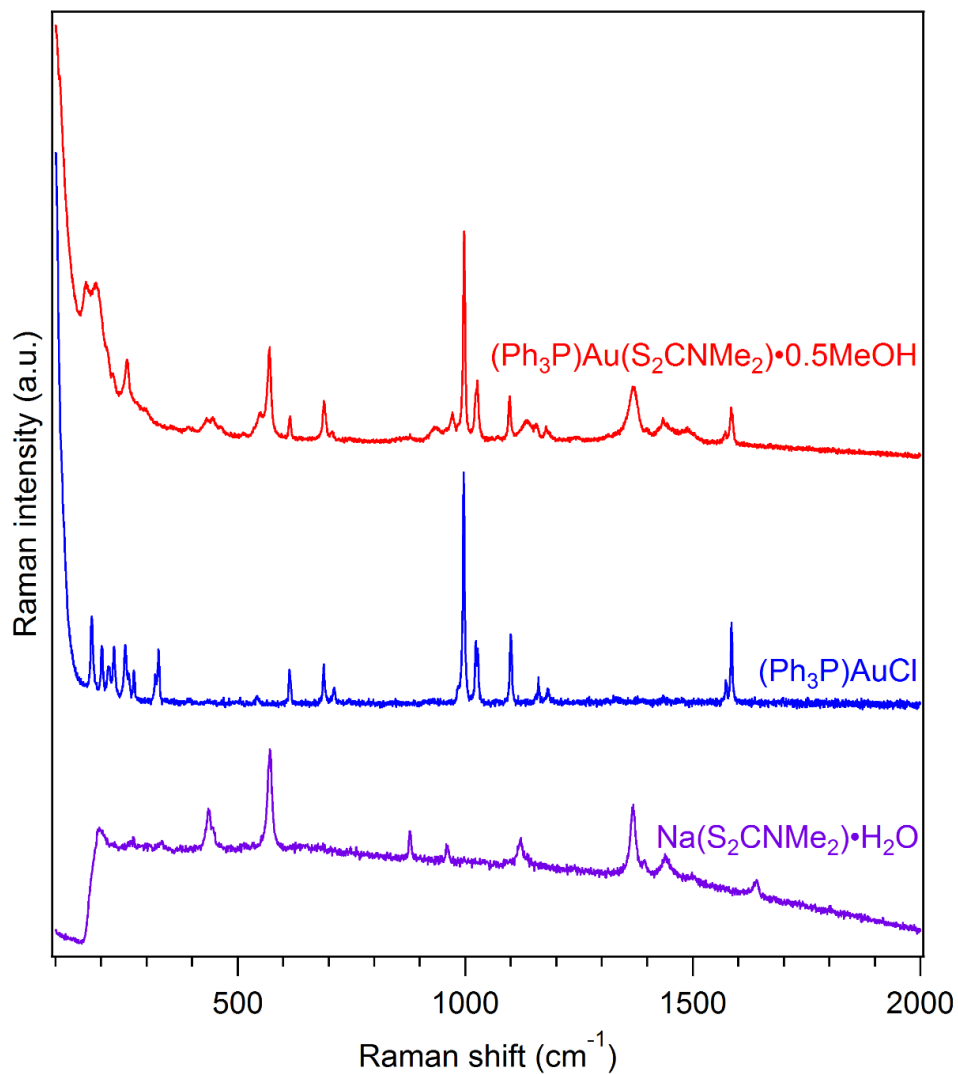


Figure 4.S17. Raman spectra of the synthesized compound $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ and of its precursors at room temperature. Raman spectra were measured with an excitation wavelength of 785 nm and are offset along the vertical axis for clarity.

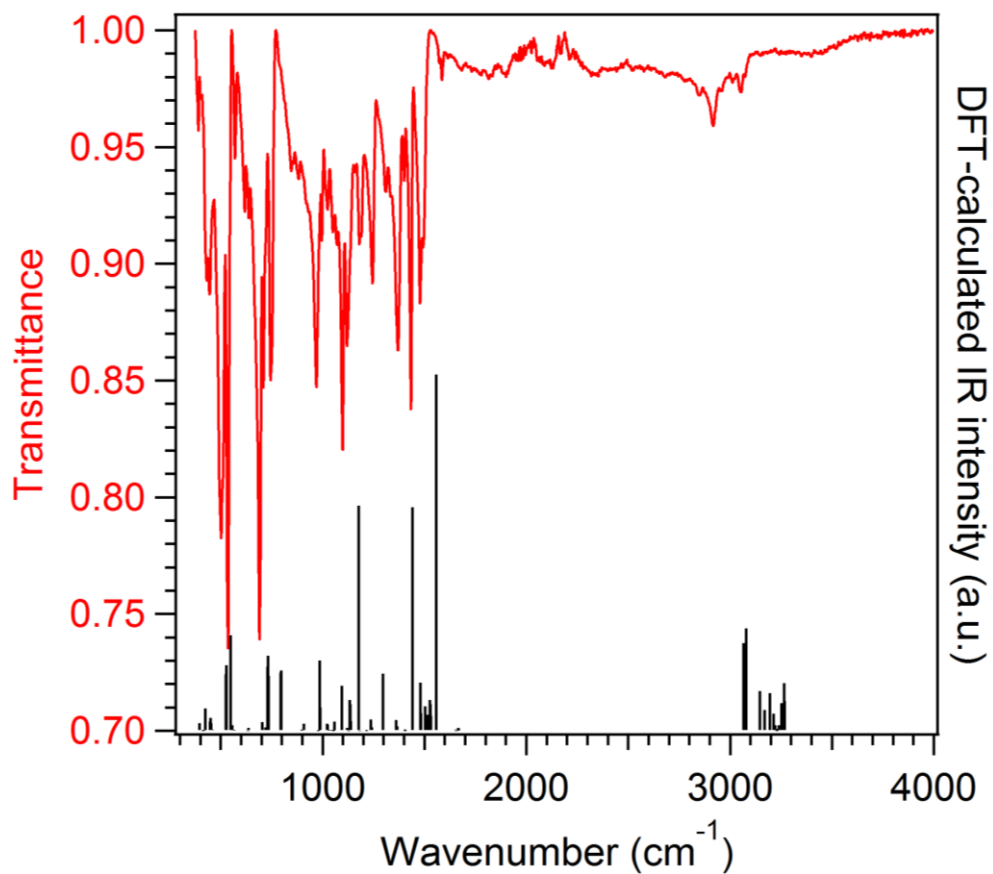


Figure 4.S18. Comparison of the experimental infrared spectrum at room temperature of $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ with the DFT-calculated one in the gas phase for a single $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ molecule (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz).

Tableau 4.S44. Atoms' coordinates of the DFT-optimized ground-state structure of (Ph₃P)Au(S₂CNMe₂) in the gas phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz).

Atoms	X	Y	Z
Au	-0.87588900	-0.67903400	-0.02762700
S	-3.14402200	-1.54232200	-0.07028100
P	1.38395700	0.01536700	-0.00368800
C	-3.98645200	0.05624200	0.01374900
C	1.66124600	1.54880100	-1.02340400
C	2.00846000	0.42348900	1.70419000
C	2.58865400	-1.24185600	-0.66830100
S	-3.09692500	1.55272300	0.08945700
N	-5.34339800	0.05503000	0.02182600
C	2.89287400	1.80537000	-1.65007100
C	0.59871200	2.46089300	-1.15176300
C	1.65851300	-0.43803300	2.75947200
C	2.80318200	1.55306000	1.95618100
C	2.18471300	-2.04556400	-1.74869600
C	3.87529300	-1.39165700	-0.12506300
C	-6.17364600	-1.15230500	-0.03093500
C	-6.07426300	1.32699600	0.09047900
H	3.70596700	1.08809400	-1.57661000
C	3.06510700	2.98179000	-2.39350000
C	0.77962600	3.63817400	-1.89182400
H	-0.36625700	2.24666200	-0.69598200
H	1.01959100	-1.29737900	2.57027000
C	2.11744300	-0.17862000	4.05724200
C	3.25450100	1.81359700	3.25915900
H	3.05697600	2.23563200	1.15013500
H	1.17931700	-1.94683200	-2.15101900
C	3.07182800	-2.98342600	-2.29349200

C	4.75787500	-2.33741300	-0.66824600
H	4.18451300	-0.78844800	0.72425400
H	-6.80235800	-1.21397800	0.86602800
H	-5.54818500	-2.04308900	-0.08253700
H	-6.82041400	-1.12353700	-0.91659100
H	-5.82029100	1.96361700	-0.76375800
H	-5.80716300	1.87622800	0.99962100
H	-7.14660000	1.11409500	0.08782000
H	4.01550600	3.17589700	-2.88237200
C	2.01095600	3.90101200	-2.51081700
H	-0.04451000	4.33797900	-1.99187300
H	1.84140900	-0.84483900	4.86914700
C	2.91688700	0.94754800	4.30904700
H	3.86221500	2.69306100	3.45141500
H	2.75516600	-3.60310900	-3.12716700
C	4.35958300	-3.13040400	-1.75442100
H	5.74986700	-2.45503200	-0.24169100
H	2.14555000	4.81038400	-3.08979500
H	3.26433300	1.15346300	5.31743000
H	5.04362300	-3.86349500	-2.17240700

Tableau 4.S45. Comparison between experimental and DFT-calculated (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz) Raman shifts for the main Raman peaks.

Raman shift (cm ⁻¹)		Assignment*
Exp.	Calc.	
168	218 and 214	C-P-C angle deformation
189	252	C-P-C angle deformation
257	293	N-C-S (uncoord.) angle deformation
433	423	Me-N-Me angle deformation + symm. C-S stretching
445	453, 450 and 448	453: P-C stretching + out-of-plane C-C-C (Ph) deformation + out-of-plane C-H deformation (Ph) 450: C(Me)-N-C(dtc) angle deformation + N-C-S (dtc) angle deformation 448: C-P-C out-of-plane deformation + out-of-plane C-C-C (Ph) deformation + out-of-plane C-H deformation (Ph)
463	460	Au-P stretching + out-of-plane C-C-C (Ph) deformation + out-of-plane C-H deformation (Ph)
550	556	Symm. C-S stretching + CH ₃ rocking
570		
615	636, 635 and 634	In-plane C-C-C (Ph) angle deformation
690	703	P-C stretching + in-plane C-C-C (Ph) angle deformation
707	719 and 718	P-C stretching + in-plane C-C-C (Ph) angle deformation
972	989, 986, 980 and 978	989 and 986: Out-of-plane C-H (Ph) deformation + antisymm. C-S stretching + CH ₃ rocking 980 and 978: Out-of-plane C-H (Ph) deformation
998	1024 and 1023	In-plane C-C-C (Ph) angle deformation
1023	1059 and	In-plane C-C-H (Ph) angle deformation + in-plane C-C-C (Ph) angle deformation
1027	1058	

1098	1138, 1135, 1134, 1128, 1124 and 1121	1138, 1135 and 1134: in-plane C-C-H (Ph) angle deformation + P-C stretching 1128: CH ₃ rocking 1124 and 1121: in-plane C-C-H (Ph) angle deformation
1136	1183 and 1177	1183: CH ₃ rocking + out-of-plane deformation centered on the Me ₂ N-C fragment (dte) 1177: H-C-H angle deformation (dte) + C-N (dte) stretching
1156	1215	In-plane C-C-H (Ph) angle deformation
1179	1242, 1237 and 1236	In-plane C-C-H (Ph) angle deformation
1370	1405 and 1404	C-C (Ph) stretching + in-plane C-C-H (Ph) angle deformation
1399	1440	C-N (dte) stretching + H-C-H (dte) angle deformation
1435	1514, 1504, 1482, 1481 and 1479	1514, 1504, 1482 and 1481: H-C-H (dte) angle deformation 1479: CH ₃ umbrella mode
1488	1559, 1531 and 1530	1559: C-N (dte) stretching + H-C-H (dte) angle deformation 1531 and 1530: H-C-H (dte) angle deformation
1571	1655 and 1654	C-C (Ph) stretching + in-plane C-C-H (Ph) angle deformation
1585	1668, 1667 and 1666	C-C (Ph) stretching + in-plane C-C-H (Ph) angle deformation

*dte : dithiocarbamate moiety

Chapitre 5 : Spectroscopie Raman et modélisation par DFT de xanthates de l'or(I)

5.1. Raman Spectroscopy and DFT Modeling of Au(I) Xanthates

Nicolas Bélanger-Desmarais, Peter K. Cooper and Christian Reber, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2017**, 27, 68-75

Peter K. Cooper et moi avons synthétisé les deux xanthates de l'or(I) et nous avons mesuré les spectres Raman en fonction de la température et en fonction de la pression. J'ai effectué l'analyse des données et les calculs DFT sur les systèmes étudiés. J'ai écrit le manuscrit dans sa totalité avec Christian Reber.

5.1.1. Abstract

Two Au(I) xanthates, $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$, were synthesized and the crystal structure of the former was determined by single-crystal X-ray crystallography. This structure is compared to the published structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ and of the closely-related dithiocarbamate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$. Raman spectra at variable temperature for both Au(I) xanthates and at variable pressure for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ are presented. Raman spectra of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ at variable temperature or pressure show no evidence of any phase transitions, in agreement with the unit cell parameters measured in the 100–260 K temperature range. Gas-phase DFT calculations for both Au(I) xanthates and for one Au(I) dithiocarbamate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ were performed in order to assign experimental Raman peaks.

Keywords

d^{10} coordination polymers, Au(I) xanthates, Raman spectroscopy, DFT calculations

5.1.2. Introduction

Gold(I) compounds are among the most attractive building blocks for coordination polymers based on d-block metal ions.¹²⁴ Auophilic interactions^{27, 125-126} play a key role for determining characteristics, in particular for luminescence properties in view of applications as luminescent sensors.¹²⁷ A wide variety of structurally diverse gold(I) dithiocarbamates and xanthates have been reported. They share one-dimensional gold(I) chains as a common motif, leading to many different coordination polymers. Detailed structural differences, such as gold(I)–gold(I) distances and gold(I)–gold(I)–gold(I) angles¹¹⁸ vary with the nature of the ligands and strongly influence the properties of these inorganic polymers. We present detailed Raman spectra at variable temperature and pressure to illustrate differences between gold(I) dithiocarbamate and xanthate systems, including a new crystal structure for one of the xanthates. DFT calculations are used to assign Raman spectra and to compare the three structurally related materials.

5.1.3. Experimental Section

All reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Potassium ethylxanthogenate, $K(S_2COEt)$, and $(DMS)AuCl$ were purchased from Aldrich. Sodium isopropylxanthate, $Na(S_2COiPr)$, was purchased from Pfaltz and Bauer. Acetone, dichloromethane and dimethylsulfoxide were of certified ACS grade and were purchased from Fisher Scientific.

$Au_2(S_2COEt)_2$. The synthetic procedure was adapted from the literature.¹²⁸ A first solution of the ligand was prepared by dissolving $K(S_2COEt)$ (0.0994 g, 0.62 mmol) in acetone (21 mL) at room temperature while stirring. The solution was then cooled to 0 °C in an ice/water bath. A second solution of the gold(I) precursor was prepared by dissolving $(DMS)AuCl$ (0.1895 g, 0.64 mmol) in DCM (9 mL) at room temperature while stirring. The second solution was then added slowly and dropwise to the first solution at 0 °C while stirring. The resulting solution rapidly turned light yellow and a precipitate formed. The solution was left to stir for 95 min and was filtered on a Büchner funnel. The precipitate was washed twice with distilled water and dried in a desiccator. The product was collected as light yellow flakes/powder (0.1072 g, 0.17 mmol) with a yield of 54 %. Unsuccessful attempts to obtain X-ray quality crystals of this compound are documented in the literature.¹²⁸ We were able to obtain crystals suitable for an X-ray analysis

through slow cooling of a boiling DCM solution of the compound and subsequent slow evaporation at room temperature. Raman (293 K, solid-state, cm^{-1}): 205 (m), 305 (w), 393 (w), 431 (m), 467 (s), 544 (m), 645 (vs), 816 (vw), 858 (w), 1005 (w), 1022 (w), 1091 (w, br), 1113 (w), 1145 (vw), 1188 (w), 1209 (w), 1269 (vw), 1342 (vw), 1365 (w), 1390 (w), 1442 (w), 1455 (w), 1463 (w), 2717 (vw), 2882 (vw), 2917 (vw), 2945 (vw), 2955 (vw, sh), 2992 (vw). Single crystal X-ray diffraction for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Au}_2\text{O}_2\text{S}_4$ ($M = 636.31$): monoclinic, space group $\text{P}2_1$ (no. 4), $a = 6.9777(3)$ Å, $b = 7.4140(4)$ Å, $c = 11.8437(5)$ Å, $\beta = 100.440(2)^\circ$, $V = 602.56(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 150$ K, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 51.392$ mm^{-1} , $D_{\text{calc}} = 3.507$ g/mm^3 , 19082 reflections measured ($7.59 \leq 2\theta \leq 140.796$), 1841 unique ($R_{\text{int}} = 0.0546$) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0325 ($I > 2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.0844 (all data). CCDC 1533982 contains the crystallographic data for this compound. The data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

$\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$. $\text{Na}(\text{S}_2\text{COiPr})$ (0.0812 g, 0.51 mmol) was dissolved in DMSO while stirring at room temperature. A solution of the gold(I) precursor was prepared by dissolving at room temperature (DMS)AuCl (0.1484 g, 0.50 mmol) in a minimum of acetone (about 15 mL) while stirring. This solution was then added dropwise to the ligand solution at room temperature while stirring. Upon addition, the resulting solution turned progressively orange and a precipitate formed. The resulting solution was stirred for 5 min before it was filtered on a Büchner funnel and the collected precipitate was washed four times with distilled water to remove most DMSO. The precipitate was dried in a desiccator under vacuum, affording orange lustrous crystalline flakes (0.0186 g, 0.03 mmol) with a yield of 11%. Raman (293 K, solid-state, cm^{-1}): 189 (m), 309 (vw), 360 (w), 390 (w), 419 (w), 469 (s), 489 (m), 548 (w), 642 (vs), 812 (w), 901 (w), 938 (vw), 1010 (w), 1097 (vw, br), 1138 (vw), 1191 (vw), 1220 (vw), 1324 (vw), 1338 (w), 1447 (vw, at 80 K), 1452 (vw). The crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ is reported in the literature.¹²⁴

Raman spectra were measured using a Renishaw InVia spectrometer coupled to an imaging microscope (Leica). The excitation wavelengths used was 785 nm for all Raman spectra. Temperature-dependent spectra were measured using a gas-flow microcryostat Linkam system. Pressure was applied by a gasketed diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics).

The crystals are loaded in the gasket in Nujol oil for hydrostatic conditions. Ruby is also added in the gasket to calibrate the pressure.¹²⁹ Diffraction measurements on a single crystal of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ were made on a Bruker Microstar X8 diffractometer. The crystal was kept at 150 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁵ the structure was solved with the XM¹⁰⁶ structure solution program using Dual Space and refined with the XL¹⁰⁶ refinement package using least squares minimisation. In addition, unit cell parameters were measured at 100, 140, 180, 220 and 260 K (SI, Tableau 5.S7.).

5.1.4. DFT Calculations

All DFT calculations were undertaken using the Gaussian 09 (Gaussian Inc.)⁷ software package with methods as implemented in the software. All results of calculations were visualized with Gaussview (5.0.9 release, Gaussian Inc.).⁷

$\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. A ground-state geometry optimization was carried out in the gas phase for a molecular unit of formula $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ using the crystal structure reported here as a starting point. The geometry optimization was conducted with the hybrid DFT exchange–correlation functional PBE1PBE¹³ along with the relativistic basis set Lanl2dz¹⁰⁴ with effective core potentials for all atoms with the default convergence criterion. The obtained optimized structure was used for a subsequent frequency calculation at the same level of theory, which revealed no imaginary frequencies. Interestingly, the optimized structure has a S–S–S–S dihedral angle of 36°, which differs from the dihedral angle in the crystal structure (3°). The calculated intramolecular Au–Au distance is 2.869 Å, close to the crystal structure value of 2.8292(7) Å. Molecular orbitals were calculated for this and all following optimized structures.

$\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$. Again, a ground-state geometry optimization was carried out in the gas phase for a molecular unit of formula $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ using the crystal structure¹²⁴ as a starting point. The geometry optimization was conducted with the same method as $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. The obtained optimized structure was used for a subsequent frequency calculation, which revealed one imaginary frequency. The calculated S–S–S–S dihedral angle is approximately 0°, identical to the crystal structure, and the calculated Au–Au intramolecular distance is 2.884 Å. The imaginary frequency mode brings the S atoms out of plane, leading to S–S–S–S dihedral angles different from zero. This optimized structure was used for a second ground state geometry

optimization at the same level of theory with a “VeryTight” convergence criterion and a “UltraFine” integration grid. A frequency calculation was performed with the newly-optimized structure and showed no imaginary frequencies. It is noteworthy that this optimized structure has now a S–S–S–S dihedral angle of 39° and a shorter calculated Au–Au intramolecular distance of 2.863 Å.

{Au₂(S₂CO*i*Pr)₂}₂. A ground-state geometry optimization was carried out in the gas-phase for two molecular units of formula {Au₂(S₂CO*i*Pr)₂}₂, again using the crystal structure¹²⁴ as a starting point. The geometry optimization was conducted with the methodology described for Au₂(S₂COEt)₂ and the frequency calculation revealed no imaginary frequencies. The calculated S–S–S–S dihedral angle is approximately 40° (0° in the crystal structure) and the calculated Au–Au intra and intermolecular distances are 2.871 and 3.052 Å, respectively, (2.8066(7) and 3.0176(7) Å in the crystal structure).

Au₂(S₂CNEt₂)₂. In order to compare with a related dithiocarbamate system, a ground-state geometry optimization was carried out in the gas-phase for a molecular unit of formula Au₂(S₂CNEt₂)₂ using the crystal structure¹²¹ as a starting point. Again, the theoretical method used revealed no imaginary frequencies. Interestingly, the optimized structure has a S–S–S–S dihedral angle of 48°, which is close to the dihedral angle in the crystal structure (40°). The calculated Au–Au intramolecular distance is 2.843 Å, comparable to the value of 2.782(1) Å from the crystal structure.¹²¹

5.1.5. Results and Discussion

Au₂(S₂COEt)₂ crystallizes in the monoclinic space group P2₁ with 2 molecules in the unit cell. The structure contains molecular units of formula Au₂(S₂COEt)₂, shown in Figure 5.1., where 2 xanthate ligands are bridging the two Au(I) centers, leading to the formation of an intramolecular aurophilic interaction with a distance of 2.8292(7) Å and of a typical Au₂S₄C₂ eight-membered ring.^{124, 128} All atoms of this eight-membered ring are coplanar. The average Au–S bond length and S–Au–S angle are 2.29 Å and 173° respectively. The shortest intermolecular Au–Au distance between two molecular units is 3.6620(9) Å. Figure 5.1. shows the 1D zig-zag chain with intermolecular Au–Au interactions. The angles between consecutive Au(I) centers along this chain are approximately 163° and 72°, illustrating this structural feature.

It is noteworthy that the shortest intermolecular Au–Au distance and the geometry of the 1D chain are similar to the propyl-substituted analogue¹²⁴ (3.636(1) Å, zig-zag chain with Au–Au–Au angles of ca. 168° and 71°) and to the butyl-substituted analogue¹²⁸ (3.6436(17) Å, zig-zag chain with Au–Au–Au angles of ca. 167° and 70°).

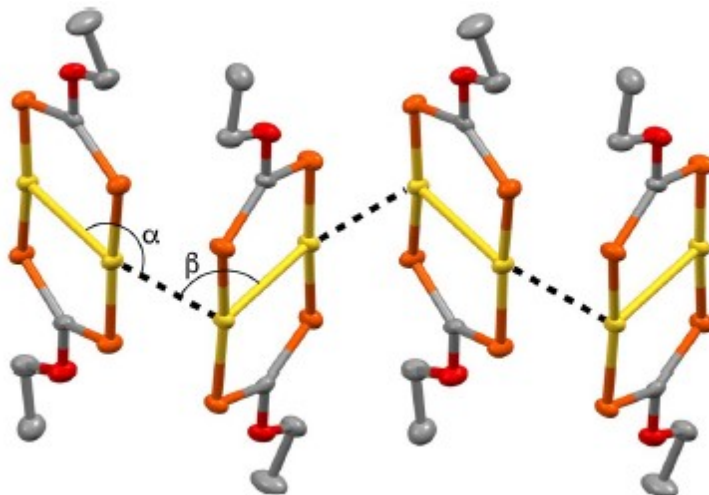


Figure 5.1. $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ 1-D chains with Au–Au intermolecular contacts of ca. 3.66 Å. Au–Au–Au angles along this chain are ca. 163° (α) and 72° (β). Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

These features are distinctly different from $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$, an Au(I) xanthate with kinked 1D chains (Au–Au–Au angles of 148° along the chain) in the solid-state with a much shorter intermolecular Au–Au distance (3.0176(7) Å) or to the quasi-linear 1D chains in many gold(I) dithiocarbamates such as $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ with an intermolecular Au–Au separation of 3.004(1) Å. The intramolecular Au–Au distance of 2.8292(7) Å is shorter than for the parent compounds $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COPr})_2$ (2.8414(10) Å)¹²⁴ and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COBu})_2$ (2.8494(15) Å),¹²⁸ but longer than for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CO}i\text{Pr})_2$ (2.8066(7) Å)¹²⁴ or $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ (2.782(1) Å).¹²¹ However, Au–S, C–S or C–O bond lengths can not be distinguished within three standard deviations from the systems mentioned above. Unfortunately, it is also not possible to distinguish the C–O bond lengths in our system from the C–N bond lengths in $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$. The unit cell parameters were measured at different temperatures from 260 to 100 K. All unit cell parameters (a , b , c , β and V) vary in a linear fashion over this temperature range and decrease upon cooling down the single crystal (Tableau 5.S7.; Figures 5.S1.–5.S5.). This continuous and smooth decrease of the unit cell parameters suggests that no phase transitions occur in this temperature range. Variable-

temperature Raman spectra are shown in Figures 5.2. and 5.3. for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$, respectively. Assignments are given in SI, Tableaux 5.S12. and 5.S13.. Shifts of Raman peaks with temperature span the range $+0.07$ to $-0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ and $+0.009$ to $-0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$. The negative slopes are typical for temperature-dependent Raman experiments.¹⁰⁰ The positive slopes, observed for the peak at approximately 550 cm^{-1} denoted by squares in Figures 5.2. and 5.3. are unusual.

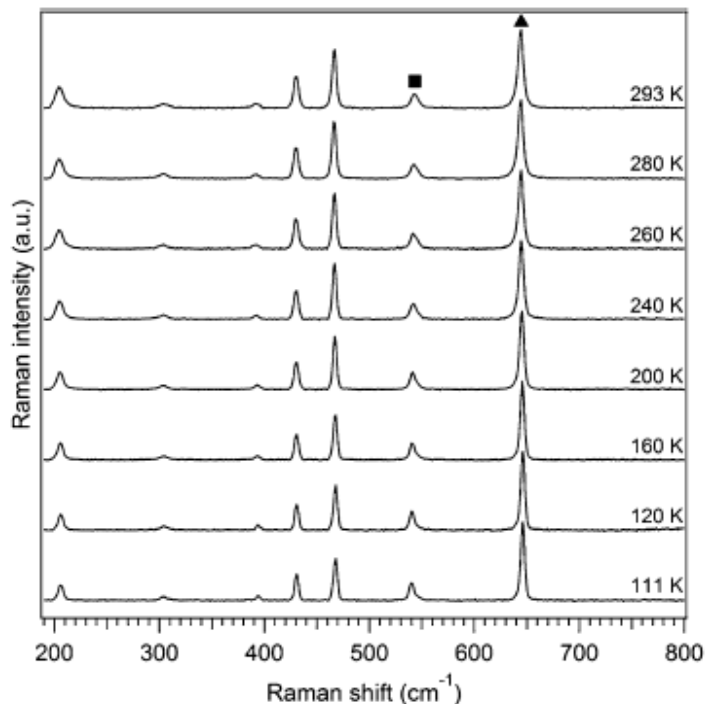


Figure 5.2. Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) at variable temperature of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

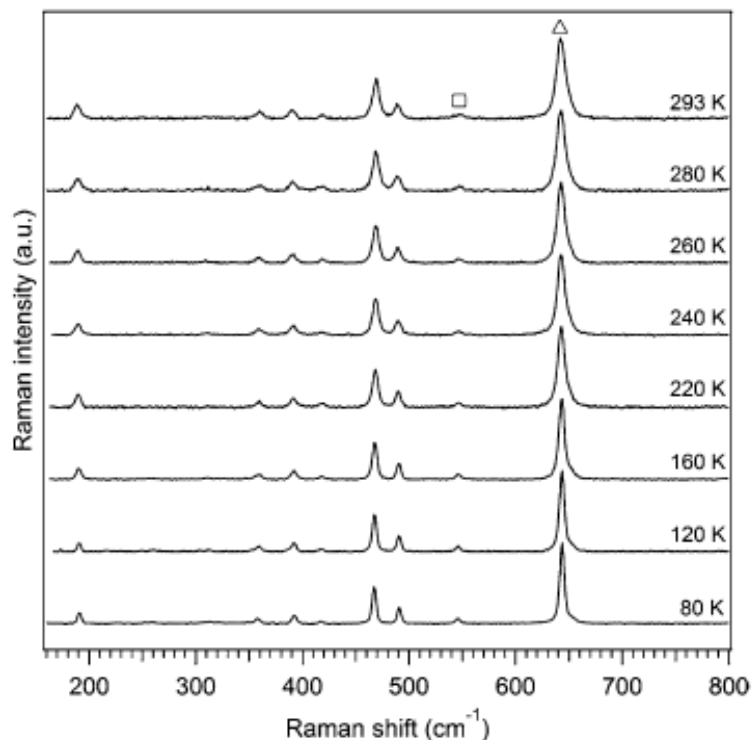


Figure 5.3. Variable-temperature Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$. Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

Raman spectra for both systems show linear, continuous shifts of the Raman peaks with temperature. No appearance or disappearance of Raman peaks was observed, suggesting that no phase transitions occur in the temperature range studied. Pressure-dependent Raman spectra of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ are given in Figure 5.4.. Shifts of Raman peaks span the range $+0.5$ to $-0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ as shown in Figure 5.5.. The positive slopes are a normal behavior due to the pressure-induced volume decrease leading to shorter interatomic distances. The observed positive shifts are typical for pressure-dependent Raman experiments in the pressure range studied here.¹⁰⁰ Pressure-dependent Raman spectra for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ show linear, continuous shifts of the peak maxima. No appearance or disappearance of Raman peaks was observed, indicating that no phase transitions occur in the pressure range studied.

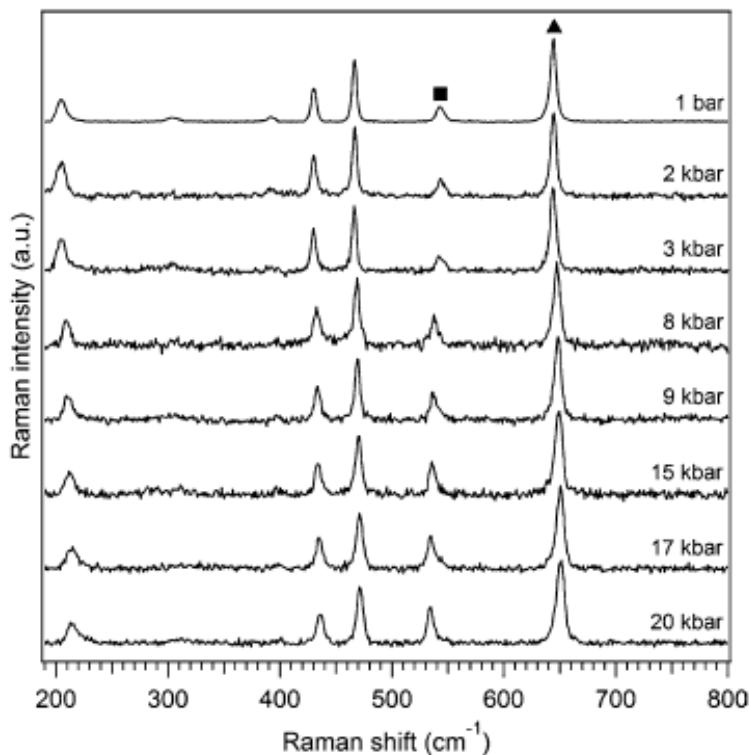


Figure 5.4. Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ at variable pressure. Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

It is interesting to note that the peak at 550 cm^{-1} with a positive slope as temperature increases shows a negative slope as pressure increases, again an unusual behaviour illustrated in Figure 5.5.. The fact that the same qualitative trend is observed for this peak when the volume of the unit cell is decreased (through variation of temperature or pressure) points towards an intermolecular effect.

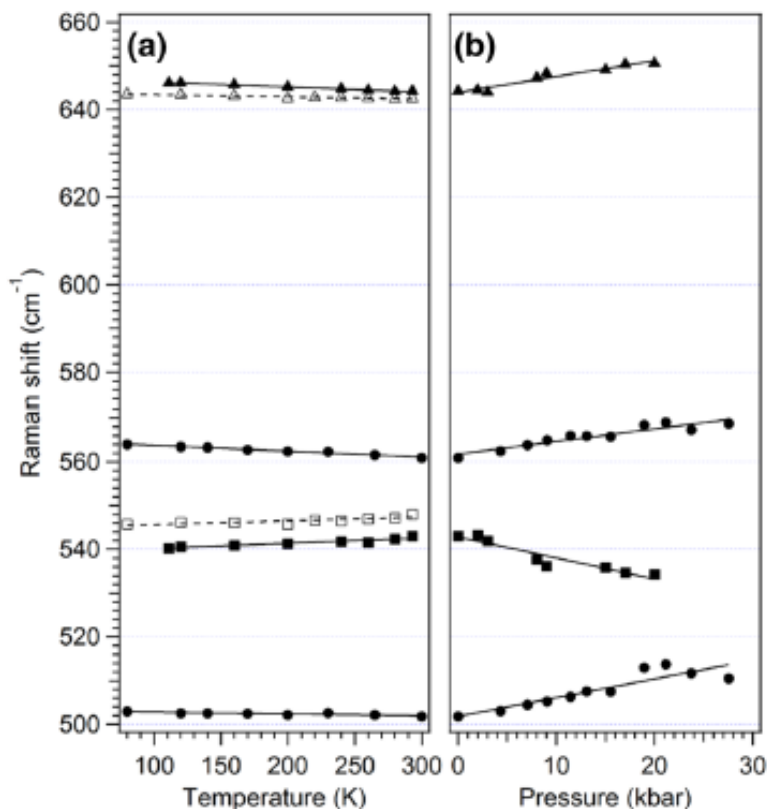


Figure 5.5. Variation of selected Raman peaks with respect to **a** temperature and **b** pressure. Full triangle and square symbols refer to peaks of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ whereas open triangle and square symbols refer to the corresponding peaks in $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$. Full circle symbols refer to peaks of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$.

The optimized structures are in good agreement with experimental data (SI, Tableaux 5.S8.–5.S11.), except for the S–S–S dihedral angle for both Au(I) xanthate systems. The calculated structures for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ have S atoms below and above the plane, even though the experimental crystal structures show the four sulphur atoms in the plane of the $\text{Au}_2\text{S}_4\text{C}_2$ eight-membered ring. It was possible for the *i*-Pr-substituted system to obtain a DFT-optimized structure in the gas-phase with four S atoms in the same plane (saddle point, 1 imaginary frequency) and another structure with out-of-plane S atoms (minimum, no imaginary frequency). Interestingly, the saddle-point structure (four sulphur atoms in a same plane) possesses an intramolecular Au–Au distance of 2.884 Å, longer than for the minimum-energy structure (sulphur atoms below and above the plane, 2.863 Å). The calculated Gibbs free energy for the conversion of the saddle-point structure to the calculated minimum is approximately –8 kJ/mol (gas-phase, PBE1PBE/Lan12dz, T = 298.15 K). This distortion of the ligand can be a

means of achieving a shorter, more favorable Au–Au distance, while also relieving S–S repulsion¹²⁴ which increases as the Au–Au distance decreases for four planar S atoms. This capability of the ligand to distort to achieve a shorter M–M distance has already been reported for Ir₂(dimen)₄²⁺ complexes.¹³⁰ This observation of a distortion of the ligand with out-of-plane sulphur atoms is observed in several crystal structures of Au(I) xanthates or analogues.^{121, 124} However, the threshold Au–Au distance at which this deformation occurs is difficult to identify, as it is dependent on several intra and possibly intermolecular interactions. A comparison of experimental Raman spectra with DFT-calculated spectra is given in Figure 5.6. for individual complexes of both xanthates and for a dithiocarbamate, Au₂(S₂CNEt₂)₂, with ligand substituents identical to the xanthate illustrated in Figure 5.1.. The overall agreement between calculated and experimental spectra is satisfactory, but definitely better for the dithiocarbamate than for the xanthates.

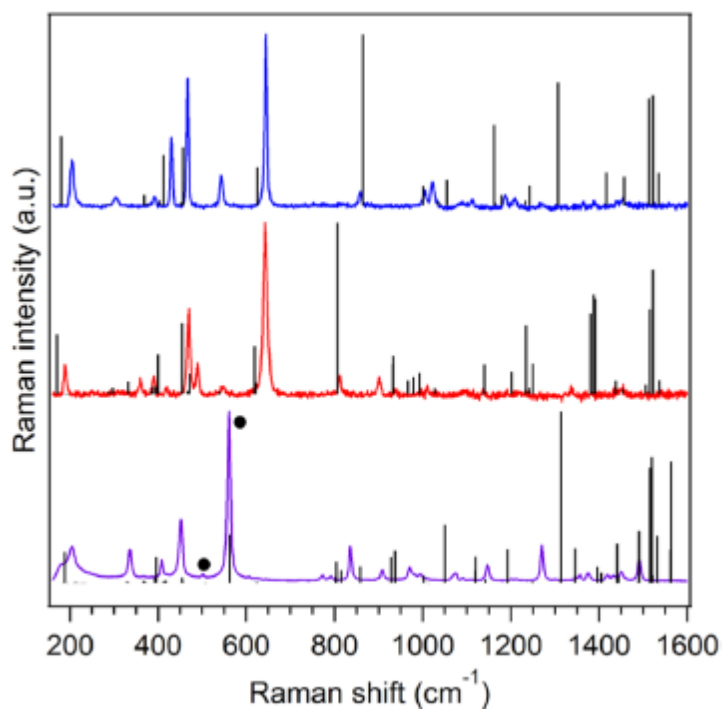


Figure 5.6. Experimental Raman spectra at room temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) of Au₂(S₂COEt)₂ (top, blue), Au₂(S₂CO*i*Pr)₂ (middle, red) and Au₂(S₂CNEt₂)₂ along with DFT-calculated Raman spectra (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz, gas-phase, one molecular unit). Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

Frontier molecular orbitals were calculated for both xanthate systems in the gas-phase at the PBE1PBE/Lanl2dz level of theory and shown in Figure 5.7.. Considering a single molecular unit, DFT calculations reveal similar HOMO and LUMO characteristics for both Au(I) xanthates (Figure 5.7.). The HOMO is mainly centered on the Au(I) centers with some contributions of the S atoms and possesses a Au(I)-Au(I) σ^* character. In contrast, the LUMO is centered on the S₂C-O fragment of the xanthate moiety and is π^* in nature. Therefore, for a single molecular unit, the lowest energy excited state is calculated to be a metal-metal to ligand charge transfer (MMLCT) state. The calculated HOMO–LUMO gap is similar for both systems in this situation (ca. 36700 cm⁻¹, Figure 5.8.), but represents better the Au₂(S₂COEt)₂ system, with long intermolecular Au–Au contacts in the solid-state (3.66 Å). Consequently, we expect for Au₂(S₂COEt)₂ a high-lying MMLCT excited state, a conclusion supported by the absence of luminescence in the visible wavelength range at room temperature upon excitation with a 488 nm laser. This is in stark contrast to the corresponding Au(I) dithiocarbamate Au₂(S₂CNEt₂)₂ with short Au–Au intermolecular contacts (ca. 3.00 Å)¹²¹ and a luminescence centered at approximately 550 nm¹⁴ in the same conditions. Given that Au₂(S₂CO*i*Pr)₂ possesses also short Au–Au intermolecular contacts (ca. 3.02 Å),¹²⁴ the intermolecular aurophilic interaction needs to be taken into account explicitly in the DFT calculations to correctly describe the nature of the frontier molecular orbitals. DFT calculations on a pair of molecular units were attempted for both Au(I) xanthates. For Au₂(S₂COEt)₂, the intermolecular Au–Au distance in the crystal structure is about 3.66 Å, corresponding to a weak aurophilic interaction. A geometry optimization with the same method failed to yield an optimized structure in good agreement with the experiment and tended to significantly shorten the intermolecular Au–Au distance. For Au₂(S₂CO*i*Pr)₂, the intermolecular aurophilic interaction is stronger and the geometry optimization successfully converged to an acceptable structure. The HOMO for a pair of molecular units of Au₂(S₂CO*i*Pr)₂ is located predominantly on the Au(I) centers with some contributions from the S atoms and displays a Au(I)–Au(I) σ^* character for the intra- and intermolecular aurophilic interactions, as illustrated in Figure 5.7.. The LUMO is mainly centered on the Au(I) centers involved in the intermolecular aurophilic interaction with some electronic density on the S₂C–O fragments of the xanthate moiety. Unlike the HOMO, the LUMO rather possesses a Au(I)–Au(I) σ character for the intermolecular aurophilic interaction (Figure 5.7.). When a pair of molecular units with a significant intermolecular aurophilic

interaction is considered, the lowest-energy excited state corresponds to a metal-metal centered (MMC) state. The nature of the HOMO and the LUMO for this pair of molecular units resembles the reported calculations for a pair of molecular units of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$.¹⁴

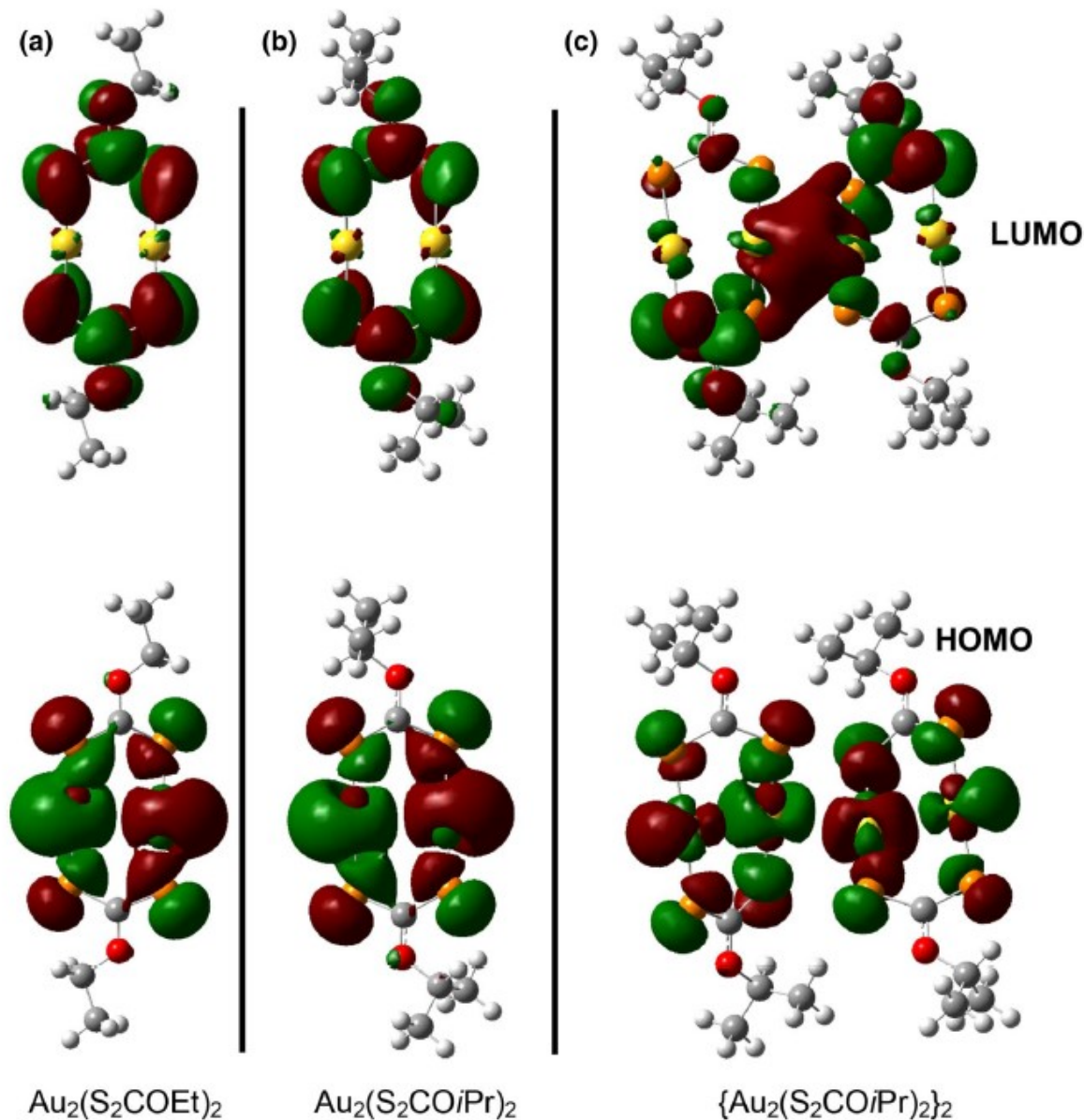


Figure 5.7. Isodensity plots (0.02 atomic units) of HOMO (bottom panel) and LUMO (top panel) of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ and $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ calculated in the gas-phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lanl2dz). $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ was modeled in **a** as a single molecular unit whereas $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ was modeled in **b** as a single molecular unit and in **c** as a pair of molecular units.

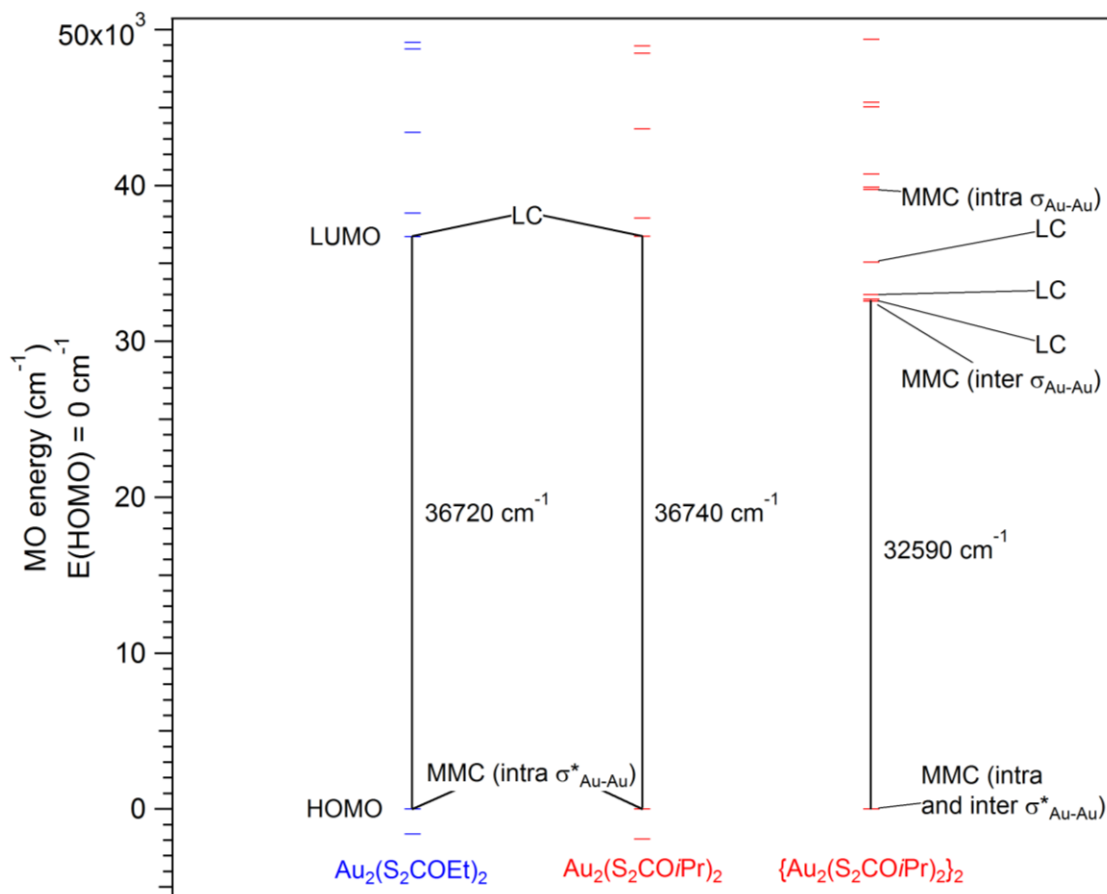


Figure 5.8. Molecular orbital energy scheme calculated in the gas-phase (Gaussian 09, PBE1PBE/Lan12dz) for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ modeled as a molecular unit (left), for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2$ modeled as a molecular unit (middle) and a pair of molecular units (right). Corresponding HOMO–LUMO gap is given on the figure. LC designates a π^* orbital centered on the $\text{S}_2\text{C–O}$ fragment of the xanthate moiety. Intra and inter designate the intramolecular and intermolecular Au(I)–Au(I) interaction, respectively.

DFT calculations illustrate the defining influence of the metal-metal chain geometry for the frontier orbital characteristics. Raman spectroscopy reveals subtle but quantitative differences between gold(I) xanthates and related dithiocarbamates, leading to unusual shifts of some frequencies at variable temperature and pressure, key characteristics beyond the crystal structure.

Acknowledgements

Research grants and fellowships (to N. B.-D. and P. K. C.) from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada are gratefully acknowledged.

5.1.6. Supporting Information

Tableau 5.S1. Crystal data and structure refinement for Au₂(S₂COEt)₂.

Empirical formula	C ₆ H ₁₀ Au ₂ O ₂ S ₄
Formula weight	636.31
Temperature/K	150
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a/Å	6.9777(3)
b/Å	7.4140(4)
c/Å	11.8437(5)
α/°	90
β/°	100.440(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	602.56(5)
Z	2
ρ _{calc} /mg/mm ³	3.507
m/mm ⁻¹	51.392
F(000)	568.0
Crystal size/mm ³	0.12 × 0.05 × 0.03
2Θ range for data collection	7.59 to 140.796°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 6, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	19082
Independent reflections	1841[R(int) = 0.0546]
Data/restraints/parameters	1841/1/129
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0325, wR ₂ = 0.0843
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0325, wR ₂ = 0.0844
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.50/-2.35
Flack parameter	0.35(3)

Tableau 5.S2. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Au1	5802.2(8)	7171.2(8)	10251.4(4)	19.50(19)
Au2	8149.1(8)	5000.9(9)	9083.6(4)	19.66(19)
S1	8049(4)	7160(13)	11935(3)	22.0(7)
S2	10677(5)	4908(12)	10606(3)	22.3(8)
S3	3371(5)	7282(12)	8677(3)	22.7(9)
S4	5943(5)	4856(11)	7412(3)	20.9(9)
O1	11381(13)	5997(15)	12738(7)	24(2)
O2	2614(13)	6062(15)	6594(7)	22(2)
C1	10090(20)	6000(20)	11761(10)	20(3)
C2	13215(18)	5050(30)	12811(10)	24(3)
C3	14340(20)	5250(30)	13997(13)	34(4)
C4	3902(18)	6115(19)	7563(10)	18(3)
C5	710(20)	6900(20)	6535(11)	28(3)
C6	-520(30)	6310(30)	5414(13)	41(4)

Tableau 5.S3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11} + \dots + 2hka \times b \times U_{12}]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au1	22.2(3)	20.0(3)	17.6(3)	-2.7(2)	7.2(2)	2.6(3)
Au2	24.0(3)	19.3(3)	17.0(3)	-1.3(2)	7.1(2)	4.3(2)
S1	18.7(14)	27.1(19)	20.2(14)	-2(2)	3.6(11)	7(2)
S2	21.8(15)	27(2)	19.0(14)	-4(2)	5.4(11)	6(2)
S3	23.4(15)	24(2)	21.5(15)	-3.5(19)	6.2(12)	3.4(19)
S4	20.9(14)	23(3)	18.6(13)	-4.8(19)	3.4(11)	4(2)
O1	22(5)	32(6)	20(4)	-5(4)	5(3)	1(5)
O2	20(4)	30(6)	18(4)	-2(4)	7(3)	3(4)
C1	29(6)	19(8)	13(5)	-2(5)	5(5)	-4(6)
C2	19(6)	32(8)	20(6)	0(7)	4(5)	-1(7)
C3	32(8)	32(9)	36(7)	-5(7)	2(6)	2(7)
C4	19(6)	17(7)	18(5)	5(5)	6(4)	-1(5)
C5	35(7)	28(9)	23(6)	-5(7)	8(5)	5(7)
C6	37(8)	53(11)	29(7)	-12(8)	-6(6)	14(9)

Tableau 5.S4. Bond lengths for $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$.

Atom	Atom	Length/ \AA	Atom	Atom	Length/ \AA
Au1	Au2	2.8292(7)	S4	C4	1.739(14)
Au1	S1	2.303(3)	O1	C1	1.332(15)
Au1	S3	2.284(3)	O1	C2	1.447(17)
Au2	S2	2.284(3)	O2	C4	1.324(14)
Au2	S4	2.280(3)	O2	C5	1.455(17)
S1	C1	1.710(16)	C2	C3	1.486(18)
S2	C1	1.700(14)	C5	C6	1.51(2)
S3	C4	1.674(14)			

Tableau 5.S5. Bond angles for Au₂(S₂COEt)₂.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
S1	Au1	Au2	93.32(15)	C1	O1	C2	120.2(11)
S3	Au1	Au2	91.80(14)	C4	O2	C5	119.9(10)
S3	Au1	S1	174.72(18)	S2	C1	S1	131.6(8)
S2	Au2	Au1	93.65(14)	O1	C1	S1	110.0(9)
S4	Au2	Au1	95.28(13)	O1	C1	S2	118.4(10)
S4	Au2	S2	171.0(2)	O1	C2	C3	108.5(12)
C1	S1	Au1	110.4(5)	S3	C4	S4	131.4(8)
C1	S2	Au2	110.9(5)	O2	C4	S3	119.1(10)
C4	S3	Au1	112.8(5)	O2	C4	S4	109.5(9)
C4	S4	Au2	108.8(4)	O2	C5	C6	106.8(12)

Tableau 5.S6. Hydrogen atom coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Au₂(S₂COEt)₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H2A	13963	5566	12252	28
H2B	12975	3760	12629	28
H3A	15619	4687	14047	51
H3B	13630	4671	14540	51
H3C	14506	6539	14185	51
H5A	838	8229	6560	34
H5B	112	6505	7190	34
H6A	123	6651	4777	62
H6B	-1800	6897	5321	62
H6C	-693	4997	5418	62

Tableau 5.S7. Unit cell parameters of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ as a function of temperature.

Temperature (K)	100	140	150	180	220	260
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a (Å)	6.9592(6)	6.9636(5)	6.9777(3)	6.9824(5)	6.9932(5)	7.0005(15)
b (Å)	7.3915(6)	7.4078(6)	7.4140(4)	7.4329(5)	7.4590(6)	7.4930(17)
c (Å)	11.8083(6)	11.8410(6)	11.8437(5)	11.8538(6)	11.8787(6)	11.9019(19)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	100.255(5)	100.370(4)	100.440(2)	100.515(4)	100.730(4)	101.026(13)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
Volume (Å ³)	597.70(8)	600.84(7)	602.56(5)	604.87(7)	608.79(7)	612.8(2)

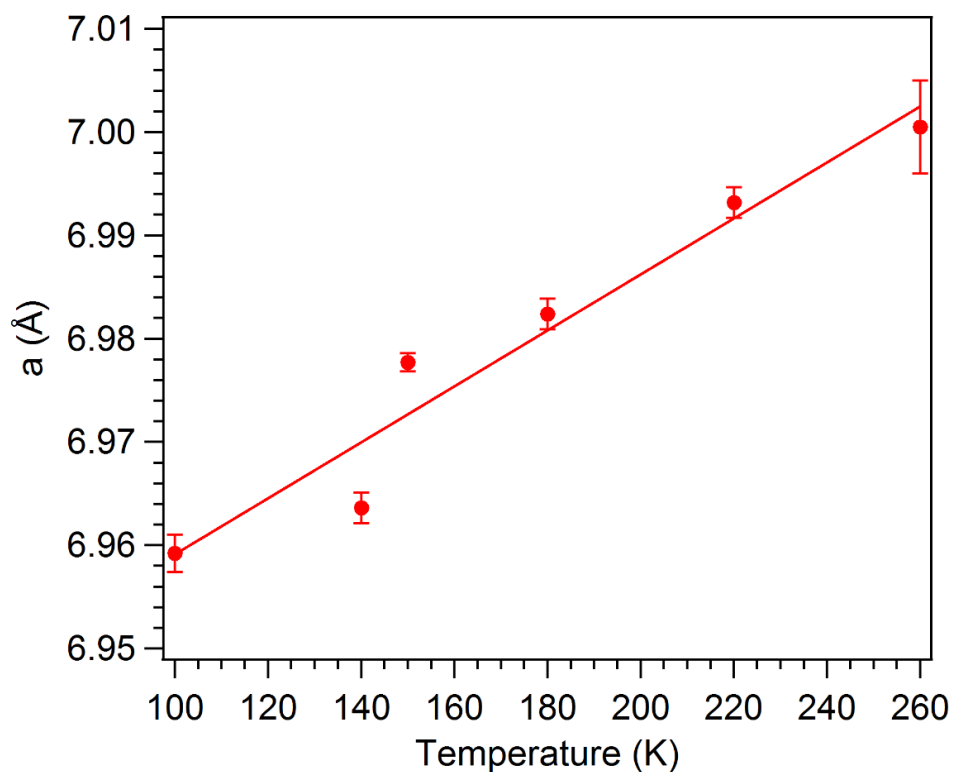


Figure 5.S1. Temperature-dependence of the unit cell parameter a for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations.

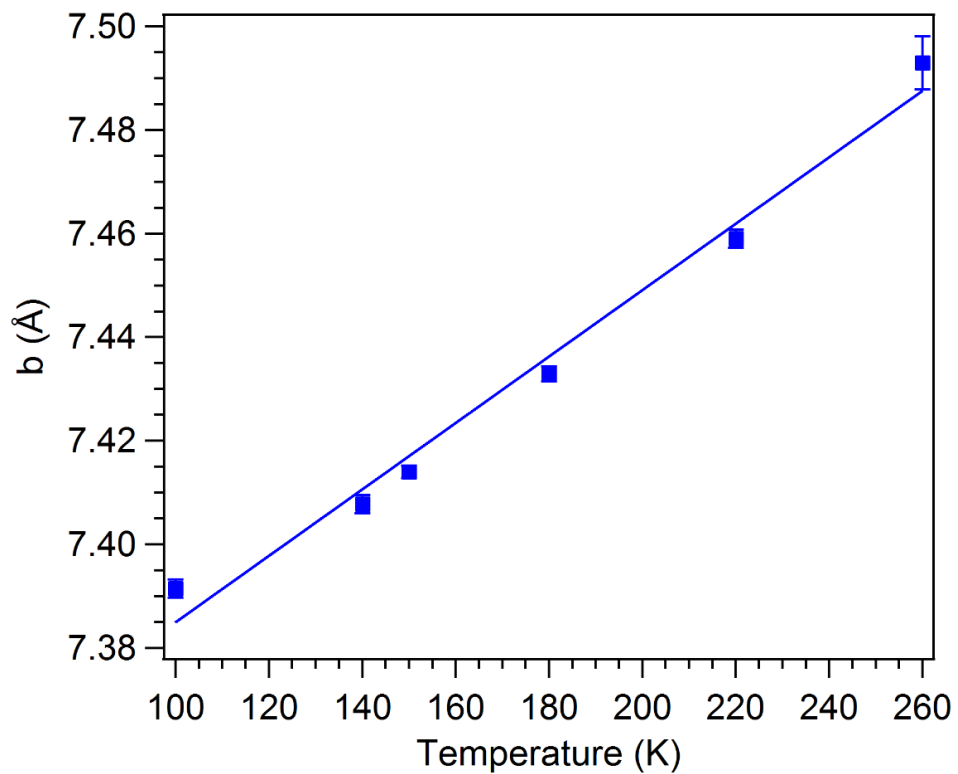


Figure 5.S2. Temperature-dependence of the unit cell parameter b for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations.

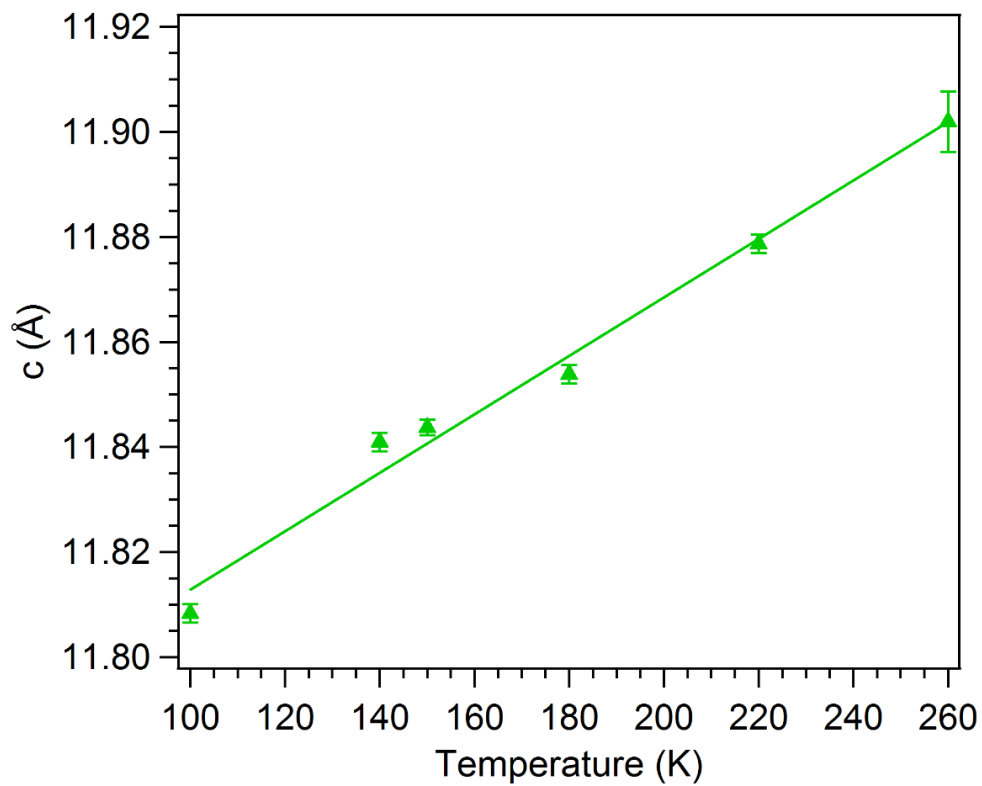


Figure 5.S3. Temperature-dependence of the unit cell parameter c for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations.

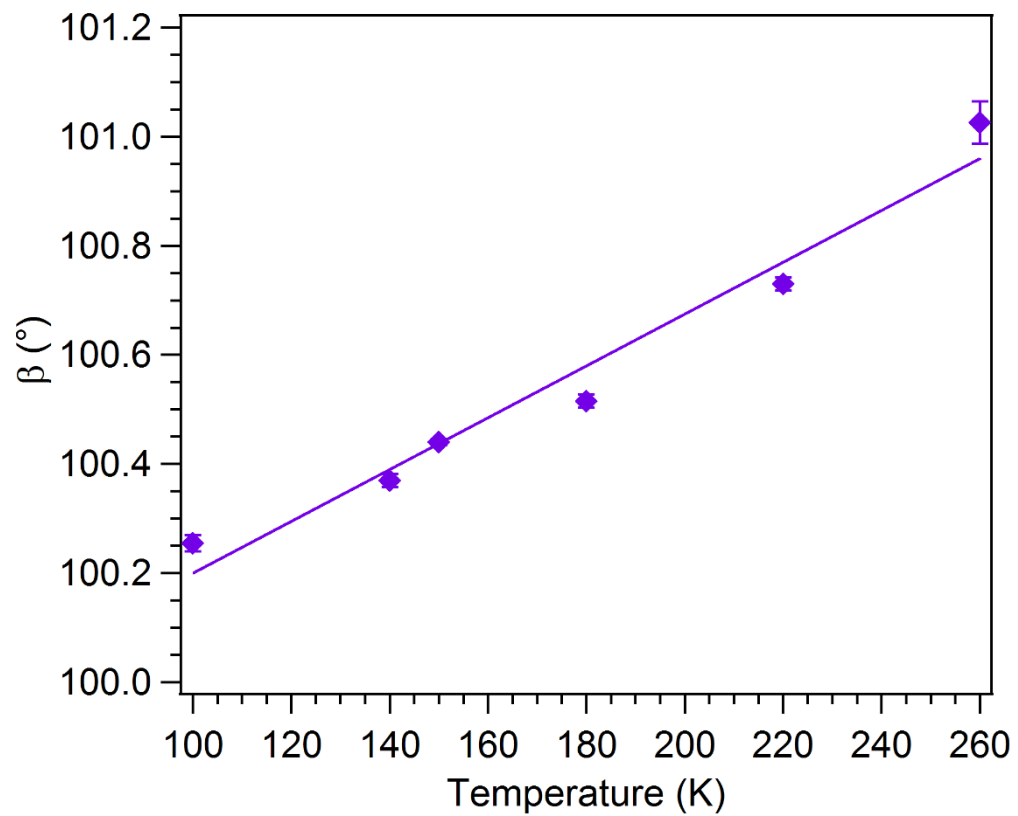


Figure 5.S4. Temperature-dependence of the unit cell parameter β for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations.

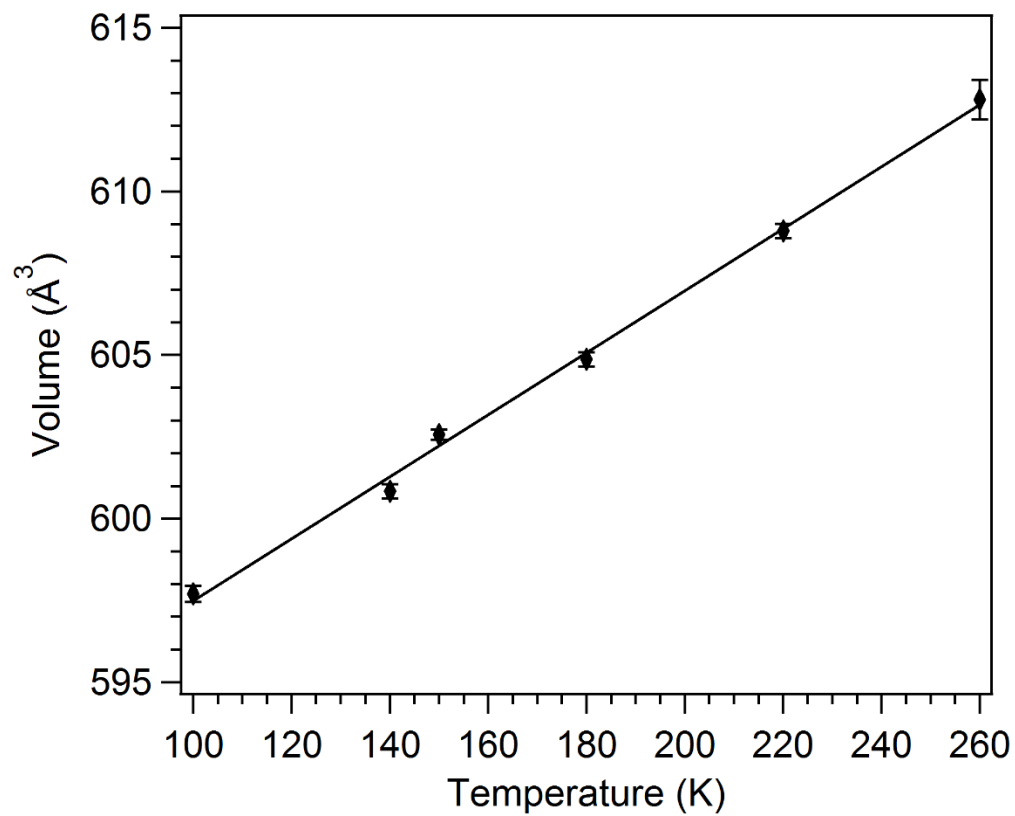


Figure 5.S5. Temperature-dependence of the unit cell volume for the crystal structure of $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Error bars correspond to three standard deviations.

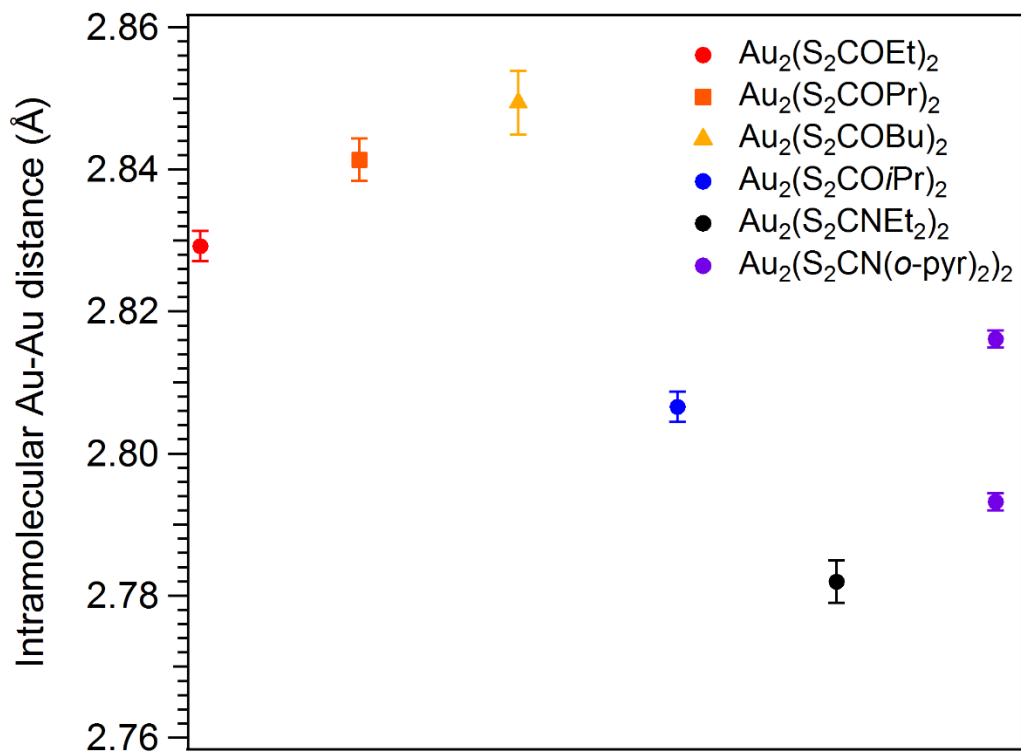


Figure 5.S6. Comparison of intramolecular Au(I)-Au(I) distances for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{124, 128} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl.

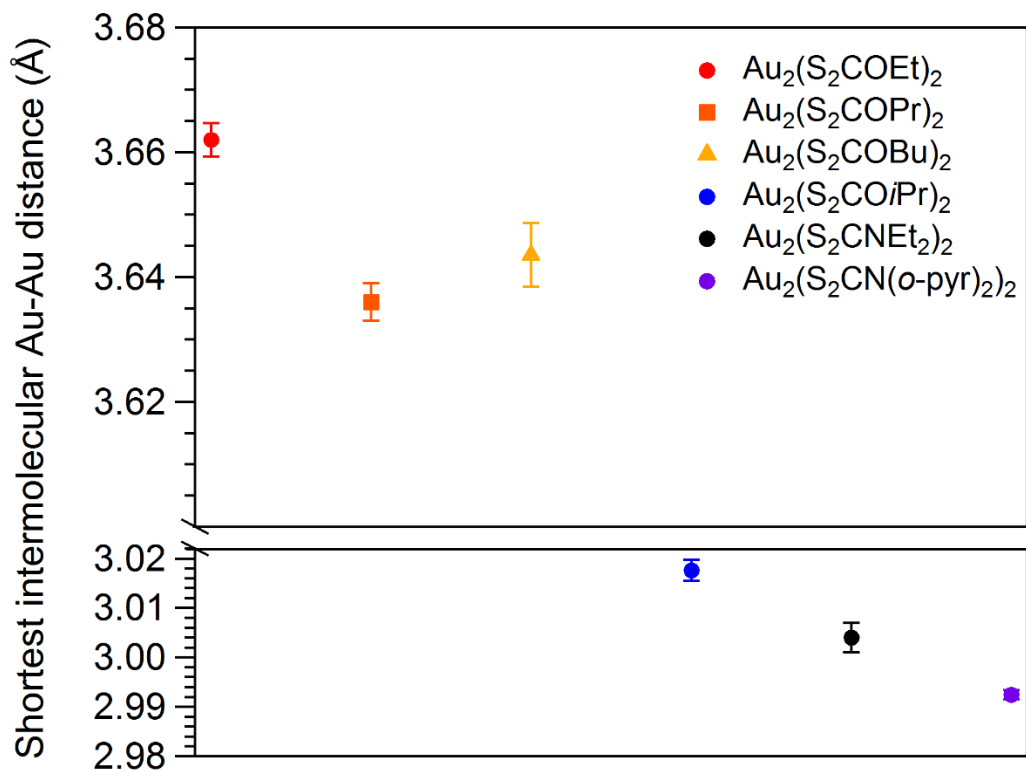


Figure 5.S7. Comparison of shortest intermolecular Au(I)-Au(I) distances for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{17, 21} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl.

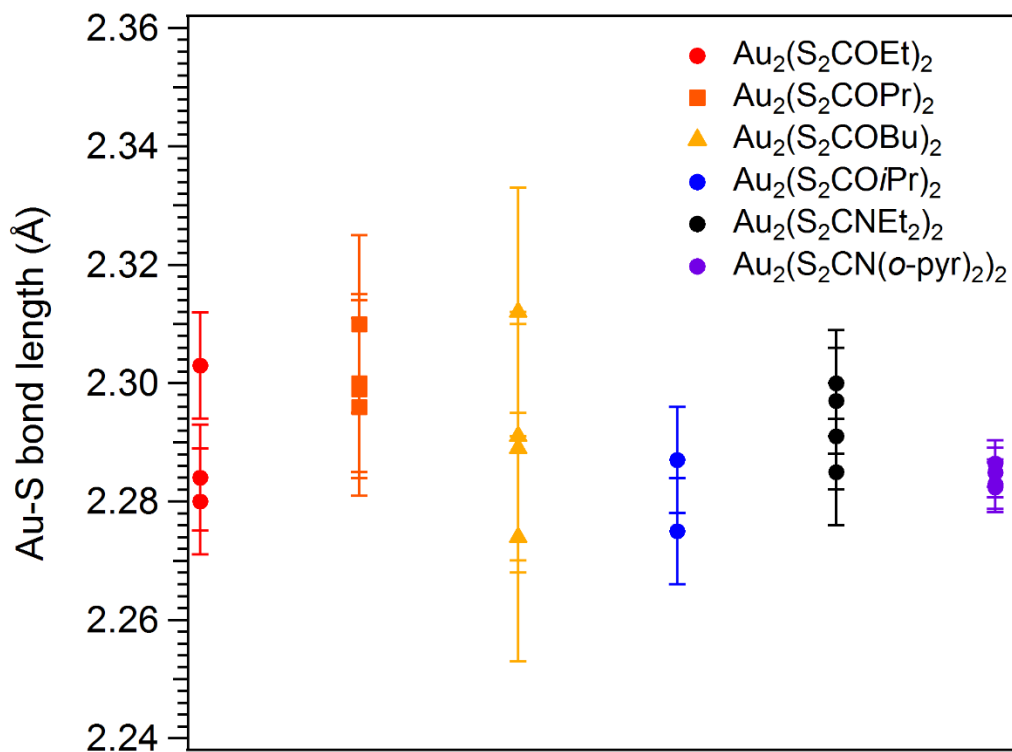


Figure 5.S8. Comparison of Au-S bond lengths for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{17, 21} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl.

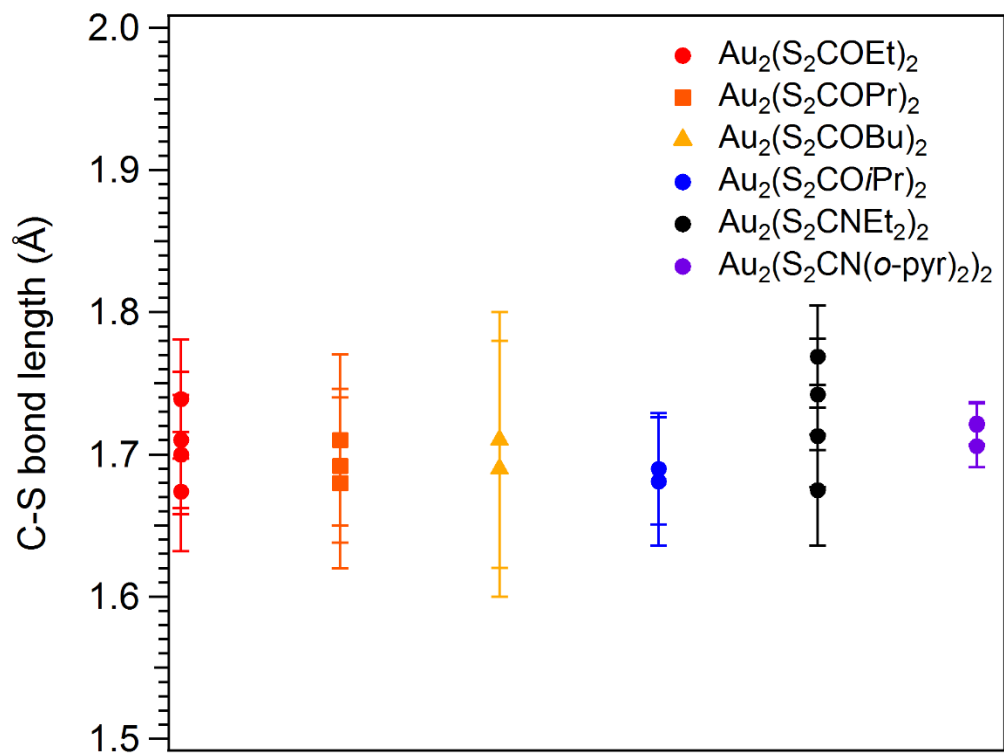


Figure 5.S9. Comparison of C-S bond lengths for the structurally characterized Au(I) xanthate $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COEt})_2$ (this work) and other related Au(I) xanthates^{17, 21} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl.

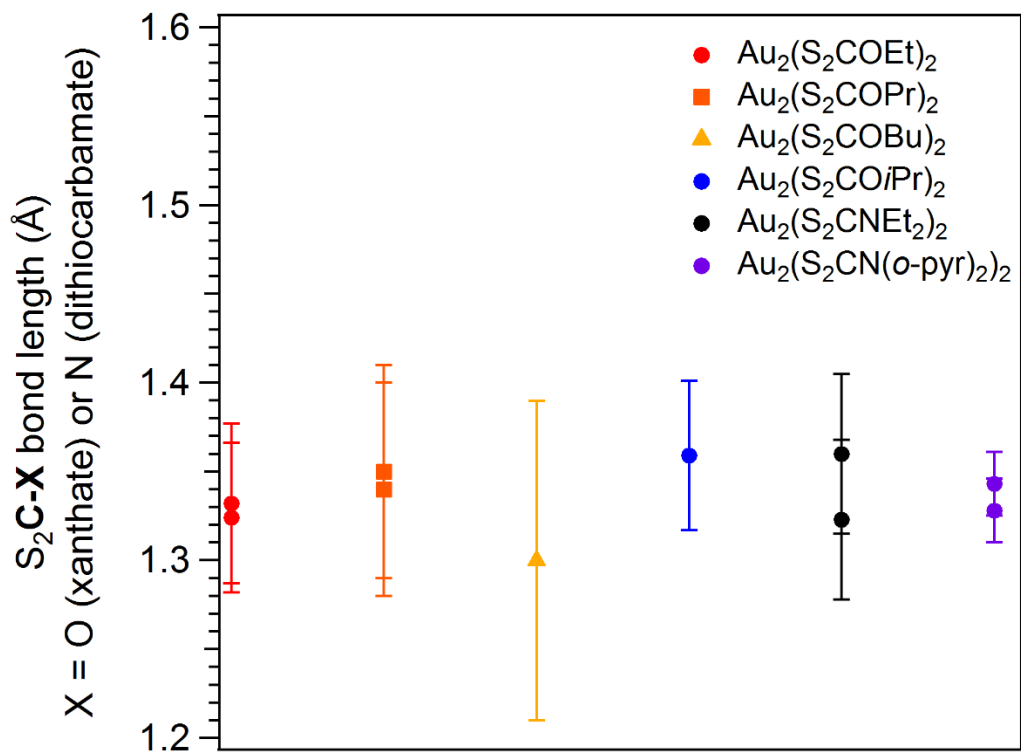


Figure 5.S10. Comparison of C-X bond lengths (S₂C-X fragment of the xanthate or dithiocarbamate moiety) for the structurally characterized Au(I) xanthate Au₂(S₂COEt)₂ (this work) and other related Au(I) xanthates^{17, 21} and dithiocarbamates.^{118, 121} Error bars correspond to three standard deviations. The abbreviation *o*-pyr stands for *ortho*-pyridyl.

Tableau 5.S8. Comparison of selected bond lengths and angles of Au₂(S₂COEt)₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09)⁷ at the PBE1PBE¹³/Lan12dz¹⁰⁴ level of theory (one molecular unit, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values.

	Bond lengths (Å) or angles (°)		Relative diff. (%)
	Exp. (XRD)	Calc.	
Au-Au	2.8292(7)	2.869	1.4
Au-S	2.303(3)	2.411	5.6
	2.284(3)	2.420	
	2.284(3)	2.420	
	2.280(3)	2.411	
C-S	1.710(16)	1.758	3.0
	1.700(14)	1.754	
	1.674(14)	1.754	
	1.739(14)	1.758	
C-O (xanthate moiety)	1.332(15)	1.345	1.3
	1.324(14)	1.345	
C-O (C is part of R)	1.447(17)	1.482	2.2
	1.455(17)	1.482	
S-Au-S angle	175	176	1.8
	171	176	
S-S-S-S dihedral angle	3	36	--

Tableau 5.S9. Comparison of selected bond lengths and angles¹²⁴ of Au₂(S₂COiPr)₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09)⁷ at the PBE1PBE¹³/Lanl2dz¹⁰⁴ level of theory (one molecular unit, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values and for the minimum energy structure.

	Bond lengths (Å) or angles (°)			Relative diff. (%)
	Exp. (XRD) ¹²⁴	Calc.		
		Saddle-point	Minimum	
Au-Au	2.8066(7)	2.884	2.863	2.0
Au-S	2.275(3)	2.419	2.410	5.9
		2.409	2.420	
	2.287(3)	2.409	2.420	
		2.419	2.411	
C-S	1.681(15)	1.758	1.757	4.4
		1.755	1.761	
	1.690(13)	1.755	1.762	
		1.758	1.757	
C-O (xanthate moiety)	1.359(14)	1.342	1.341	-1.4
		1.342	1.340	
C-O (C is part of R)	1.465(18)	1.501	1.502	2.5
		1.501	1.501	
S-Au-S angle	172	172	177	2.7
		172	177	
S-S-S-S dihedral angle	0	0	39	--

Tableau 5.S10. Comparison of selected bond lengths and angles¹²⁴ of $\{\text{Au}_2(\text{S}_2\text{COiPr})_2\}_2$ with DFT-calculated ones (Gaussian 09)⁷ at the PBE1PBE¹³/Lan12dz¹⁰⁴ level of theory (two molecular units, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values.

	Bond lengths (Å) or angles (°)		Relative diff. (%)
	Exp. (XRD) ¹²⁴	Calc.	
Au-Au	2.8066(7)	2.871	2.3
	3.0176(7)	3.052	1.1
Au-S	2.275(3)	2.408	6.0
		2.420	
		2.427	
		2.420	
	2.287(3)	2.420	
		2.427	
		2.420	
		2.408	
C-S	1.681(15)	1.757	4.3
		1.761	
		1.759	
		1.757	
	1.690(13)	1.757	
		1.759	
		1.761	
		1.757	
C-O (xanthate moiety)	1.359(14)	1.340	-1.3
		1.343	
		1.343	
		1.340	
C-O (C is part of R)	1.465(18)	1.503	2.5
		1.500	

		1.503	
		1.500	
S-Au-S angle	172	176	2.7
		178	
		178	
		176	
S-S-S-S dihedral angle	0	40	--
		40	

Tableau 5.S11. Comparison of selected bond lengths and angles¹²¹ of Au₂(S₂CNEt₂)₂ with DFT-calculated ones (Gaussian 09)⁷ at the PBE1PBE¹³/Lanl2dz¹⁰⁴ level of theory (one molecular unit, gas-phase). When several values are present, the relative difference is calculated on the average of those values.

	Bond lengths (Å) or angles (°)		Relative diff. (%)
	Exp. (XRD) ¹²¹	Calc.	
Au-Au	2.782(1)	2.843	2.2
Au-S	2.300(3)	2.410	5.1
	2.291(3)	2.410	
	2.297(3)	2.410	
	2.285(3)	2.410	
C-S	1.742(13)	1.784	3.5
	1.675(13)	1.784	
	1.713(12)	1.784	
	1.769(12)	1.784	
C-N (dithiocarbamate moiety)	1.360 (15)	1.350	0.7
	1.323 (15)	1.350	
C-N (C is part of R)	1.511 (21)	1.482	0.4
	1.494 (19)	1.482	
	1.433 (18)	1.482	
	1.464 (17)	1.482	
S-Au-S angle	177	179	1.1
	177	179	
S-S-S-S dihedral angle	40	48	19.0

Tableau 5.S12. Experimental and DFT-calculated Raman frequencies (Gaussian 09,⁷ PBE1PBE¹³/Lanl2dz,¹⁰⁴ one molecular unit in gas-phase) of Au₂(S₂COEt)₂.

Raman frequency (cm ⁻¹)		Linear-fit slopes ± 95 % conf. int.		Assignment
Exp.*	Calc.	T-dependent slope (cm ⁻¹ /K)	P-dependent slope (cm ⁻¹ /kbar)	
205	180.49	(-0.008 ± 0.002)	(0.6 ± 0.1)	Breathing mode involving all the molecule
305	290.92 and 279.39	(0.003 ± 0.006)	(0.4 ± 0.3)	In-plane vibration involving the O-CS ₂ fragment + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
393	368.00	(-0.009 ± 0.004)	(0.4 ± 0.1)	S-C-S bending mode (both fragment in phase)+ CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
431	412.52	(-0.004 ± 0.001)	(0.31 ± 0.08)	S-C-S bending mode + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
467	456.37	(-0.009 ± 0.001)	(0.28 ± 0.06)	O-C-S bending mode + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
544	623.94	(0.012 ± 0.004)	(-0.5 ± 0.2)	Symm. C-S stretching (both fragment in phase) + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
645	864.12	(-0.012 ± 0.001)	(0.36 ± 0.09)	O-CH ₂ stretching + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
816	--	**	**	--
858	1001.16	(-0.012 ± 0.004)	(0.2 ± 0.1)	Antisymm. C-S stretching, but both xanthate moiety fragments are out of phase + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
1005	1035.65	(-0.007 ± 0.003)	(0.5 ± 0.1)	Antisymm. C-S stretching, but both xanthate moiety fragments are in phase + CH ₃ rocking + CH ₂ rocking
1022	1054.69	(-0.019 ± 0.003)	(0.5 ± 0.1)	CH ₃ rocking + C(CH ₃)-C(CH ₂) stretching + O-CH ₂ stretching
1091	1161.32	(0.07 ± 0.04)	**	CH ₃ rocking + C(CH ₃)-C(CH ₂) stretching + small S-C-S bending mode

1113	1163.28	(-0.022 ± 0.004)	(0.4 ± 0.1)	CH ₃ rocking + C(CH ₃)-C(CH ₂) stretching + small S-C-S bending mode
1145	1177.98	**	**	CH ₂ and CH ₃ group twisting
1188	1233.11	(-0.024 ± 0.005)	(0.5 ± 0.9)	Antisymm. C-O stretching vibration (C of the xanthate moiety) + umbrella mode of CH ₂
1209	1242.24	(-0.028 ± 0.007)	(0.3 ± 0.1)	Symm. or in phase C-O stretching vibration (C of the xanthate moiety) + umbrella mode of CH ₂
1269	1306.20	(0.00 ± 0.02)	**	CH ₂ twisting and to a lesser extent CH ₃ twisting
1342	--	**	**	--
1365	1416.49	(0.00 ± 0.02)	**	Deformation of CH ₂ groups and CH ₃ in a much lesser extent, umbrella mode
1390	1457.00	(0.00 ± 0.02)	**	Deformation of CH ₃ groups and CH ₂ in a much lesser extent, umbrella mode
1442	1512.56	(0.02 ± 0.03)	**	H-C-H deformation (CH ₃ only)
1455	1521.75	(-0.03 ± 0.03)	**	H-C-H deformation (scissoring mode), some CH ₃ and a lot of CH ₂
1463	1534.66	**	**	H-C-H deformation (scissoring mode), a lot of CH ₃ and some of CH ₂
2717	3089.06,	**	**	C-H stretching vibration
2882	3089.10,		**	
2917	3105.75,		**	
2945	3172.27,		**	
2955	3172.28,		**	
2992	3190.87, 3190.88, 3207.46 and 3207.47		**	

*Measured at 293 K

**Too weak to be measured precisely.

Tableau 5.S13. Experimental and DFT-calculated Raman frequencies (Gaussian 09,⁷ PBE1PBE¹³/Lan12dz,¹⁰⁴ one molecular unit in gas-phase) of Au₂(S₂COiPr)₂.

Raman frequency (cm ⁻¹)		Linear-fit slopes ± 95 % conf. int.	Assignment
Exp.*	Calc.	T-dependent slope (cm ⁻¹ /K)	
189	170.13	(-0.010 ± 0.002)	Breathing mode involving all the molecule
309	288.04 and 296.92	(-0.02 ± 0.01)	Mode involving the O-CS ₂ fragment + CH ₃ rocking + CH rocking (g and u mode respectively)
360	332.31	(0.006 ± 0.005)	Symm. (all molecule) Au-S stretching + CH ₃ rocking + CH rocking
390	384.95 and 388.07	(-0.009 ± 0.003)	O-CS ₂ fragment out-of-plane deformation + CH ₃ rocking + CH rocking
419	393.52 and 399.17	(0.003 ± 0.004)	Antisymm. (all molecule) CS ₂ deformation vibration (scissor mode) + CH ₃ rocking + CH rocking and symm. (all molecule) CS ₂ deformation vibration (scissor mode) + CH ₃ rocking + CH rocking
469	452.15 and 454.72	(0.009 ± 0.002)	Symm. C-S stretching + CH ₃ rocking + CH rocking
489	467.18 and 470.53	(-0.008 ± 0.002)	C-O-C bending mode + assym. C-S stretching + CH ₃ rocking + CH rocking
548	619.13 and 620.38	(0.009 ± 0.005)	Strong C-S stretching + C-O-C bending + CH ₃ rocking + CH rocking
642	806.20 and 806.43	(-0.005 ± 0.002)	O-CH stretching + CH ₃ rocking + CH rocking
812	931.66 and 933.56	(-0.010 ± 0.002)	CH ₃ rocking + CH rocking + O-CH stretching and CH ₃ rocking + CH rocking

			+ C(CH)-C(CH ₃) stretching + O-CH stretching
901	966.44 and 967.09	(-0.008 ± 0.003)	CH ₃ rocking + in-plane CH deformation only
938	978.52 and 978.95	(0.00 ± 0.01)	CH ₃ rocking + in-plane CH deformation only
1010	992.20 and 1026.85	(-0.03 ± 0.02)	Assym. C-S stretching + some CH ₃ rocking + some CH rocking
1097	1137.60 and 1139.07	(0.00 ± 0.02)	CH ₃ rocking + CH rocking + O-CH stretching
1138	1201.53 and 1202.06	(-0.01 ± 0.01)	CH ₃ rocking + in-plane CH angle deformation + assym. C(CH)-C(CH ₃) stretching
1191	1233.31 and 1233.85	(-0.019 ± 0.008)	CH ₃ rocking + out-of-plane CH deformation + C(xanthate)-O stretching
1220	1240.75 and 1249.09	(-0.025 ± 0.009)	Mainly C(xanthate)-O stretching + CH rocking + CH ₃ rocking
1324	1379.98 and 1381.48	(0.00 ± 0.02)	Mainly C-H rocking + some CH ₃ rocking + some C(xanthate)-O stretching
1338	1388.31 and 1390.59	(0.003 ± 0.006)	Mainly C-H rocking + some CH ₃ rocking + some C(xanthate)-O stretching
1447 (80 K)	1505.95, 1506.07, 1514.72, 1514.89,	(-0.02 ± 0.05)	H-C-H (CH ₃) bending mode + in-plane CH bending
1452	1521.90, 1522.08, 1536.78 and 1536.83	(-0.02 ± 0.02)	

*Measured at 293 K

Chapitre 6 : Luminescence à pression variable et modélisation par DFT de dithiocarbamates de l'or(I)

6.1. The luminescence properties of linear vs. kinked aurophilic 1-D chains of bis(dithiocarbamato)gold(I) dimers

Ryan J. Roberts, Nicolas Bélanger-Desmarais, Christian Reber and Daniel B. Leznoff, *Chemical Communications*, **2014**, 50, 3148-3150

J'ai mesuré tous les spectres de luminescence et Raman à température variable et à pression variable pour le composé $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$. J'ai aussi fait les calculs DFT sur ce même composé. Ryan J. Roberts du groupe du professeur Daniel B. Leznoff a effectué la synthèse du composé $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ et a mesuré sa structure cristallographique par diffraction des rayons-X. Dans l'article, la description de la synthèse du composé et de sa structure cristallographique a été rédigée par Ryan J. Roberts et Daniel B. Leznoff alors que j'ai rédigé avec Christian Reber la description des propriétés spectroscopiques et des résultats de calculs DFT.

6.1.1. Abstract

Widely varying luminescence spectra are reported for 1-D chains of bis(dithiocarbamato)gold(I) dimers. Variable pressure luminescence spectra elucidate the effect of angular overlap on the emission properties of the aurophilic chain.

6.1.2. Introduction

Gold(I) containing compounds are well-known to be luminescent,²⁵ especially when intra- or intermolecular Au–Au, or aurophilic interactions are present.²⁷ For example, highly emissive gold(I) phosphines, pyrazolates, pyridines, carbenes, cyanides and thiolates have all been extensively studied.^{24-25, 27, 131-134} The luminescence energy of Au(I) species often depends on the Au–Au distance.²⁴ Dicyanoaurate-based materials harness this concept, e.g. in $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, where the Zn(II) binds volatile analytes, inducing a structural change that impacts the aurophilic distances and thereby the observed emission spectrum.¹²⁷ The dithiocarbamates (dtc) of gold(I) form tight Au–Au bonded dimers.^{37, 121, 135-137} These dimers aggregate in the solid state, forming linear chains of Au(I) centres with Au–Au distances of approx. 2.9–3.1 Å. In order to probe whether the established distance dependence applies to these linear chains of dimers analogously to the aurophilic dicyanoaurate materials, pressure can be applied to vary the Au–Au distances and the resulting emission properties analyzed. The luminescence maxima of dicyanoaurates shift to lower energy by -100 to $-300 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ ^{14, 32, 34-35} with the band shape and width constant as pressure increases.^{32, 35} The pressure dependent luminescence of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (edtc = diethyldithiocarbamate)¹⁴ shows a trend similar to the dicyanoaurates: a decrease in emission energy as a function of decreasing intermolecular Au–Au distance,³⁴ but at pressures higher than 30 kbar, an increase of the bandwidth by a factor of 2 is observed, a significant change that remained unexplained.¹⁴ We report the synthesis, structure and luminescence spectra of $[\text{Au}(\text{dopdtc})]_2$ (dopdtc = di(*o*-pyridyl)aminedithiocarbamate), focusing on luminescence spectra of solid samples at variable temperature and pressure. In this material, the intra- and intermolecular Au–Au distances are nearly identical to other Au–dtc systems but it has a luminescence maximum shifted by 150 nm and a band twice as broad as in other $[\text{Au}_2(\text{dtc})_2]$ compounds.

6.1.3. Synthesis and Crystal Structure of PPN(dopdtc) and $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$

The potassium salt K(dopdtc) was prepared by deprotonation of 2,2'-dipyridylamine with KCH_2Ph followed by addition of CS_2 in THF. Cation exchange with $[\text{PPN}]\text{Cl}$ (PPN = bis(triphenylphosphine)-iminium) yielded PPN(dopdtc), which displays a characteristic ^{13}C NMR N–C–S₂ signal with long relaxation times at $\delta = 221.95$ ppm. In the crystal structure of

PPN(dopdtc), the dopdtc anion has bond lengths and angles typical for dithiocarbamates, notably an essentially planar NCS₂ motif with C–S bond lengths of ca. 1.69 Å and a S–C–S bond angle of 124.32(10)° (Figure 6.S1. and Tableau 6.S1., SI). The pyridyl-N groups are syn-oriented (dihedral angle = 96°) with the pyridyl rings forming planes oriented at 88.4° with respect to each other.

The addition of a slight excess of a CH₂Cl₂ solution of AuCl(tht) to a solution of PPN(dopdtc) yielded a fine red powder of [Au(dopdtc)]₂ over 18 hours. The ¹³C NMR displays the characteristic N–C–S₂ signal with long relaxation times at δ = 212.73 ppm. The crystal structure of the [Au(dopdtc)]₂ dimer shows that the gold(I) ions are two-coordinate bonded to a sulfur donor of each bridging dithiocarbamate, which is a typical geometry for gold(I)–dithiocarbamate structures.^{37, 121, 135-137} The structure is composed of two crystallographically inequivalent [Au(dopdtc)]₂ dimers termed Au1 and Au2, each of which is composed of two Au(dopdtc) fragments that are related by symmetry through an inversion centre about their respective Au–Au bond (Figure 6.1.). Au1 and Au2 have intramolecular Au–Au bonds of 2.7932(4) and 2.8161(4) Å respectively.

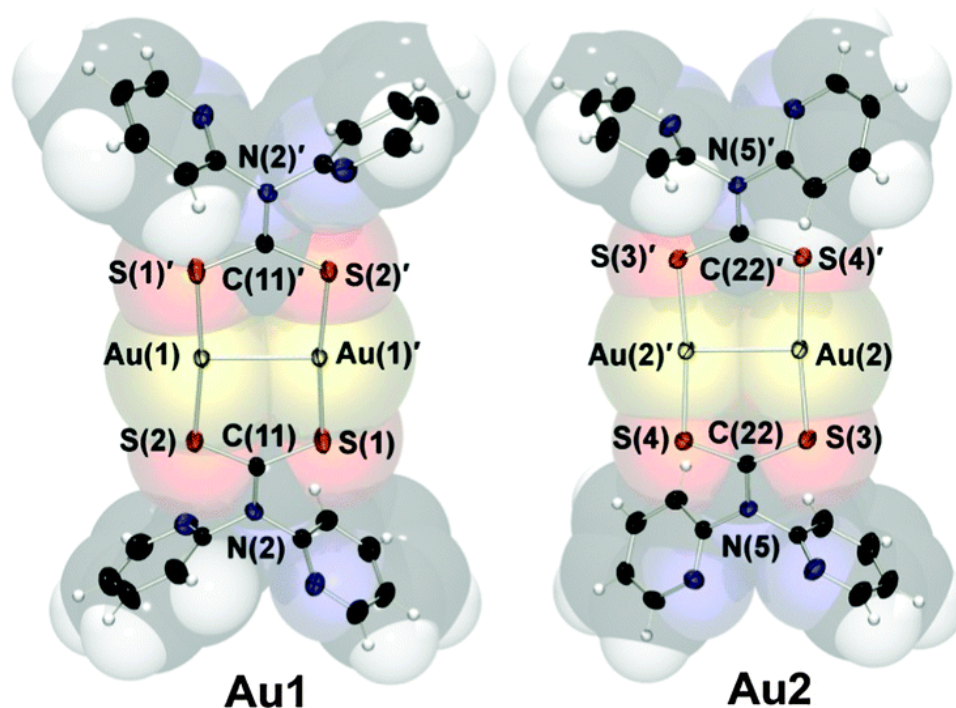


Figure 6.1. Crystal structure of the two unique [Au(dopdtc)]₂ units Au1 and Au2.

In Au1 both the Au₂S₄ core and the dithiocarbamate NCS₂ moiety are planar and form an 8-membered CS₂Au₂S₂C planar ring. The pyridyl-N groups are oriented in an anti fashion (dihedral angle = 135°) with the pyridyl rings forming planes oriented at 110° with respect to each other. In Au2 the Au₂S₄ core is planar, however the dithiocarbamate NCS₂ moieties form separate planes inclined ca. 26° relative to the Au₂S₄ core. This results in the 8-membered CS₂Au₂S₂C ring resembling a pseudo-chair like configuration. The pyridyl-N groups are syn-oriented (dihedral angle = 32°) with the pyridyl rings forming planes oriented at 77° with respect to each other (Figure 6.1.).

The Au1 and Au2 dimers connect in an alternating fashion via intermolecular Au(1)–Au(2) interactions of 2.9928(31) Å to generate a supramolecular 1-D chain structure; i.e. a chain composed of alternating intramolecular (≈2.80 Å) and intermolecular (2.9928 Å) Au–Au interactions (Figure 6.2., top). Since Au1 and Au2 are twisted with respect to each other, with Au₂S₄ rings inclined at 65°, the bond angles for Au(1)–Au(2)–Au(2)' and Au(1)'–Au(1)–Au(2) are approx. 108° and 166°, respectively, i.e. the overall Au(1)'–Au(1)–Au(2)–Au(2)' chain forms a kinked 1-D staircase motif. This supramolecular structural feature is different compared to most other [Au(dtc)]₂ compounds. In the more typical [Au(edtc)]₂ the intra-, Au(1)–Au(2), and intermolecular, Au(2)–Au(1)' distances are 2.782 and 3.004 Å respectively (similar to [Au₂(dopdtc)₂]_n) but the mean plane of the Au₂S₄ rings are oriented at alternating 90° angles with Au(1)–Au(2)–Au(1)' (177°) and Au(2)–Au(1)–Au(2)' (171°) angles – i.e., they are nearly co-linear (Figure 6.2., bottom), resulting in an un-kinked, almost linear Au–Au 1-D chain structure.¹²¹

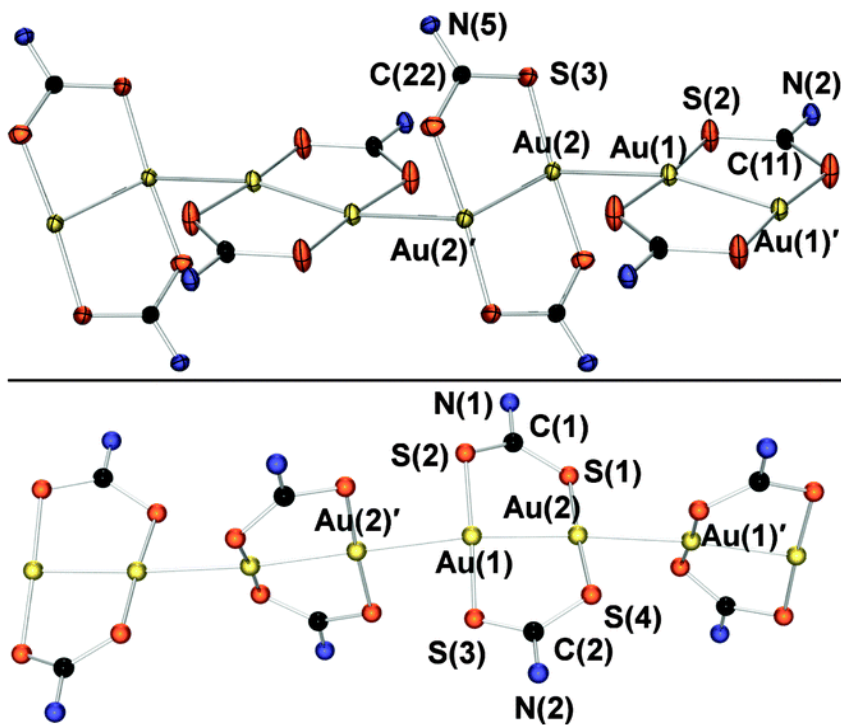


Figure 6.2. Crystal structure of the relative orientation of the 1-D aurophilic chain in $[\text{Au}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]_n$, R groups removed for clarity, R = *o*-pyridyl (top) and R = Et¹²¹ (bottom).

6.1.4. Ambient Conditions Luminescence of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$

Solid $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ shows deep red emission at room temperature, with a luminescence band maximum at 700 nm, longer in wavelength by 150 nm than in solid $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ and longer in wavelength by 70 nm than the Au(pentyldtc) chains.³⁷ Luminescence wavelengths for the two compounds compared here are much longer than for solutions, where maxima occur at 420 nm and 370 nm for $\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, respectively (Figures 6.S16. and 6.S17., SI). The lower-energy emissions from the solid samples are due to aurophilic interactions.

6.1.5. Variable Temperature Luminescence and Raman Spectroscopy of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$

The luminescence maximum for solid $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ shifts by less than 100 cm^{-1} between 300 K and 80 K with a small decrease in the band width on the high-energy side, a typical vibronic effect (Figures 6.S4.–6.S6., SI). In comparison, the emission band for $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ shifts to much lower energy between 300 K and 80 K, and a new band also grows.¹⁴ Variable temperature

Raman measurements for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ show small, continuous changes (Figures 6.S2. and 6.S3., SI), indicating that there are no substantial structural changes over this temperature range.

6.1.6. Variable Pressure Luminescence and Raman Spectroscopy of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$

Variable pressure luminescence measurements (at 300 K) shown in Figure 6.3. particularly highlight the differences between the two systems. Band maxima for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ shift to lower energy by $-40 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ (Figure 6.3.a). The band width is constant over the pressure range within experimental precision (Figure 6.S7., SI). This is in marked contrast to the Au-edtc analogue in Figure 6.3.b; this system shows a much steeper decrease by $-120 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ for pressures up to 30 kbar.

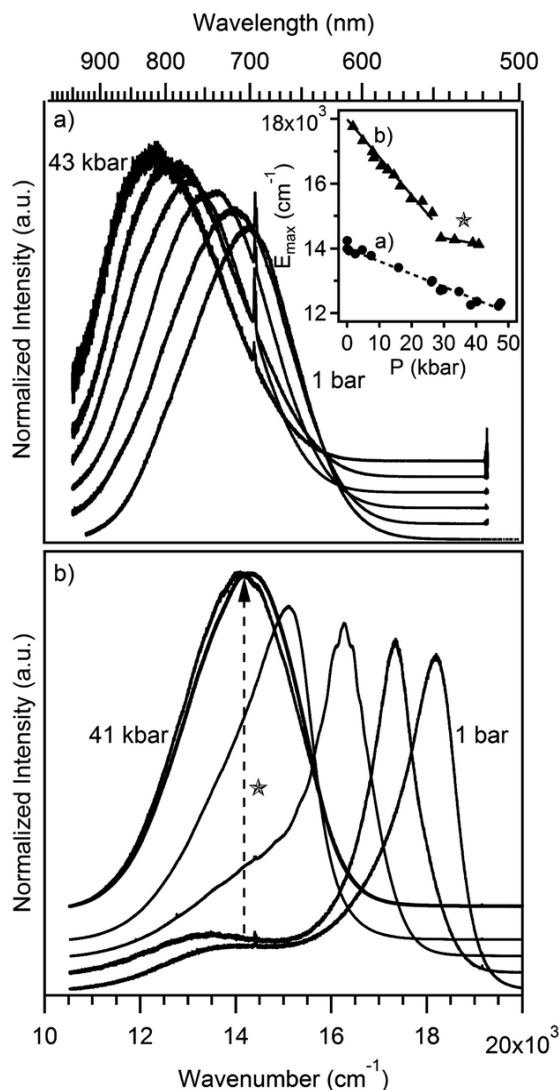


Figure 6.3. Variable pressure luminescence spectra of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (a) and $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (b).¹⁴ All spectra are normalized, offset along the y-axis for clarity and corrected for system response. The sharp peaks near 14000 cm^{-1} are due to ruby luminescence, used for pressure calibration.³ Pressures for (a) are (right to left): 1 bar, 5, 16, 26, 35 and 43 kbar and for (b) 1 bar, 5, 15, 26, 33 and 41 kbar. The inset shows the pressure dependence of the luminescence maximum E_{max} for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (a), circles, and $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (b), triangles with dotted and solid least-squares fitted lines. The band in (b) denoted by * represents a broad luminescence band that becomes dominant at pressures higher than 30 kbar.

Variable pressure Raman spectra (Figures 6.S8.–6.S11., SI) show that there are only very small changes in key bands as pressure varies and thus there are no significant structural changes. The key peaks are similar for both the Au–dopdtc and Au–edtc systems, but weak new bands appear at higher pressures in the latter system.

6.1.7. DFT Calculations on $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$

How can this comprehensive set of data be interpreted? The luminescence transition in $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ is a typical MM-centred transition, with the HOMO and LUMO both Au–Au bond-based. This leads to a narrow band because the Au–Au vibrational frequencies are low. On the other hand, in $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$, the broad emission band indicates that higher frequency ligand-centred vibrational modes are involved, suggesting that this band has more of a MLCT character. DFT calculations of the MO energies and shapes for the two systems confirm this aspect. The HOMO calculated for $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ is clearly Au–Au antibonding with a typical σ^* -axial density distribution between the intermolecular units;¹⁴ this is also the case for the HOMO calculated for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ but the kink in the aurophilic chain causes a spherical distribution to be found instead (Figure 6.4. and Figure 6.S12., SI). The LUMO calculated for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ is primarily ligand-based, in contrast to $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ where it is mostly Au–Au σ bonding; the unoccupied orbital with Au–Au bonding character for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ is calculated as LUMO + 16, indicating its weaker Au–Au bonding. In agreement with the experimental data, the DFT calculations also indicate that the HOMO–LUMO gap is substantially smaller for the $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ than for $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$, consistent with the lower emission energy (Figure 6.S15., SI).

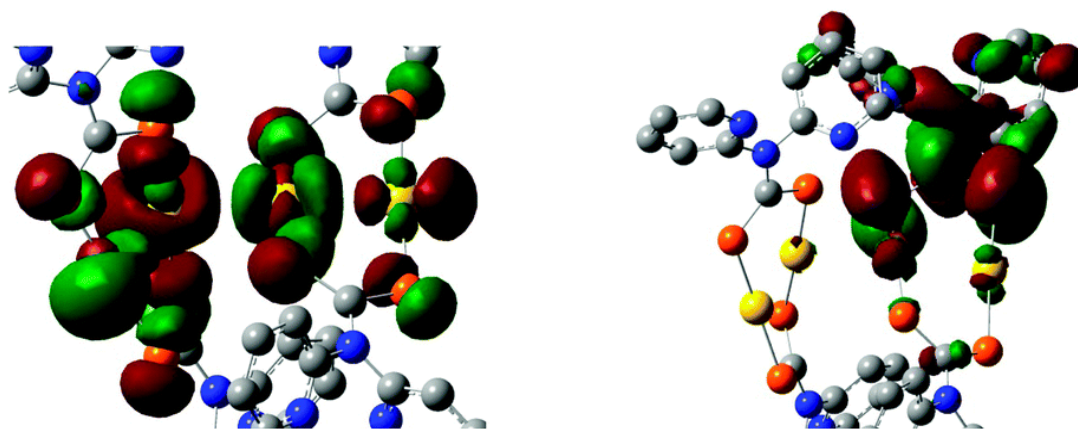


Figure 6.4. Isodensity plots (0.02 atomic units) of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ frontier molecular orbitals. Left: HOMO, right: LUMO obtained from DFT calculations (PBE/PBE¹⁰/Lan12dz,¹⁰⁴ Gaussian 03⁶) with the 5.08 release of the GaussView software. Hydrogen atoms are omitted to clarify the picture. Color code for the atoms: carbon: grey, nitrogen: blue, sulfur: orange and gold: yellow.

Upon application of pressure, the intermolecular Au–Au distances decrease substantially more than other bond lengths,³⁴ which for $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ result in a destabilization of the HOMO and a stabilization of the LUMO, as explained for dicyanoaurates.³³ For $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$, a decrease in the Au–Au distances still destabilizes the HOMO but the energy of the ligand-based LUMO is mostly unaffected (Figure 6.S13., SI). This difference rationalizes the surprisingly small pressure-induced shift of the luminescence band maximum of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ compared to dicyanoaurates and $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$.

6.1.8. Conclusion

The comparison of these two systems illustrates the distinct influence of kinking of the Au–Au chain on the luminescence spectra. Up to 30 kbar, it is difficult to separate the influence of the change in intermolecular Au–Au–Au angles vs. the change in ligand. However, a previously uninterpretable observation in the luminescence spectra of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ above 30 kbar¹⁴ now allows us to much more clearly understand the importance of changing the Au–Au–Au angles. For $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ at 1 bar, in addition to the principal emission band at 550 nm, a weak, unassignable broad band at lower energy (denoted by the asterisks in Figure 6.3.b) was observed and this band increased in intensity with increasing pressure, dominating the emission spectrum above 30 kbar. At pressures above 30 kbar, the variation of E_{max} with pressure for $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ changes to $-18 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$, a value quite comparable to the value of $-40 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$; the band width is also comparable to the $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ spectrum, despite the different R-groups on the dithiocarbamate ligands. This suggests that the edtc-based system becomes progressively more kinked with increasing pressure, leading to dominant MLCT luminescence above 30 kbar from kinked chain segments where the LUMO is ligand-centred. Such MLCT transitions are observed at room temperature and pressure for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$, with a kinked aurophilic chain. The similarity of the luminescence spectra at pressures higher than 30 kbar indicates that the angular overlap of aurophilic interactions can lead to substantially different luminescence spectra, even if the metal–metal distances are comparable. Specifically, as a linear aurophilic chain becomes more kinked, the extended metal–metal bonding becomes disrupted, eventually allowing other lower-energy emission pathways to become active (Figures 6.S14. and 6.S15., SI). In summary, gold(I) dithiocarbamate complexes form 1-D aurophilic chains in the solid state, with widely varying luminescence spectra despite similar Au–Au

distances. These complexes thus provide the first view of the important role of Au–Au–Au angle on the emission properties of aurophilic systems.

Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada is gratefully acknowledged.

6.1.9. Supporting Information

General Procedures

All reactions were carried out in air unless otherwise stated. Benzyl potassium, KCH_2Ph ,¹³⁸ and chloro(tetrahydrothiophene)gold(I), $\text{AuCl}(\text{tht})$,¹³⁹ were synthesized according to literature procedures. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over a dinitrogen atmosphere from sodium/benzophenone. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received. Infrared spectra were recorded on a Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometer equipped with a Pike MIRacle attenuated total reflection (ATR) sampling accessory. NMR spectra were recorded at 294 K, unless otherwise stated, on either a 500 MHz Bruker Avance III spectrometer, or a 600 MHz Bruker Avance II spectrometer with a 5 mm QNP cryoprobe. All ^1H and ^{13}C NMR shifts are reported in ppm relative to the impurity of internal solvent: specifically, CD_2Cl_2 at $\delta = 5.32$ ppm or d^7 -DMF at $\delta = 2.77$ ppm for ^1H and CDCl_3 at $\delta = 54.0$ ppm or d^7 -DMF at $\delta = 29.50$ ppm for ^{13}C . Microanalyses (C, H, N) were performed by Frank Haftbaradaran at Simon Fraser University on a Carlo Erba EA 1110 CHN elemental analyzer. The solid-state reflectance spectrum of the title compound was measured on a Cary 6000i UV-Vis-NIR spectrophotometer with a praying mantis accessory. Raman and luminescence spectra were measured with a Renishaw 3000 Raman imaging microscope equipped with a Peltier-cooled CCD camera. Excitation sources were a 488 nm argon ion laser for the Temperature-dependent luminescence experiments, a 514 nm argon ion laser for the Pressure-dependent luminescence experiments and a 785 nm diode laser for the Raman experiments. The microscope was used to focus light onto a spot of approximately 1 μm in diameter and to collect the scattered light. Low-temperature Raman and luminescence experiments were performed by coupling a Linkam coldfinger cryostat to the apparatus with liquid nitrogen used as coolant. Pressure-dependent measurements on solid samples in nujol were made with a diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics). The ruby R_1 line method³ was used to calibrate the hydrostatic pressure inside the gasketed cell. All pressure-induced phenomena reported here are reversible upon gradual release of external pressure.

Synthesis

K(dopdtc): Synthesis was carried out by the modification of a literature procedure¹³⁸ using standard inert atmosphere Schlenk techniques. A 500 mL side arm round bottom flask was charged with KCH₂Ph (1.94 g, 14.9 mmol) and dissolved in 160 mL of THF. The solution was then allowed to cool with the aid of an ice bath for approximately 30 minutes. 2,2'-Dipyridylamine (2.50 g, 14.6 mmol) was degassed *in vacuo* for approximately 30 minutes after which it was dissolved in 50 mL of THF and added to the KCH₂Ph solution via syringe, upon which the originally dark red KCH₂Ph solution turned to a pale yellow end point. The reaction was allowed to stir for 18 h at room temperature after which the flask was cooled to -78°C to precipitate potassium 2,2'-dipyridylamide. Carbon disulfide, CS₂ (3 mL, 50 mmol) was then added to the slurry and the mixture stirred at -78°C for 6 h, affording **K(dopdtc)**, (C₅H₄N)₂NCS₂K, as a yellow slurry. The bath was removed and 150 mL of diethyl ether (Et₂O) was added to the slurry, which was brought to approximately -10°C to precipitate out any solubilized product. The yellow powder was then filtered and washed with an additional 150 mL of Et₂O. Yield: 4.10 g, 98.3 %. **K(dopdtc)** should be stored in a moisture-free environment; exposure to humidity resulted in decomposition involving formation of the starting material 2,2'-dipyridylamine. **K(dopdtc)** shows moderate decomposition in protic solvents such as MeOH and H₂O over several minutes. Anal. Calcd. For C₁₁H₈KN₃S₂·H₂O: C, 44.87 %; H, 3.08 %; N, 14.27 %. Found: C, 44.84 %; H, 3.01 %; N, 12.86 %. Due to the highly hygroscopic nature of the compound, obtaining accurate elemental analysis was challenging. IR (ATR, cm⁻¹): 1590 (m), 1567 (w), 1470 (w), 1464 (m), 1431 (s), 1300 (m), 1283 (m), 1254 (m), 1235 (m), 1178 (w), 1149 (w), 1098 (w), 1056 (s), 995 (m), 910 (m), 834 (w), 774 (w), 747 (w), 737 (w)

PPN(dopdtc): Bis(triphenylphosphine)iminium chloride (PPNCl) (604 mg, 1.05 mmol) was dissolved in 120 mL of H₂O, to which **K(dopdtc)** (300 mg, 1.05 mmol) in 20 mL H₂O was added, generating an immediate yellow precipitate. The slurry was immediately filtered, yielding a yellow powder of [(C₆H₅)₃P]₂N⁺[(C₅H₄N)₂NCS₂]⁻, **PPN(dopdtc)**. Yield: 800 mg, 97%. Crystals of **PPN(dopdtc)** suitable for single crystal X-ray diffraction were grown via recrystallization from a saturated solution of refluxing MeOH which was slowly cooled to room temperature. Anal. Calcd. for C₄₇H₃₈N₄P₂S₂: C 71.92 %, H 4.88 %, N 7.14 %; Found C 71.91

%, H 4.99 %, N 7.24 %. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ ppm: 7.30 (2H, ddd), 7.47-7.49 (24H, m), 7.57 (2H, m), 6.67 (6H, m), 7.82 (2H, ddd), 8.50 (2H, ddd) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ ppm: 119.81, 122.92, 127.03 (d, $J = 108$ Hz), 129.75 (m), 132.15 (m), 134.07, 135.89, 147.92, 160.89, 221.95 (NCS_2) IR (ATR, cm^{-1}): 3053 (w), 3006 (w), 1587 (m), 1567 (w), 1470 (w), 1438 (m), 1434 (m), 1427 (s), 1309 (s), 1295 (s), 1275 (m), 1232 (m), 1182 (w), 1153 (m), 1145 (m), 1113 (s), 1087 (w), 1074 (w), 1057 (s), 1044 (m), 996 (m), 909 (w), 872 (w), 833 (w), 797 (w), 777 (w), 757 (w), 751 (w), 743 (w), 723 (s). **PPN(dopdtc)** is not significantly hygroscopic.

[Au(dopdtc)]₂: **PPN(dopdtc)** (3.35 g, 4.26 mmol) and $\text{AuCl}(\text{tth})$ (1.64 g, 5.12 mmol) were dissolved in 40 mL of CH_2Cl_2 to form a yellow solution which was stirred at room temperature for 18 h. The solvents were removed *in vacuo*, leaving a very fine dark red powder. The powder was then centrifuged in CH_2Cl_2 and the resultant supernatant was discarded. The remaining red powder was suspended in Et_2O , filtered, and dried to give a bright orange powder of **[Au(dopdtc)]₂**. Yield: 1.28 g, 53.4 % with respect to $\text{AuCl}(\text{tth})$. Crystals of **[Au(dopdtc)]₂** suitable for single crystal X-ray diffraction were grown via vapour diffusion of MeOH into a saturated DMF solution. Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{N}_6\text{S}_4$: C 29.80 %, H 1.82 %, N 9.48 %; Found C 29.89 %, H 1.61 %, N 9.35 %. ^1H NMR (600 MHz, d^7 -DMF, 25°C) δ ppm: 7.50 (4H, dd), 7.86 (4H, d), 8.07 (4H, dt), 8.58 (4H, dd) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (600 MHz, d^7 -DMF, 25°C) δ ppm: 123.99, 124.97, 139.80, 150.08, 156.62, 212.73 (NCS_2) IR (ATR, cm^{-1}): 3078 (w), 3047 (w), 1584 (s), 1461 (s), 1427 (s), 1330 (s, br), 1284 (s), 1196 (w), 1149 (w), 1096 (w), 1057 (m), 1041 (m), 995 (m), 902 (w), 779 (w), 770 (w), 746 (m), 743 (m), 733 (w).

X-ray Crystallography

Crystals of **PPN(dopdtc)** and **[Au(dopdtc)]₂** were coated in Paratone oil and mounted onto a MiTeGen Micromount and the data was collected at room temperature. Selected bond lengths and angles are shown in Tableau 6.S1. and additional crystallographic information can be found in Tableau 6.S2.. All diffraction data were processed with the Bruker Apex II software suite. The structures were solved with SIR92.¹⁴⁰ Subsequent refinements were performed using CRYSTALS.¹⁴¹ The coordinates and anisotropic displacement parameters for the non-hydrogen atoms were refined. Hydrogen atoms were placed in geometrically calculated positions and

refined using a riding model, and a constrained isotropic thermal parameter. The final refinement was conducted using observed data ($I_o \geq 2.5\sigma(I_o)$). Diagrams were prepared using ORTEP-3¹⁴² and POV-RAY.¹⁴³

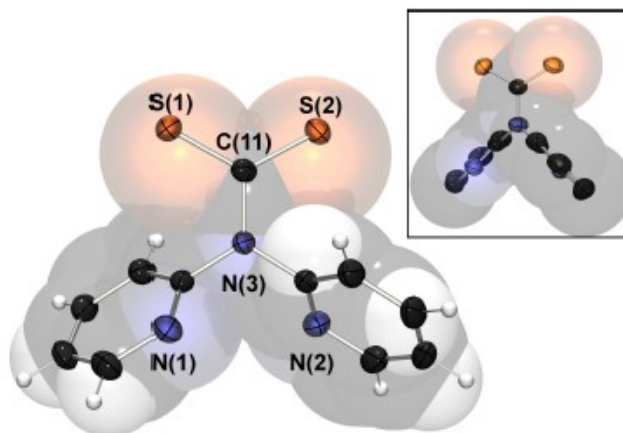


Figure 6.S1. Crystal structure of the dopdte⁻ anion in PPN(dopdte) viewed perpendicular to the NCS₂ plane (space filling view overlaid to accentuate the ring orientations) and (insert) viewed illustrating the relative orientation of the pyridyl rings. Hydrogen atoms removed for clarity.

Tableau 6.S1. Selected bond lengths and angles.

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
PPN(dopdtc)			
N(3) – C(11)	1.401(2)	S(1) – C(11) – S(2)	124.32(10)
C(11) – S(1)	1.6878(18)	N(3) – C(11) – S(1)	117.54(12)
C(11) – S(2)	1.6891(17)	N(3) – C(11) – S(2)	118.13(13)
[Au(dopdtc)]₂			
Au(1) – Au(2)	2.9925(3)	Au(1)' – Au(1) – Au(2)	165.552(12)
		Au(1) – Au(2) – Au(2)'	107.894(10)
Au1			
N(2) – C(11)	1.328(6)	S(1) – C(11) – S(2)	128.1(3)
C(11) – S(1)	1.706(5)	N(2) – C(11) – S(1)	116.0(3)
C(11) – S(2)	1.721(5)	N(2) – C(11) – S(2)	115.9(4)
Au(1) – Au(1)'	2.7932(4)	S(1) [†] – Au(1) – S(2)	172.71(5)
Au(1) – S(1)	2.2829(14)		
Au(1) – S(2)	2.2849(14)		
Au2			
N(5) – C(22)	1.343(6)	S(3) – C(22) – S(4)	127.8(3)
C(22) – S(3)	1.706(5)	N(5) – C(22) – S(3)	115.7(4)
C(22) – S(4)	1.722(5)	N(5) – C(22) – S(4)	116.2(4)
Au(2) – Au(2)'	2.8161(4)	S(3) – Au(2) – S(4)'	172.98(5)
Au(2) – S(3)	2.2824(14)		
Au(2) – S(4)'	2.2864(13)		

([†]) Symmetry operation: $-x, -y, -z$.

Tableau 6.S2. Crystallographic data for PPN(dopdtc) and [Au(dopdtc)]₂

	PPN(dopdtc)	[Au(dopdtc)]₂
Empirical formula	C ₄₇ H ₃₈ N ₄ P ₂ S ₂	C ₂₂ H ₁₆ Au ₂ N ₆ S ₄
Formula weight (g·mol ⁻¹)	784.92	886.61
Crystal System	Monoclinic	Triclinic
Space Group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	15.6667(2)	9.89190(10)
<i>b</i> (Å)	15.4415(2)	10.6931(2)
<i>c</i> (Å)	17.7248(2)	12.77110(10)
α (°)	90	81.1430(10)
β (°)	107.7150(10)	77.83
γ (°)	90	74.36
<i>V</i> (Å ³)	4084.61(9)	1264.85(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> (K)	293	293
ρ_{calcd} (g·cm ⁻³)	1.276	2.328
μ (mm ⁻¹)	0.247	11.939
Reflections [<i>I</i> ₀ ≥ 2.50σ(<i>I</i> ₀)]	6842	4837
<i>R</i> , <i>R</i> _w [<i>I</i> ₀ ≥ 2.50σ(<i>I</i> ₀)]	0.0367, 0.0380	0.0255, 0.0220
Goodness of fit	1.1107	1.1245

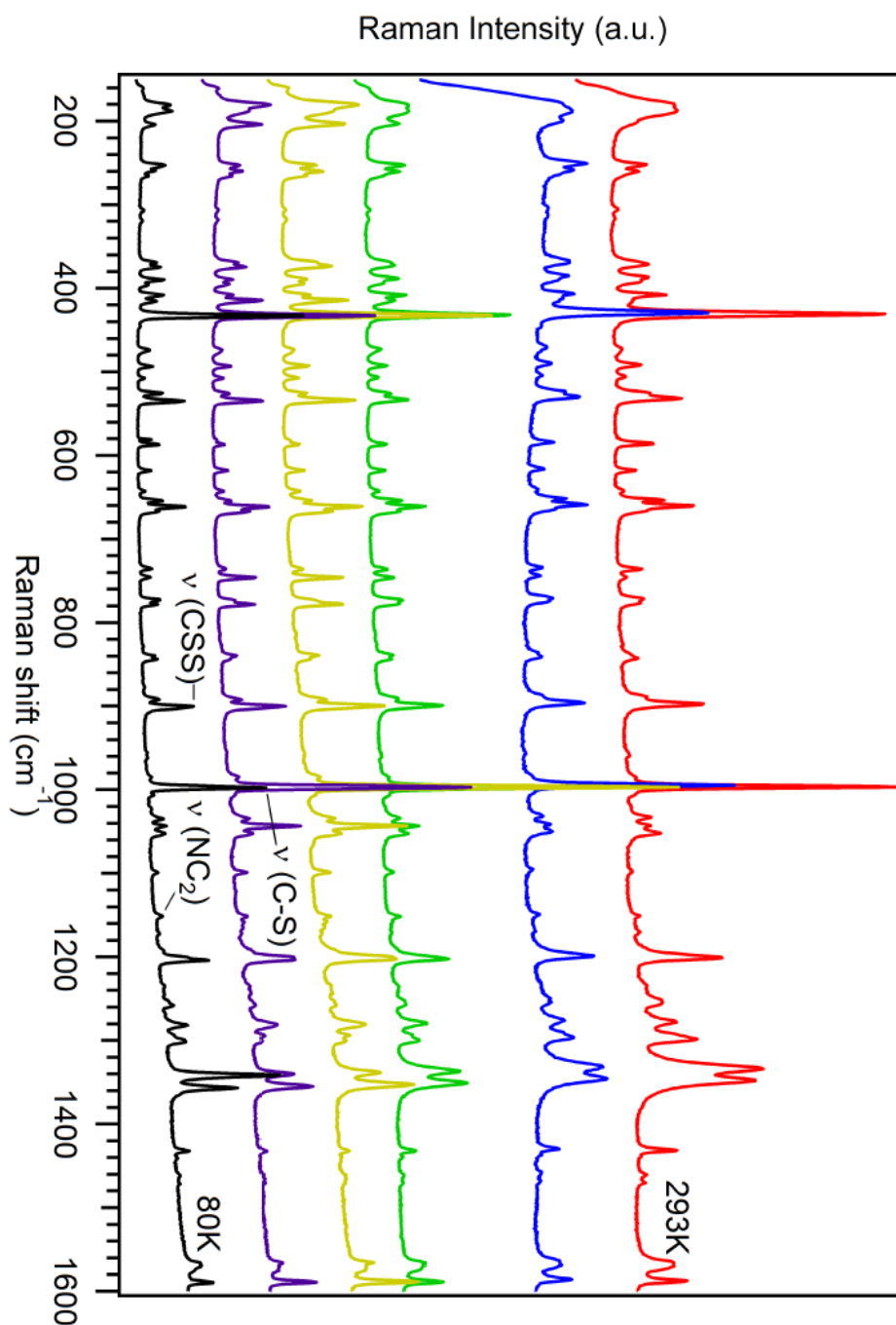


Figure 6.S2. Raman spectra at variable temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ measured in chronological order of increasing temperature. Spectra are offset along the y-axis for clarity. Temperatures are (top to bottom): 293, 280, 230, 180, 130, 80 K. Peaks are assigned based on comparisons with published IR spectra^{122, 144-145} of dtc compounds and their respective metal complexes.

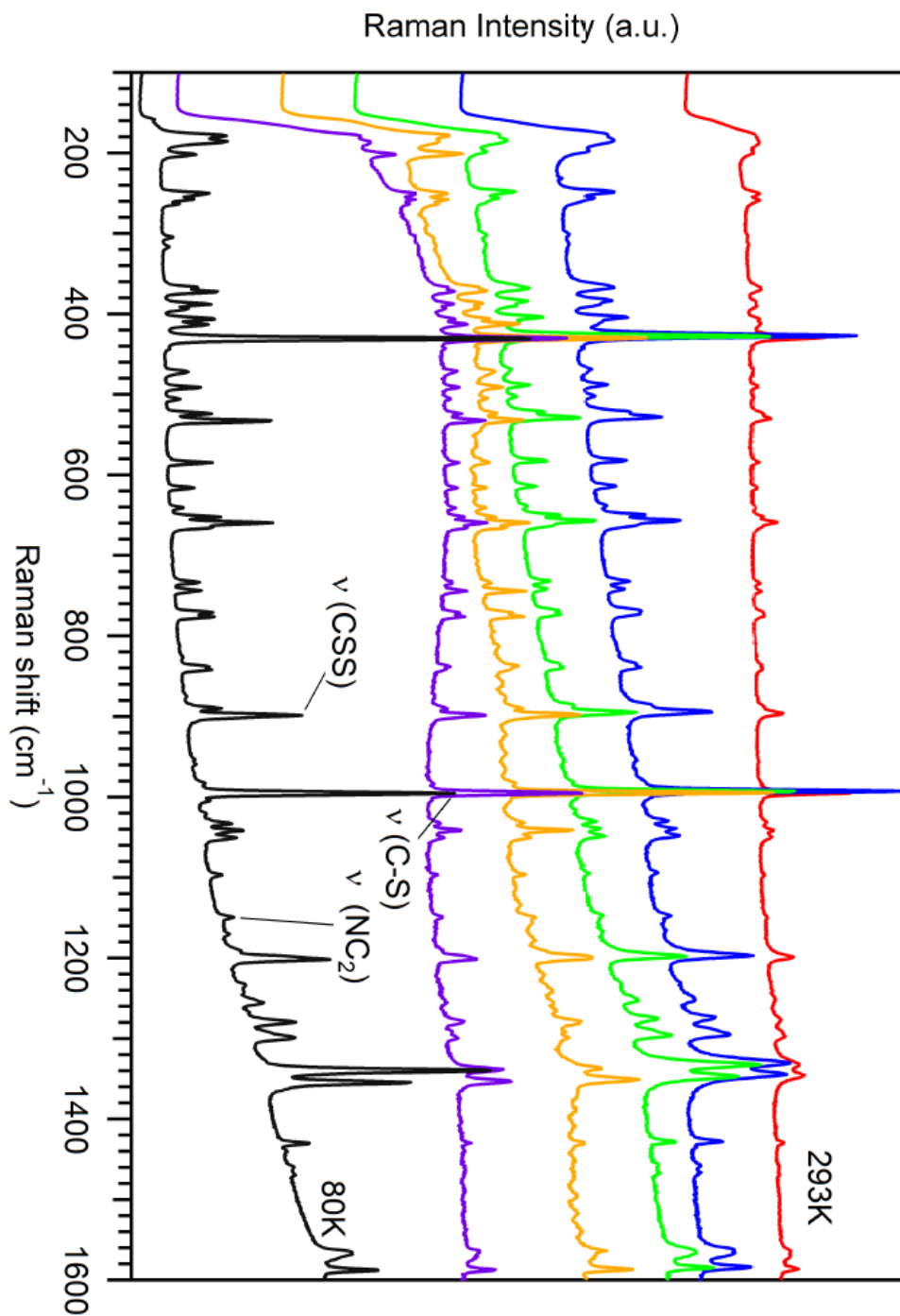


Figure 6.S3. Raman spectra at variable temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ in chronological order of decreasing temperature. Spectra are offset along the y-axis for clarity. Temperatures are (top to bottom): 293, 280, 230, 180, 130, 80 K. Peaks were assigned based on comparisons with published IR spectra^{122, 144-145} of dtc compounds and their respective metal complexes.

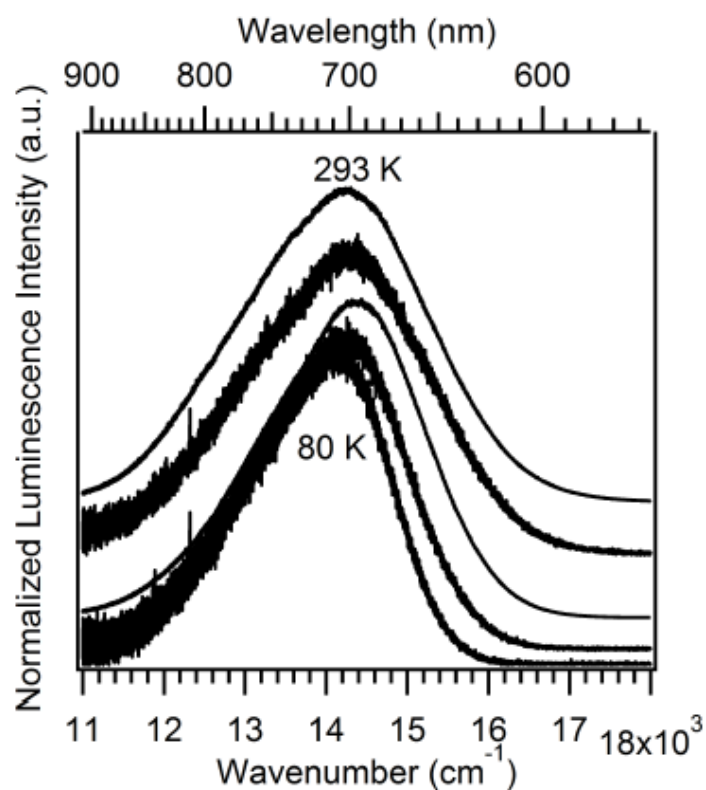


Figure 6.S4. Normalized luminescence spectra of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ at variable temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$). Temperatures are (top to bottom): 293, 280, 180, 130, 80 K. Spectra are offset along the y-axis for clarity and corrected for system response.

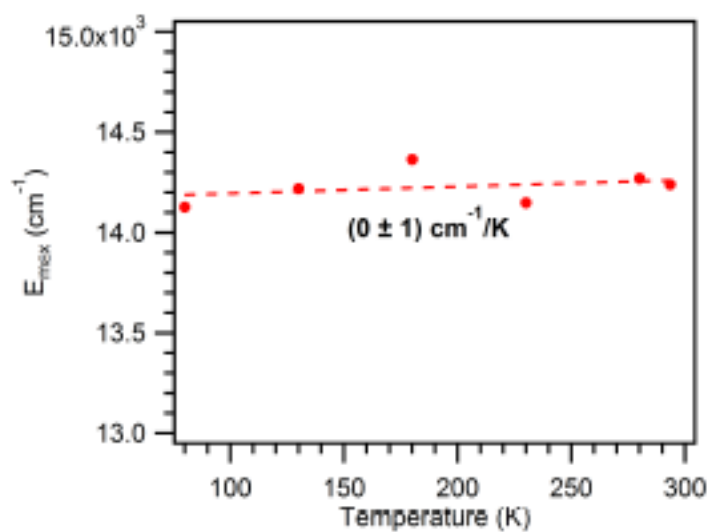


Figure 6.S5. Luminescence maxima at variable temperature for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$.

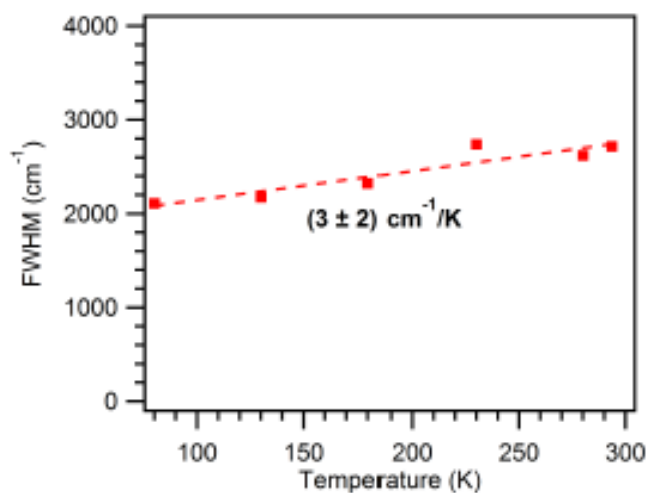


Figure 6.S6. Full-width-at-half-maximum (FWHM) of the luminescence band measured at variable temperature for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$.

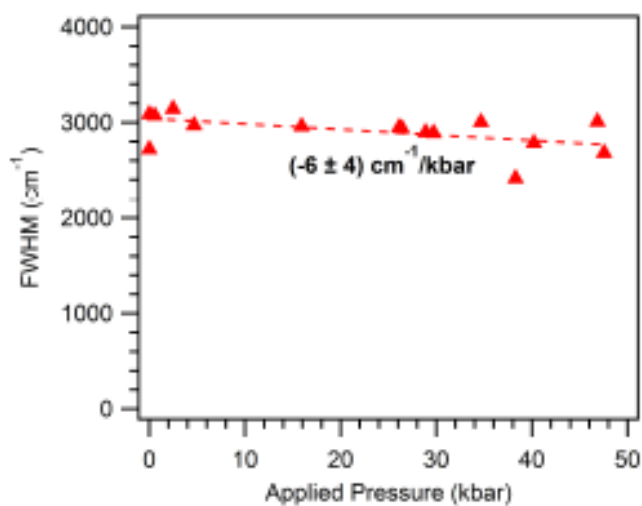


Figure 6.S7. Full-width-at-half-maximum (FWHM) of the luminescence band measured at variable pressure for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$.

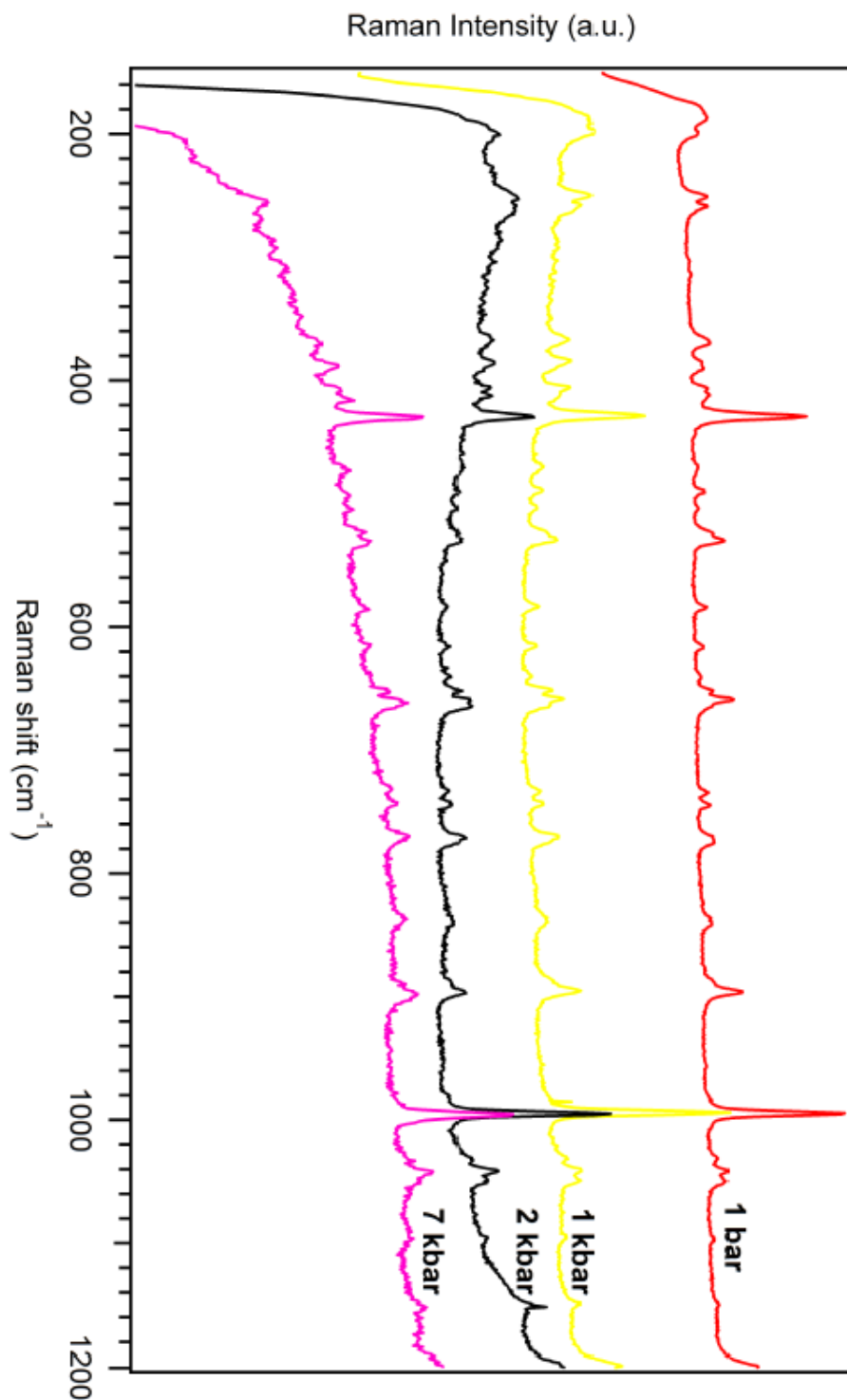


Figure 6.S8. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$. The pressures are given above the corresponding spectra. Spectra are offset along the y-axis for clarity.

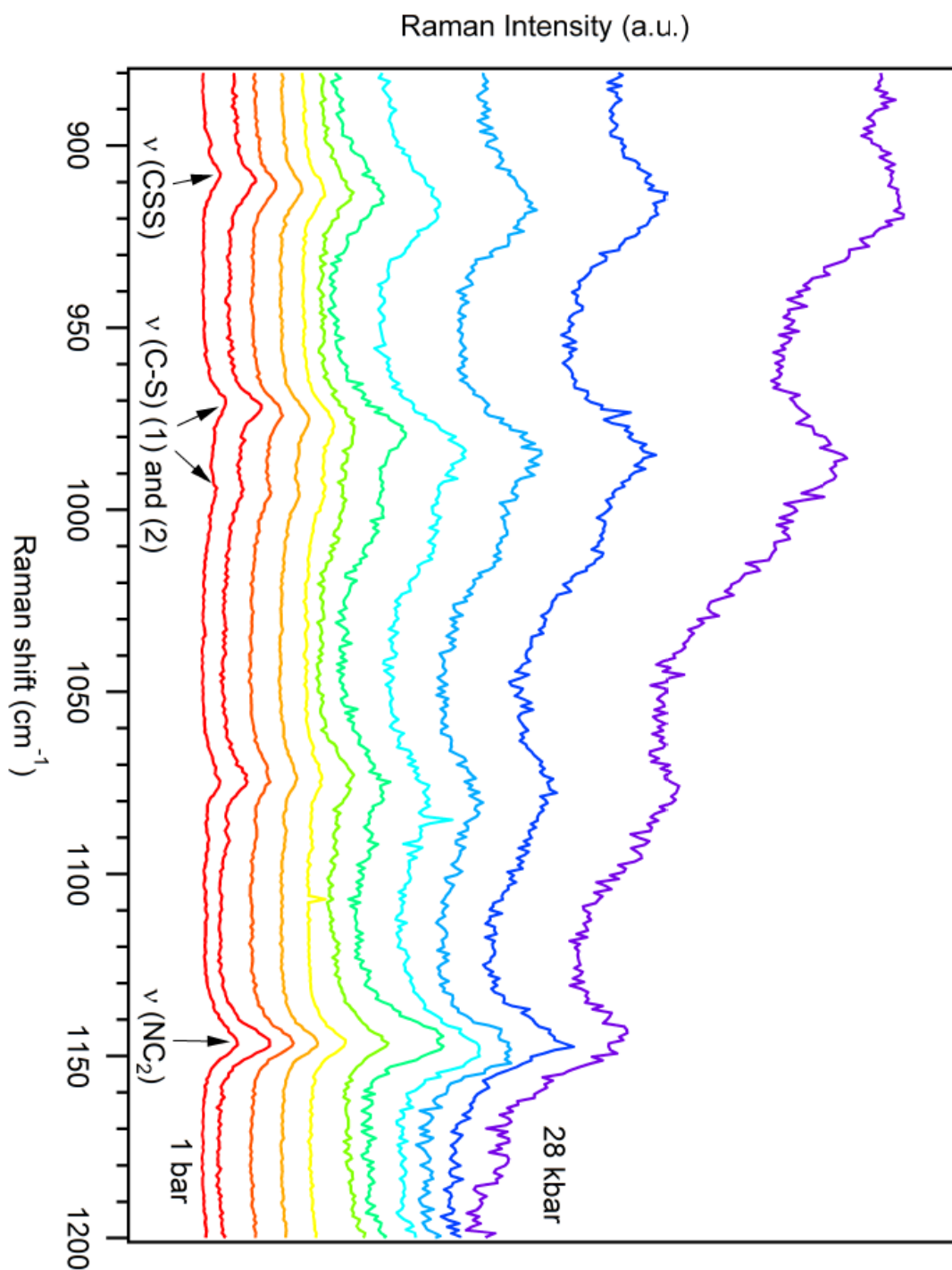


Figure 6.S9. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$)¹⁴ of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ for the 880 to 1200 cm^{-1} region (edtc denotes *N,N*-diethyldithiocarbamate). Pressures are (bottom to top): 1 bar, 4, 7, 9, 11, 13, 16, 19, 21, 24, 28 kbar. Peak assignments are based on published IR analyses.^{122, 144-145}

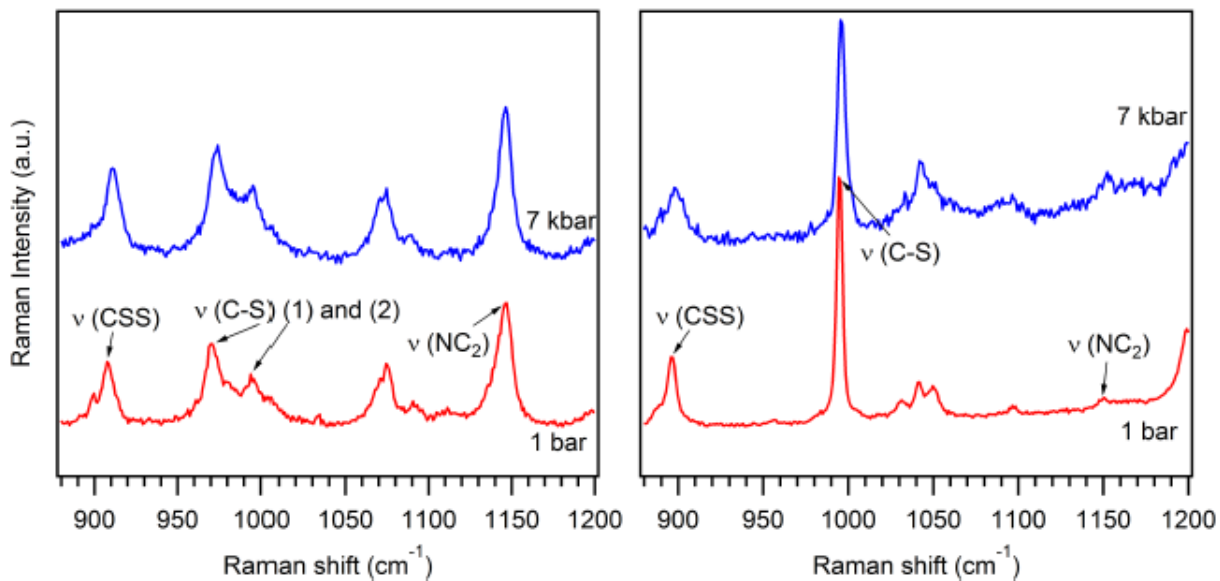


Figure 6.S10. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$)¹⁴ of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (left panel) and of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (right panel) for the 880 to 1200 cm^{-1} region. Peak assignments are based on published IR analyses.^{122, 144-145}

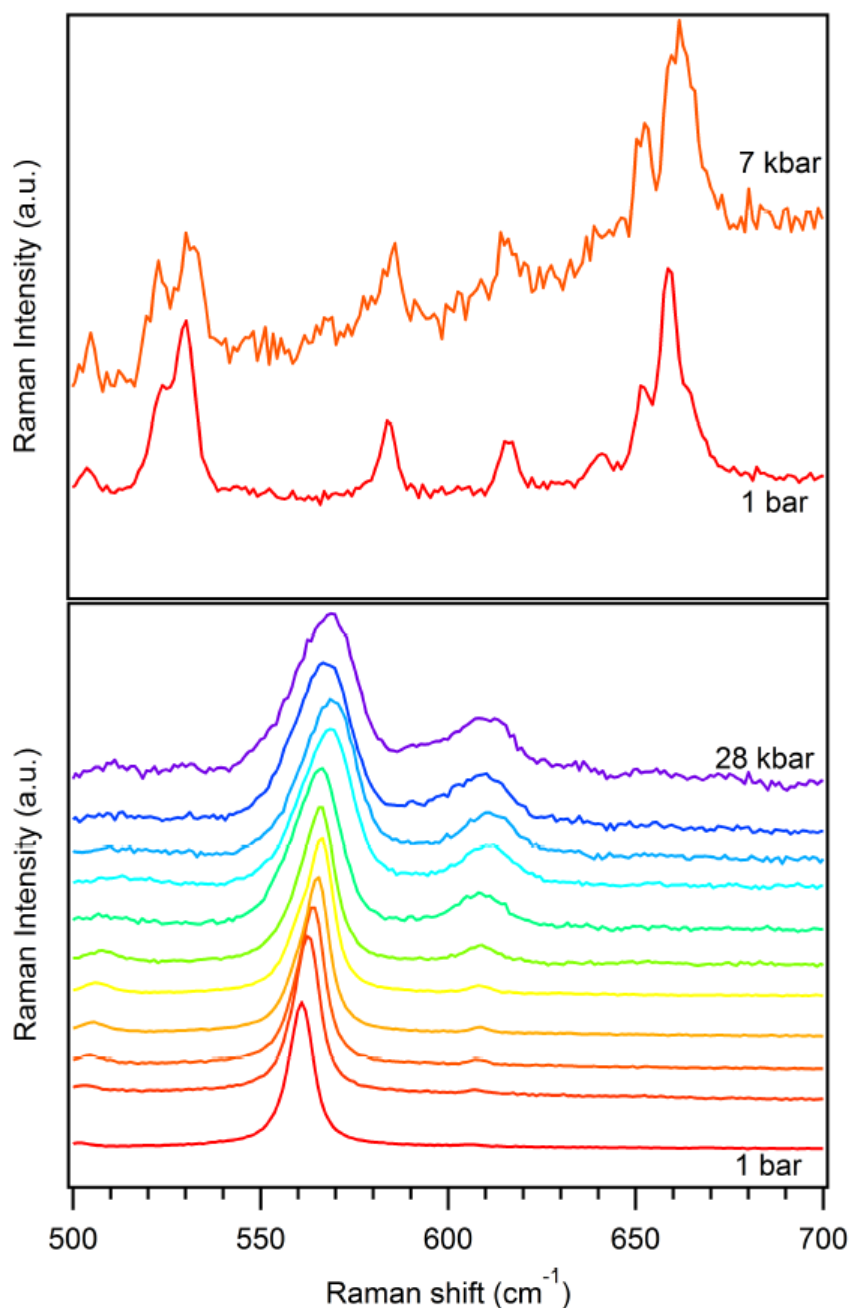


Figure 6.S11. Pressure-dependent Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ (top panel) and of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (bottom panel)¹⁴ for the 500 to 700 cm^{-1} region. Pressures for the bottom panel are (bottom to top): 1 bar, 4, 7, 9, 11, 13, 16, 19, 21, 24, 28 kbar. The bottom panel illustrates well the possible consequences of applying pressure on the linear polymeric chains of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (broadening of the peaks as a result of structure degradation and appearance of a new peak at ca. 610 cm^{-1}).

Tableau 6.S3. Spectroscopic results (Diffuse reflectance and Luminescence) obtained for $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ in contrast with compounds of the same type found in literature.¹⁴

	$[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$	$[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$	$[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ High pressure	$[\text{Ag}(\text{edtc})]_6$
E_{max} ambient conditions (cm^{-1})	14240	13750 18150	14000	12500
dE_{max}/dP ($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	-40	-120	-18	+17
FWHM ambient conditions (cm^{-1})	2718	1400	2750	≈ 3000
Reflectance (cm^{-1})	15322	17000		
	16617	19500		
	21290 (br)	>24 000		
$E_{\text{abs}}-E_{\text{lumi}}$ (cm^{-1})	1082	3250		
	2377	1350		
	7050	--		

DFT Calculations

All the calculations were performed with the Gaussian 03 software (Gaussian Inc.)⁶ on a tetrameric fragment, $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ or $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$, of the corresponding polymeric gold(I) dithiocarbamate compound in the gas phase. First of all, a ground-state geometry optimization was performed on a tetrameric model of the polymer from the crystal structure geometric parameters (bond lengths, angles and dihedral angles, the crystal structure of $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ was obtained from the literature¹²¹) with the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional (PBE) ⁹⁻¹¹ and the relativistic basis set Lanl2dz with effective core potentials.¹⁰⁴ Then, from the optimized structure, molecular orbitals were calculated and excitation energies were evaluated by mean of the time-dependent density functional theory (TD-DFT) with the same functional and basis set. The molecular orbitals were visualized with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.).⁶

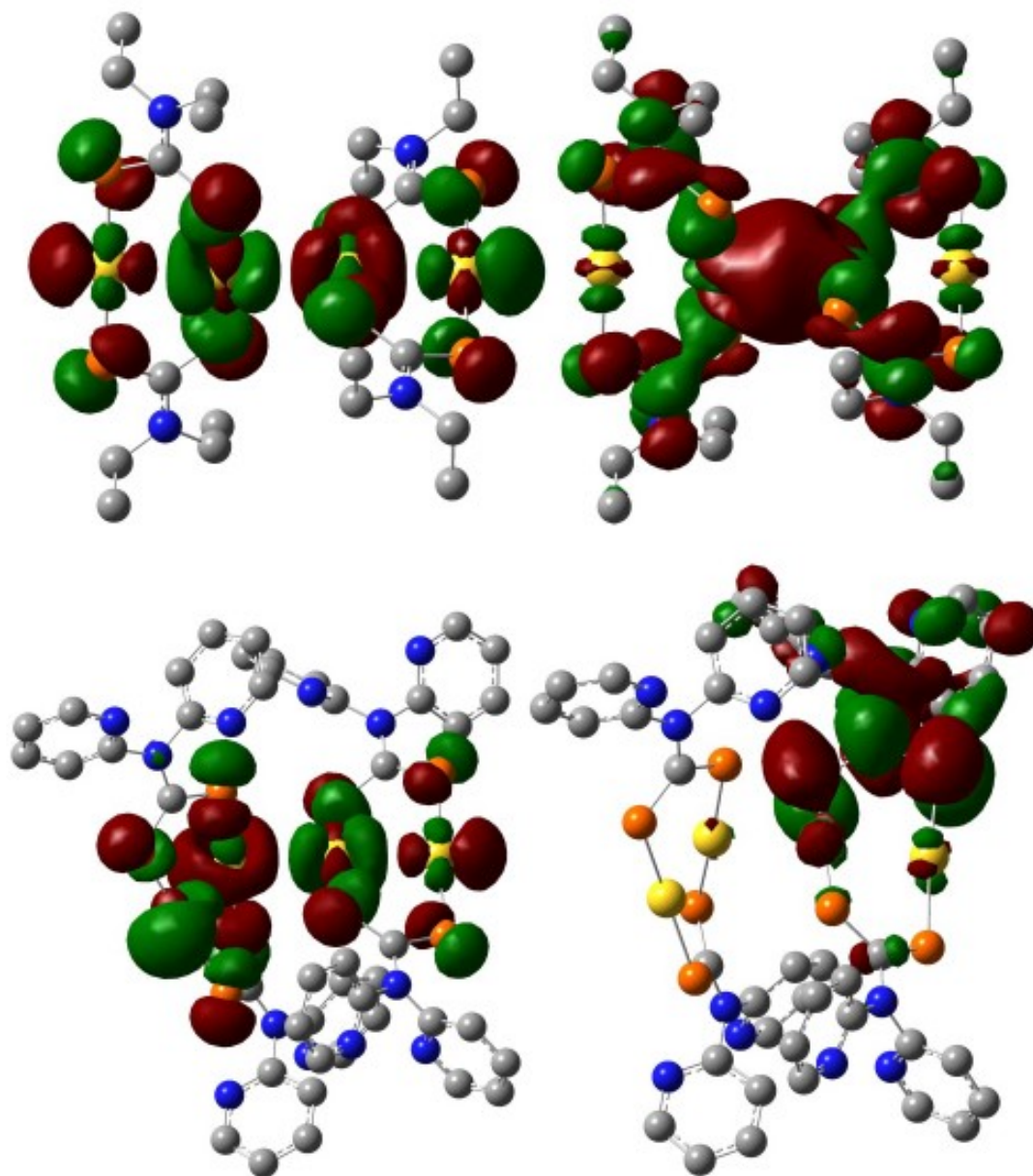


Figure 6.S12. Isodensity plots (0.02 atomic units) of HOMO (Left-hand side) and LUMO (Right-hand side) molecular orbitals for a linear gold(I) dithiocarbamate compound ($[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$, upper panel) and for a "zig-zag" gold(I) dithiocarbamate compound ($[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$, bottom panel). These were obtained from DFT calculations on a tetramer (PBE/PBE⁹⁻¹¹/Lanl2dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶) with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.).⁶ Hydrogens were omitted to clarify the picture. The color code used for the atoms is the following: Carbon: grey, Nitrogen: blue, Sulphur: orange and Gold: yellow.

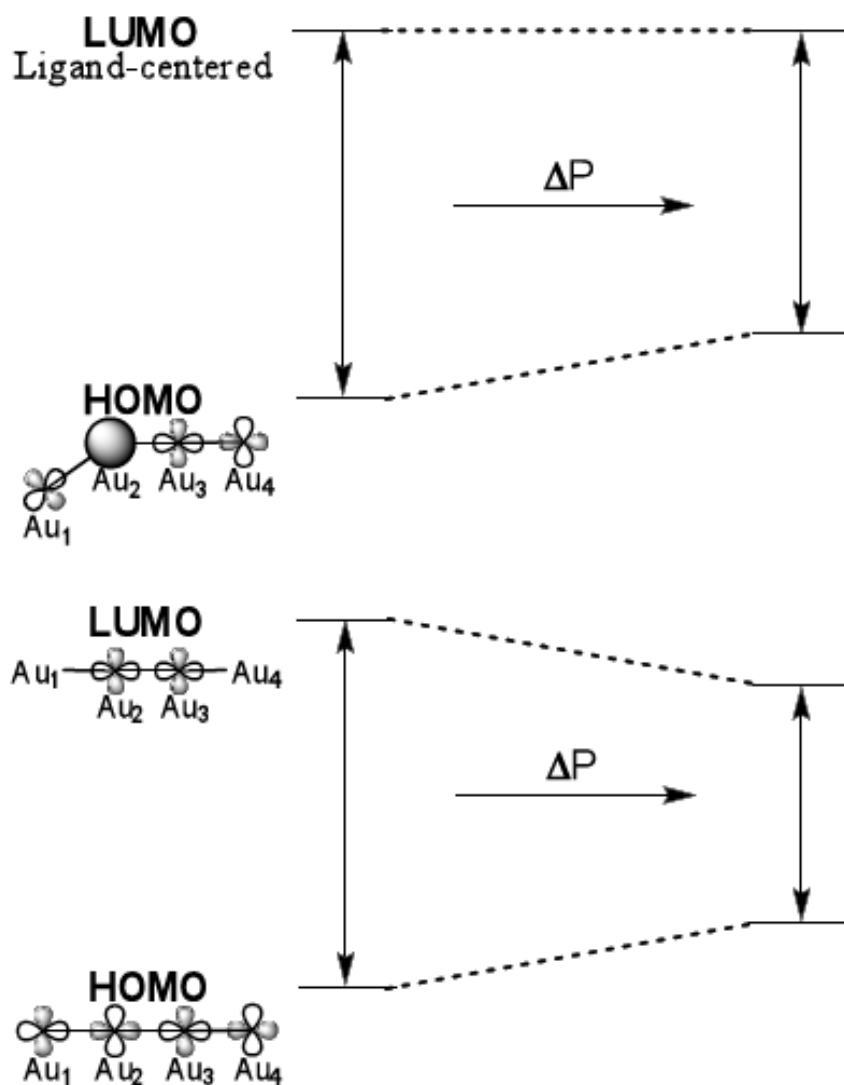


Figure 6.S13. Explanation of the observed red-shift¹⁴ with increasing pressure (Top: $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ and Bottom: $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$). The following scheme highlights the fact that $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ experiences a smaller red-shift with increasing pressure because of the nature of the LUMO orbital, which makes this orbital insensitive to a decrease of the interdimer Au-Au bond length.

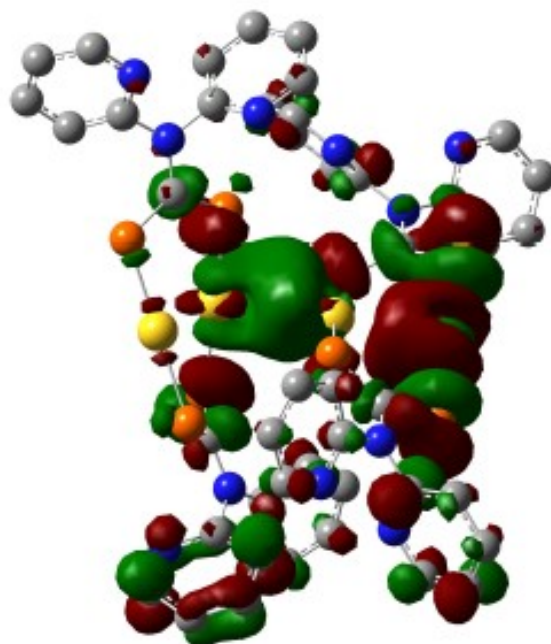


Figure 6.S14. Isodensity plots (0.02 atomic units) of the LUMO+16 molecular orbital of $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ obtained from DFT calculations on a tetramer segment of the polymer (PBE/PBE^{19, 32-33}/LanL2dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶) with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.)⁶. Hydrogens were omitted to clarify the picture. The color code used for the atoms is the following: Carbon: grey, Nitrogen: blue, Sulphur: orange and Gold: yellow. This molecular orbital exhibits a Au-Au σ -bonding interaction between the dimers. The character of this interaction is really similar to what is found for the LUMO molecular orbital of another gold(I) dithiocarbamate polymer,¹⁴ $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$.

Tableau 6.S4. First two theoretical excitation energies obtained from TD-DFT calculations (PBE/PBE^{19, 32-33}/LanL2dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶) made on the tetramer pre-optimized structure $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$.

	Transitions	Calculated ΔE (cm^{-1})	$E_2 - E_1$ (cm^{-1})
$^1\Gamma$	HOMO to LUMO	13696	1292
	HOMO to LUMO+1	14989	
$^3\Gamma$	HOMO to LUMO	13354	1032
	HOMO to LUMO+1	14386	

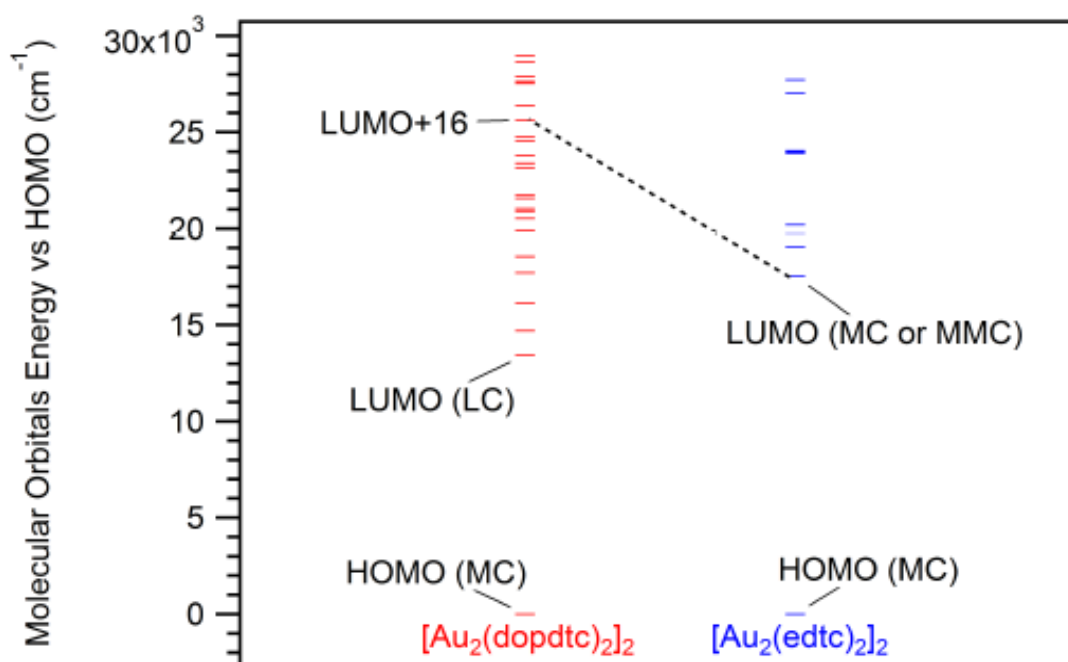


Figure 6.S15. Molecular orbitals energy diagram obtained from DFT calculations on tetramers of two gold(I) dithiocarbamate polymers (PBEPBE^{19, 32-33}/Lan12dz,¹⁰⁴ Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶). The dashed line illustrates the fact that the orbital with a similar character for the interaction between the dimers (σ -bonding) is higher in energy with respect to the HOMO for the studied system (red) than for a linear gold(I) dithiocarbamate polymer (blue) found in literature.¹⁴

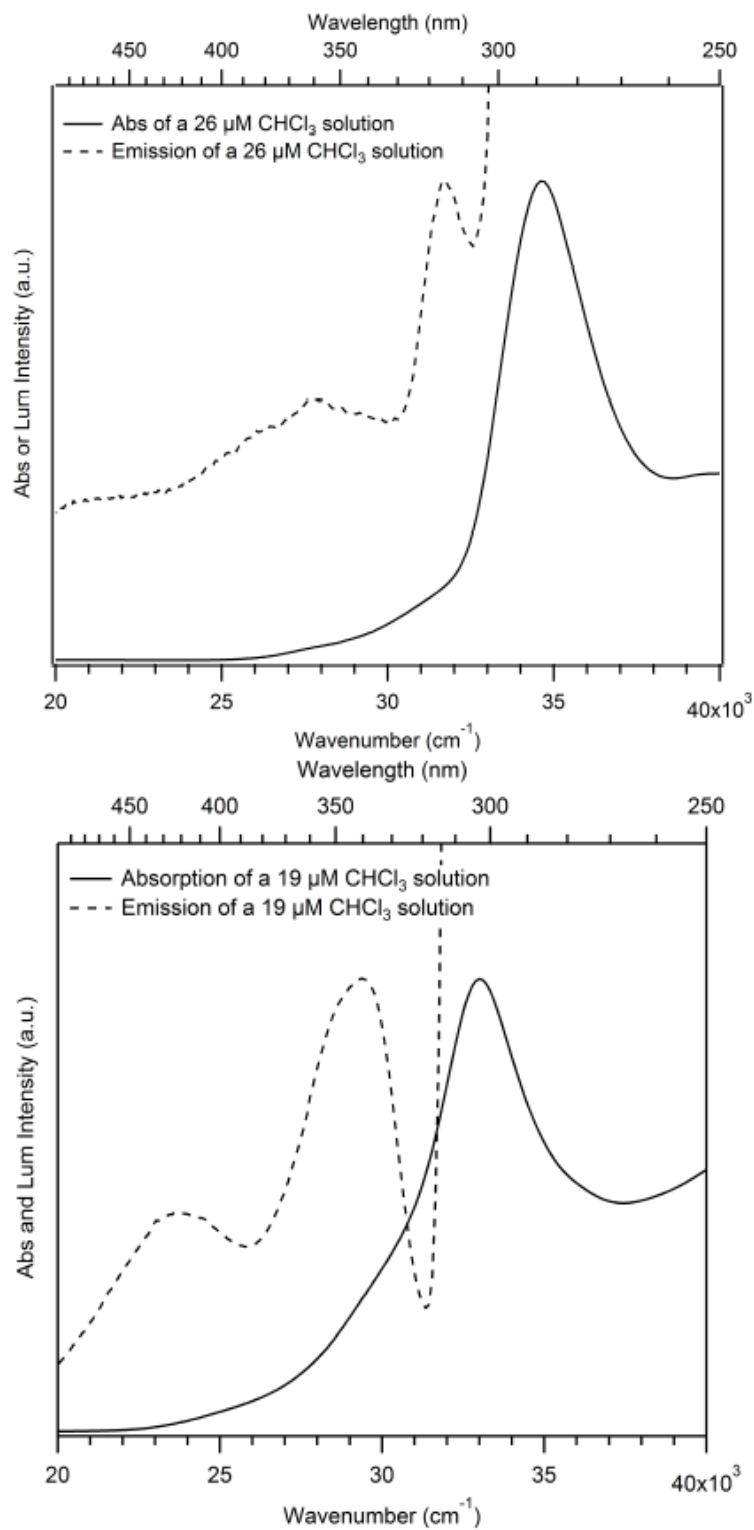


Figure 6.S16. Solution absorption and luminescence spectra of [Au₂(edtc)₂] (top) and [Au₂(dopdtc)₂] (bottom).

6.2. Effets de l'angle Au-Au-Au et de la distance Au-Au intermoléculaire sur les orbitales frontières modélisés par DFT

6.2.1. Introduction

Il a été observé empiriquement à plusieurs reprises pour des composés de l'or(I) avec des interactions or(I)-or(I) que l'énergie du maximum de luminescence augmente lorsque la distance Au-Au augmente. Cette relation entre l'énergie du maximum de luminescence et la distance Au-Au a notamment été étudiée par spectroscopie de luminescence à pression variable pour les dicyanoaurates^{32, 34-35} et plus récemment pour les dithiocarbamates de l'or(I).¹⁴ La section 6.1. de cette thèse a permis de mettre en évidence que l'angle Au-Au-Au le long d'une chaîne joue aussi un rôle important sur les propriétés de luminescence de dithiocarbamates de l'or(I). Afin de comparer à la luminescence à pression variable publiée pour $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ et pour $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$,¹¹⁸ des calculs DFT ont été effectués sur des tétramères de ces systèmes en phase gazeuse. Ces calculs DFT permettent de discuter l'effet sur la nature et l'énergie des orbitales frontières de varier l'angle Au-Au-Au pour ces deux systèmes. L'effet sur la nature et l'énergie des orbitales frontières de varier la distance Au-Au intermoléculaire pour un tétramère de formule $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ est aussi étudié par calculs DFT.

6.2.2. Méthodologie

La méthode décrite à la section 6.1. et en littérature¹¹⁸ a été utilisée pour les calculs DFT. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 03 (Gaussian Inc.)⁶ en phase gazeuse.

Variation d'angle Au-Au-Au pour $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$

Une optimisation de la géométrie de l'état fondamental est d'abord effectuée sur un tétramère de formule $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ obtenu de la structure cristallographique du composé.¹²¹ Pour cette optimisation, la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ⁹⁻¹¹ a été utilisée avec la base relativiste Lanl2dz.¹⁰⁴ Puis, à partir de la structure optimisée en phase gazeuse, l'angle Au-Au-Au entre trois atomes d'or consécutifs a été varié entre 180 et 90° avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.)⁶ afin de produire des nouvelles structures. Ces nouvelles structures ont ensuite été resoumises à un calcul d'énergie **sans réoptimiser** la

structure. En parallèle, ces nouvelles structures ont aussi été soumises à un calcul d'énergie en optimisant partiellement la structure (optimisation de tous les atomes, sauf les atomes d'or). Les orbitales moléculaires frontières de toutes ces nouvelles structures ont ensuite été obtenues avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.).⁶

Variation d'angle Au-Au-Au pour [Au₂(dopdtc)₂]₂

Une optimisation de la géométrie de l'état fondamental est d'abord effectuée sur un tétramère de formule [Au₂(dopdtc)₂]₂ obtenu de la structure cristallographique du composé.¹¹⁸ Pour cette optimisation, la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été utilisée avec la base relativiste Lanl2dz.¹⁰⁴ Puis, à partir de la structure optimisée en phase gazeuse, l'angle Au-Au-Au entre trois atomes d'or consécutifs a été varié entre 180 et 90° avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.)⁶ afin de produire des nouvelles structures. Ces nouvelles structures ont ensuite été resoumises à un calcul d'énergie **sans réoptimiser** la structure. Les orbitales moléculaires frontières de toutes ces nouvelles structures ont ensuite été obtenues avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.).⁶

Variation de distance Au-Au intermoléculaire pour [Au₂(edtc)₂]₂

Une optimisation de la géométrie de l'état fondamental est d'abord effectuée sur un tétramère de formule [Au₂(edtc)₂]₂ comme décrit préalablement. Puis, à partir de la structure optimisée en phase gazeuse, la distance Au-Au entre deux fragments Au₂(edtc)₂ a été variée entre 2,97 et 2,90 Å avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.)⁶ afin de produire des nouvelles structures. Ces nouvelles structures ont ensuite été resoumises à un calcul d'énergie **sans réoptimiser** la structure. En parallèle, ces nouvelles structures ont aussi été soumises à un calcul d'énergie en optimisant partiellement la structure (optimisation de tous les atomes, sauf les atomes d'or). Les orbitales moléculaires frontières de toutes ces nouvelles structures ont ensuite été obtenues avec la version 5.08 du logiciel GaussView (Gaussian Inc.).⁶

6.2.3. Résultats et discussion

Les orbitales HOMO et LUMO du tétramère [Au₂(edtc)₂]₂ ont tout d'abord été calculées pour des valeurs d'angle Au-Au-Au allant de 180 à 90°. Cela a été fait dans un premier temps sans réoptimiser la structure pour une valeur d'angle donnée (Figures 6.5.-6.11.). Sachant que le

composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ possède des chaînes unidimensionnelles linéaires en phase solide (angles Au-Au-Au de 171 et 177°)¹²¹, les calculs effectués pour un tétramère linéaire correspond donc mieux à la réalité expérimentale. Pour un tétramère linéaire, l'orbitale HOMO a un caractère σ^* pour l'interaction Au-Au intramoléculaire et intermoléculaire et l'orbitale LUMO a un important caractère σ pour l'interaction Au-Au intermoléculaire. Lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué, le caractère σ^* pour l'interaction Au-Au intramoléculaire et intermoléculaire est conservé pour l'orbitale HOMO. La diminution de l'angle Au-Au-Au affecte cependant la densité électronique au niveau des atomes d'or pour cette orbitale. On peut voir à la Figure 6.6. pour l'orbitale HOMO que l'atome d'or au sommet de l'angle Au-Au-Au acquiert une densité électronique en forme d'anneau. Cette densité électronique en forme d'anneau est présente à la Figure 6.6. pour un angle Au-Au-Au de 161° et persiste pour les angles inférieurs. Cette densité électronique en forme d'anneau avait d'abord été observée pour l'orbitale HOMO du composé $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ qui présente des chaînes aurophiles unidimensionnelles coudées en phase solide.¹¹⁸ Les résultats de calculs présentés aux Figures 6.5.-6.11. mettent cependant en évidence que cette densité électronique en forme d'anneau apparaît lorsqu'une chaîne aurophile est pliée et donc, lorsque l'angle Au-Au-Au s'écarte de 180°. Cette densité électronique en forme d'anneau est même présente sur plusieurs atomes d'or à la Figure 6.9. pour un angle Au-Au-Au de 116° et moins.

L'orbitale LUMO conserve son caractère σ pour l'interaction Au-Au intermoléculaire pour tous les angles Au-Au-Au, sauf les angles de 95 et 90° (Figure 6.11.). On remarque aussi que pour les angles Au-Au-Au de 126 à 95° (Figures 6.8.-6.11.), la densité électronique sur un ligand dithiocarbamate se combine à celle contenue dans l'interaction σ Au-Au intermoléculaire.

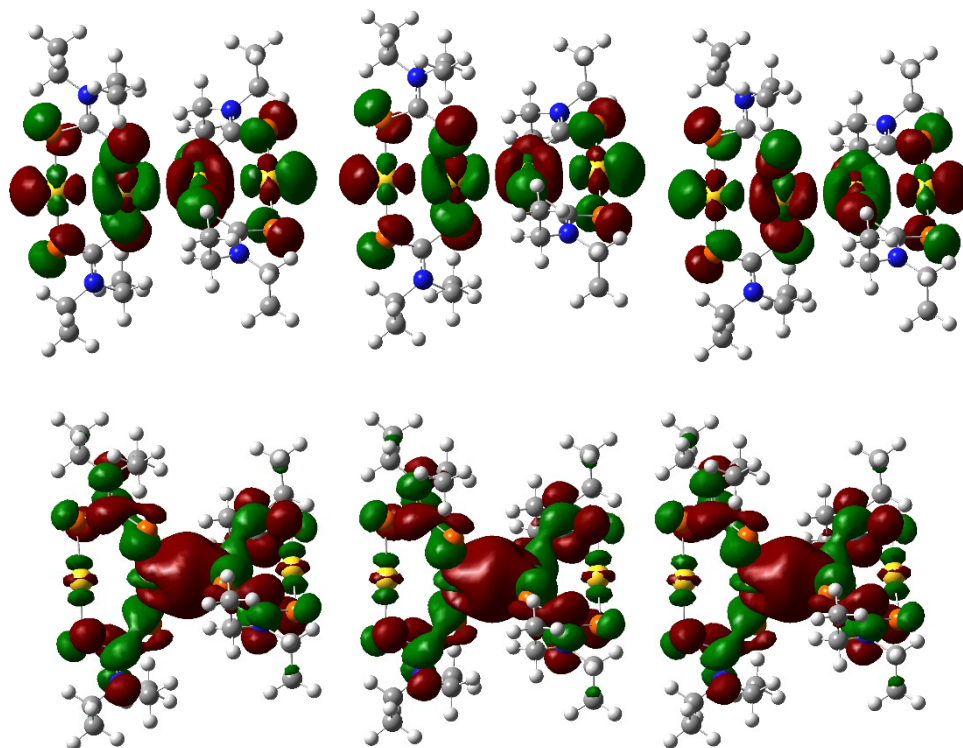


Figure 6.5. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 180° (gauche), 177° (milieu) et 171° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

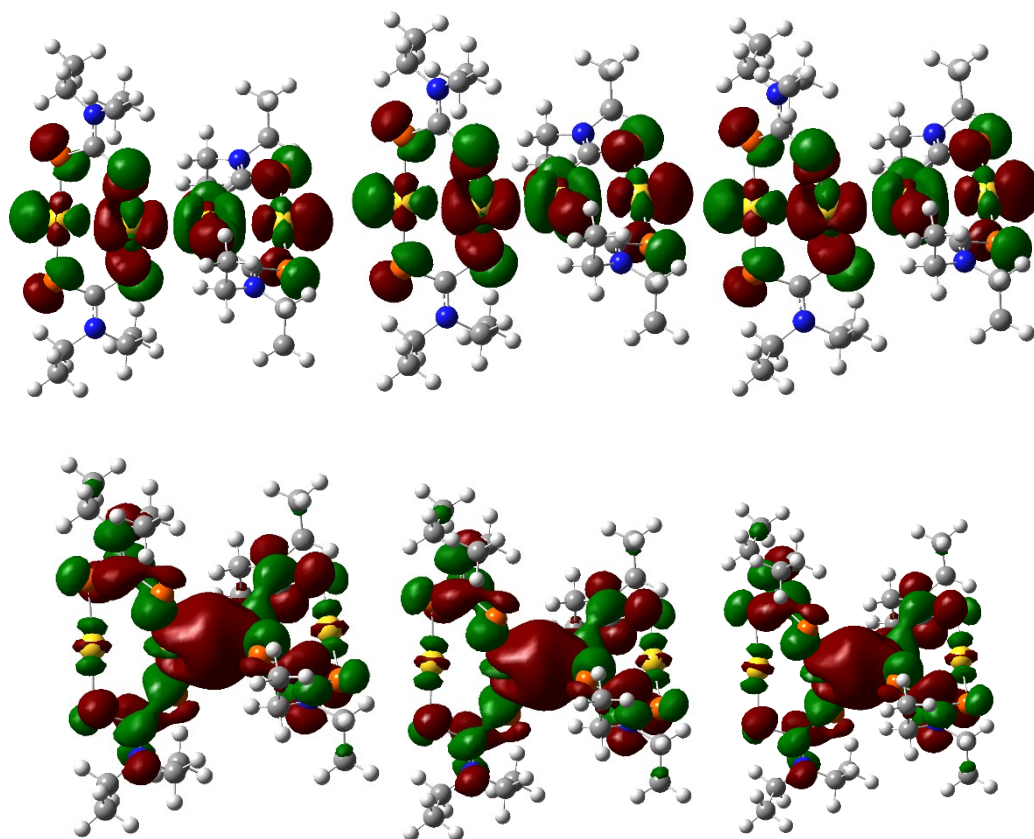


Figure 6.6. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 166° (gauche), 161° (milieu) et 156° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

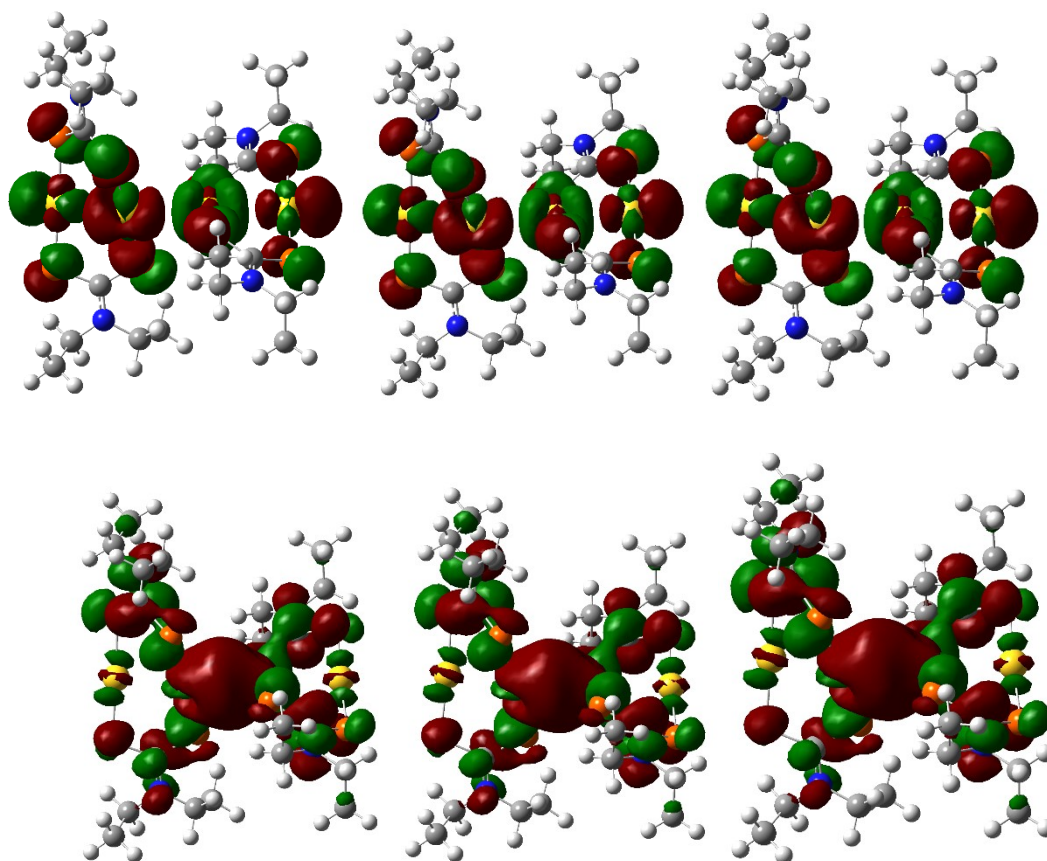


Figure 6.7. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 151° (gauche), 146° (milieu) et 141° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

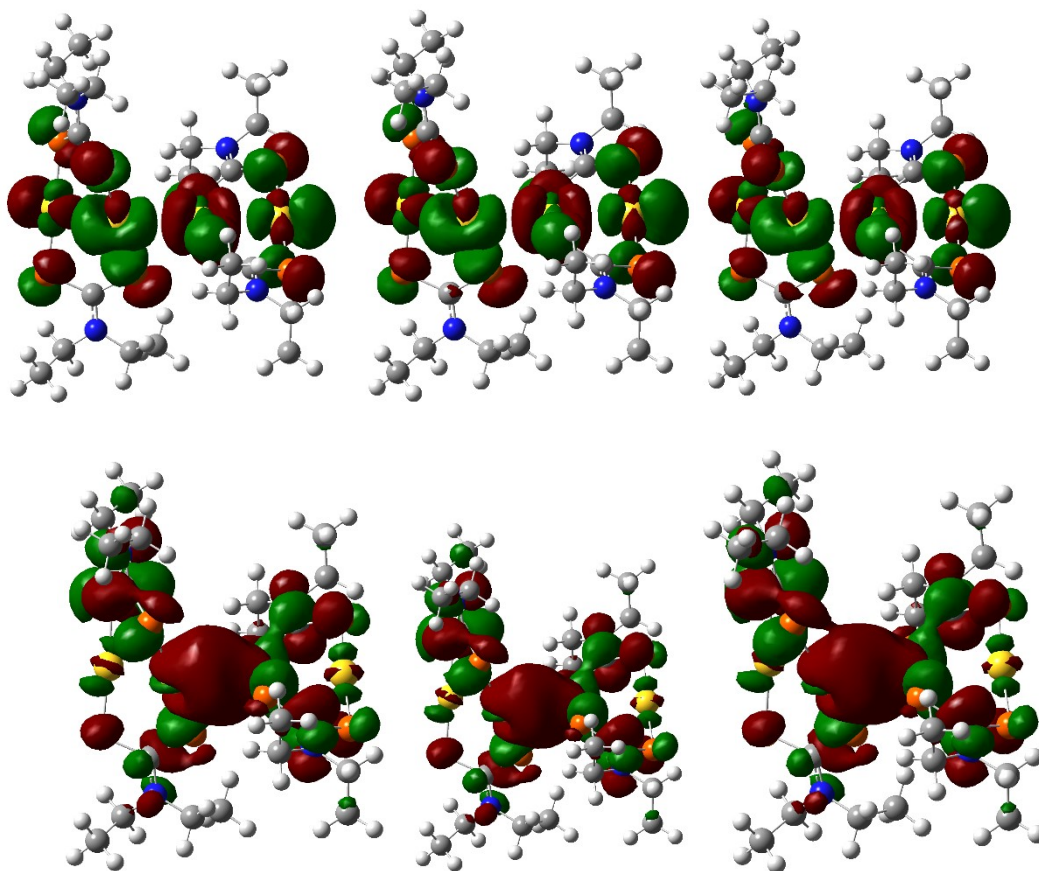


Figure 6.8. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 136° (gauche), 131° (milieu) et 126° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

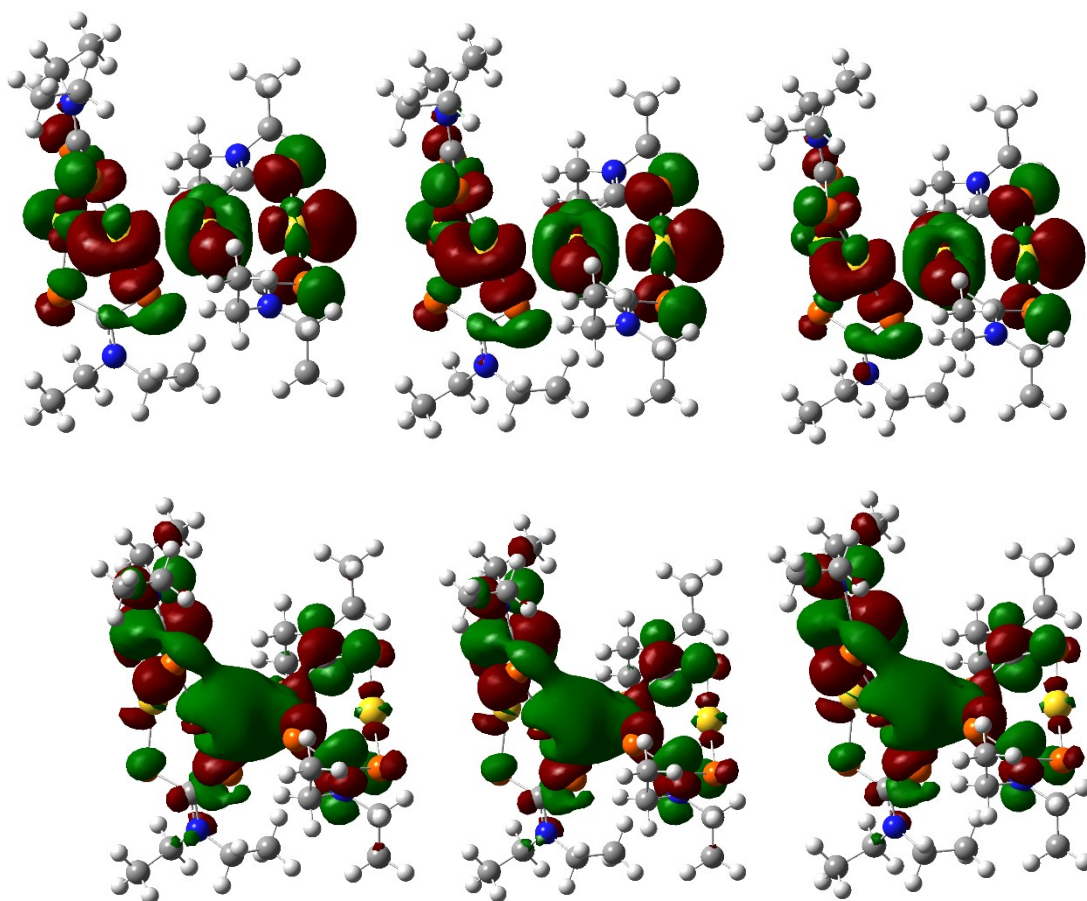


Figure 6.9. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 121° (gauche), 116° (milieu) et 111° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

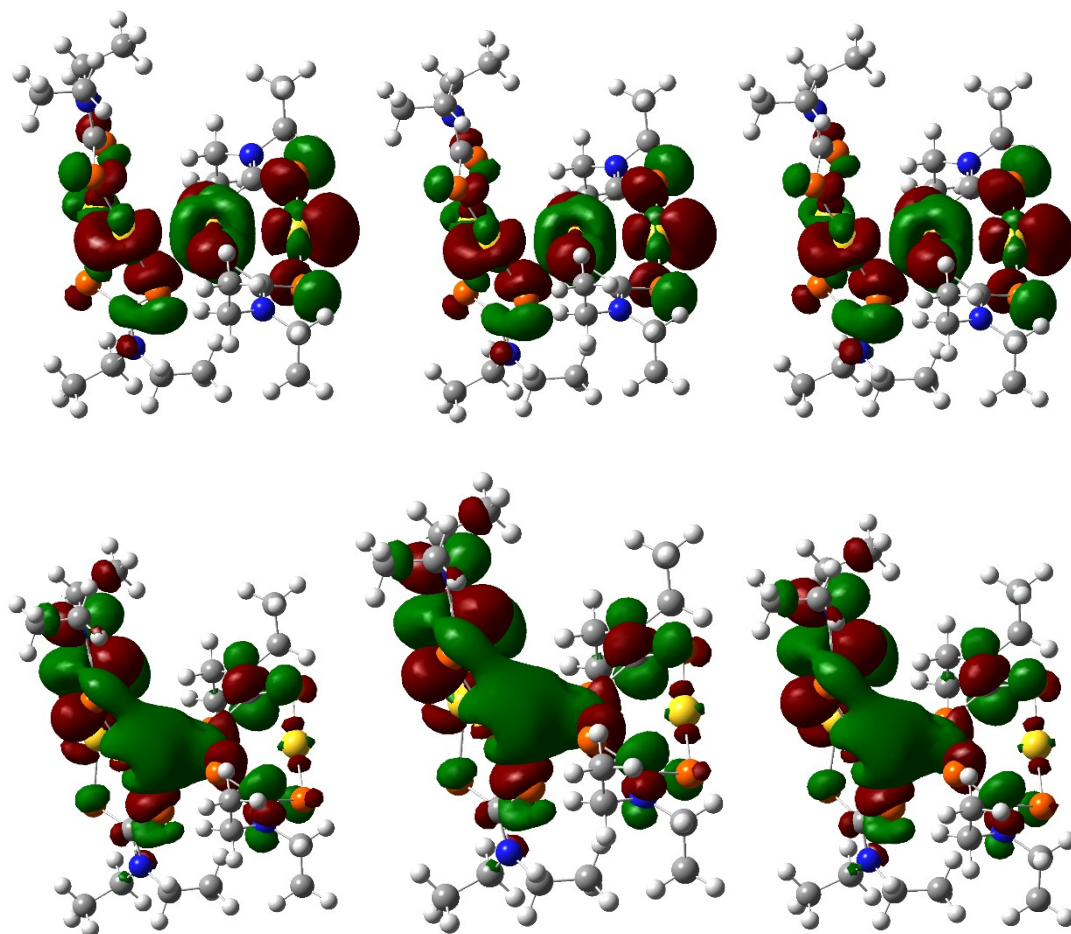


Figure 6.10. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 108° (gauche), 105° (milieu) et 100° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

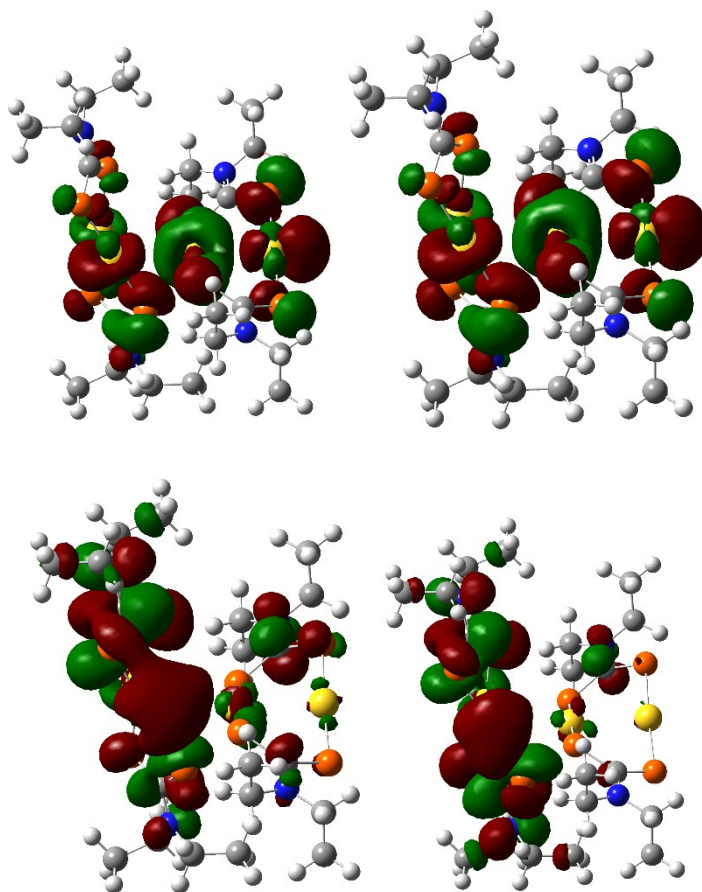


Figure 6.11. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 95° (gauche) et 90° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

L'effet d'une variation d'angle Au-Au-Au sur les orbitales HOMO et LUMO du tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ a aussi été étudié en optimisant partiellement les structures aux différentes valeurs d'angle. Les orbitales HOMO et LUMO aux Figures 6.12.-6.18. ont ainsi été obtenues après une optimisation de toute la structure (à l'exception des atomes d'or) à une valeur d'angle Au-Au-Au donné. On remarque pour l'orbitale HOMO que celle-ci conserve son caractère σ^* pour l'interaction Au-Au intramoléculaire et intermoléculaire au cours de la variation d'angle Au-Au-Au. Lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° , on observe encore l'apparition d'une densité électronique en forme d'anneau pour l'atome d'or au sommet de l'angle. Cette densité électronique en forme d'anneau apparaît en premier pour l'atome d'or au sommet de l'angle pour une relativement petite déviation à la linéarité et apparaît pour un second atome

d'or lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué davantage. Dans le cas de l'orbitale LUMO, celle-ci conserve sa nature et son caractère σ pour l'interaction Au-Au intermoléculaire lorsque l'angle Au-Au-Au est varié (Figures 6.12.-6.18.). On n'observe pas cette fois-ci d'interactions entre la densité électronique d'un ligand et celle contenue dans l'interaction σ Au-Au intermoléculaire comme c'était le cas sans optimisation des structures.

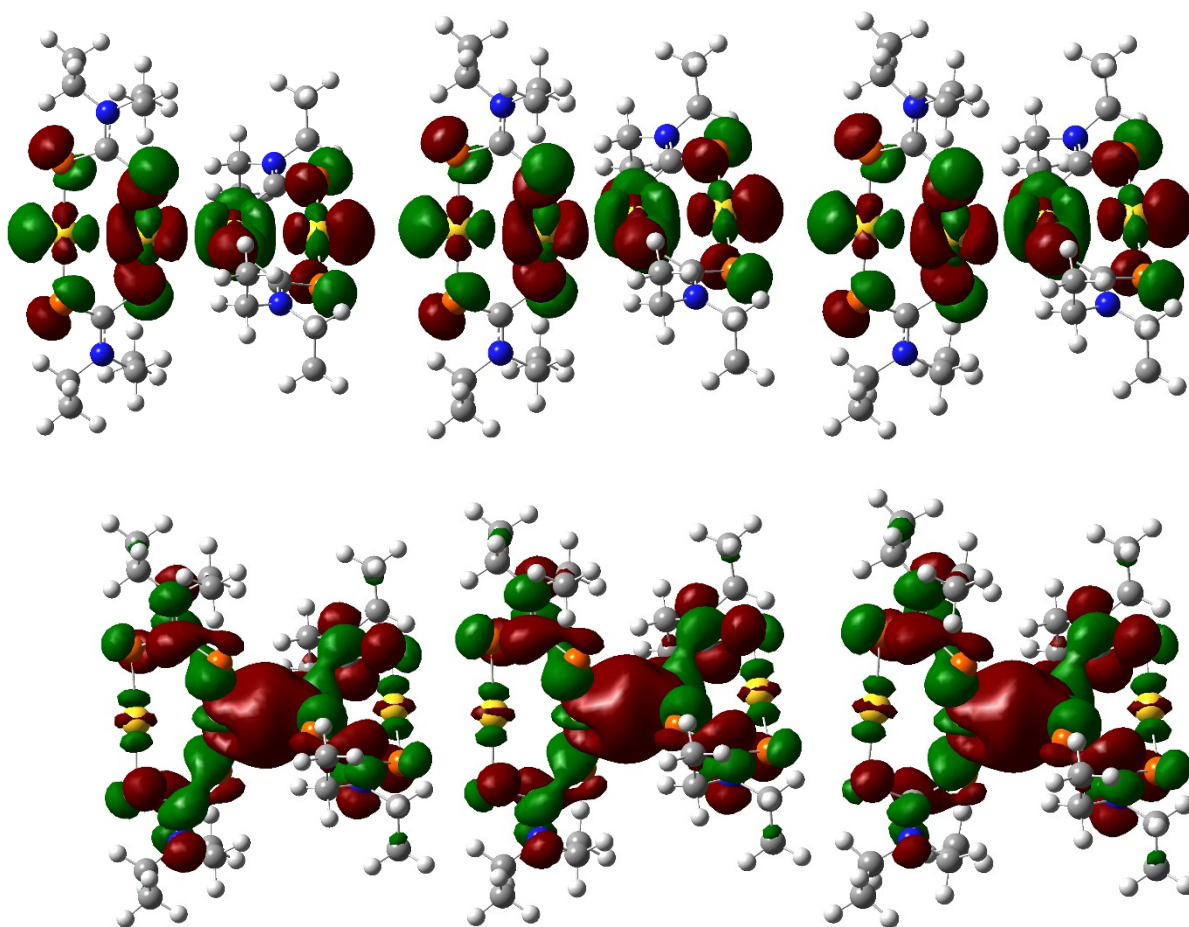


Figure 6.12. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 180° (gauche), 171° (milieu) et 166° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

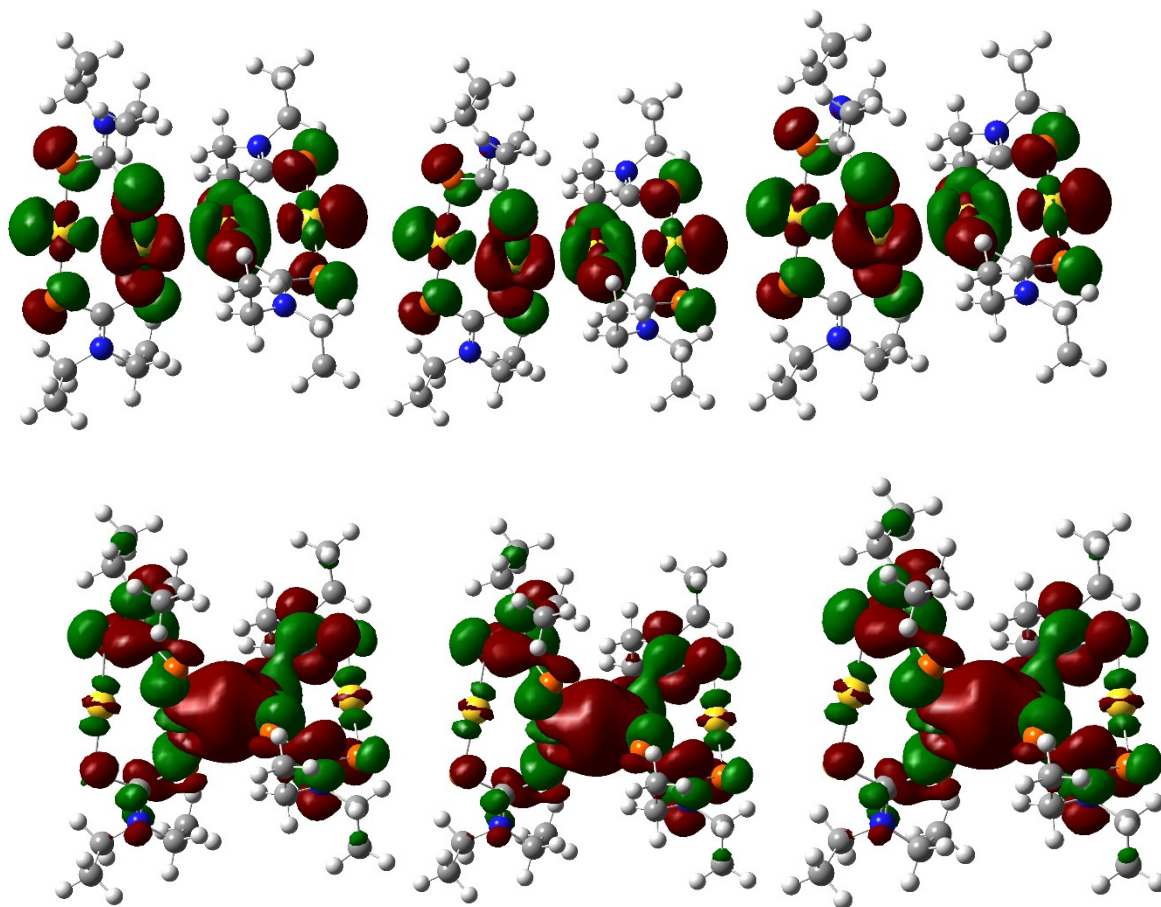


Figure 6.13. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 161° (gauche), 156° (milieu) et 151° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

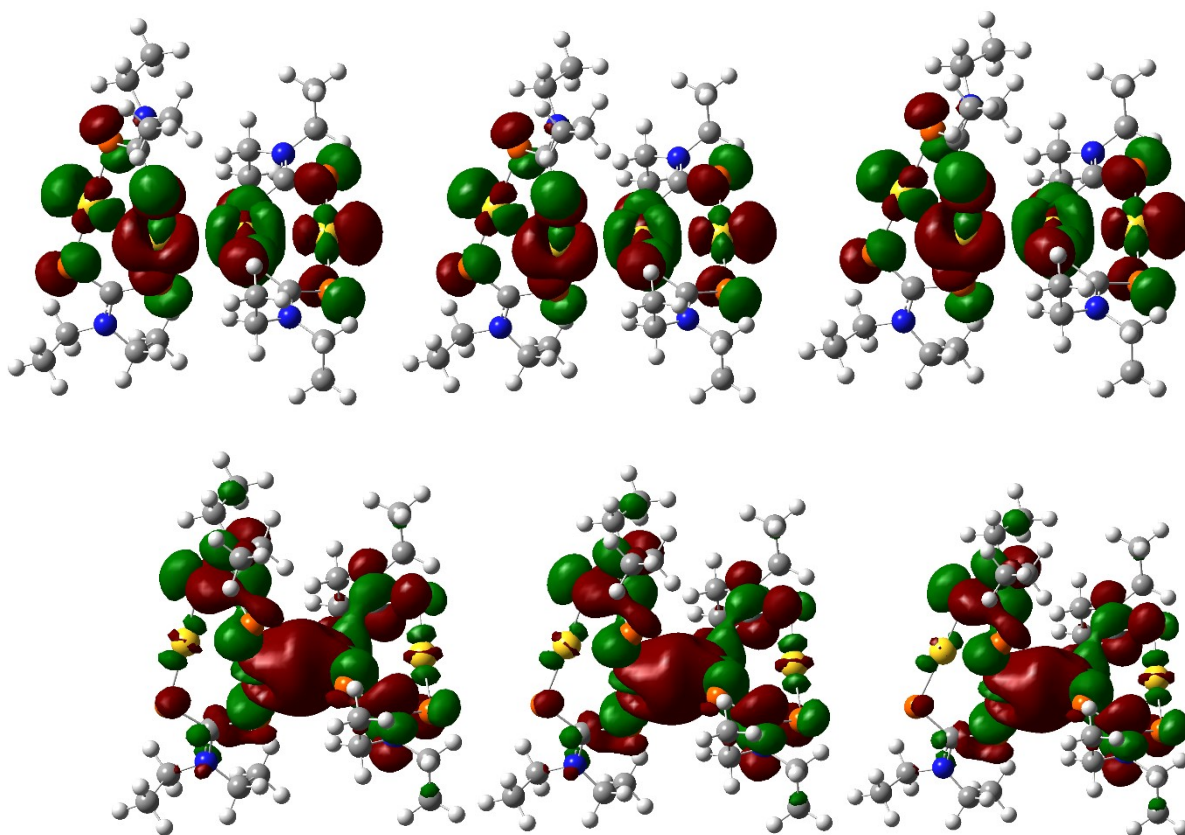


Figure 6.14. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 146° (gauche), 141° (milieu) et 136° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

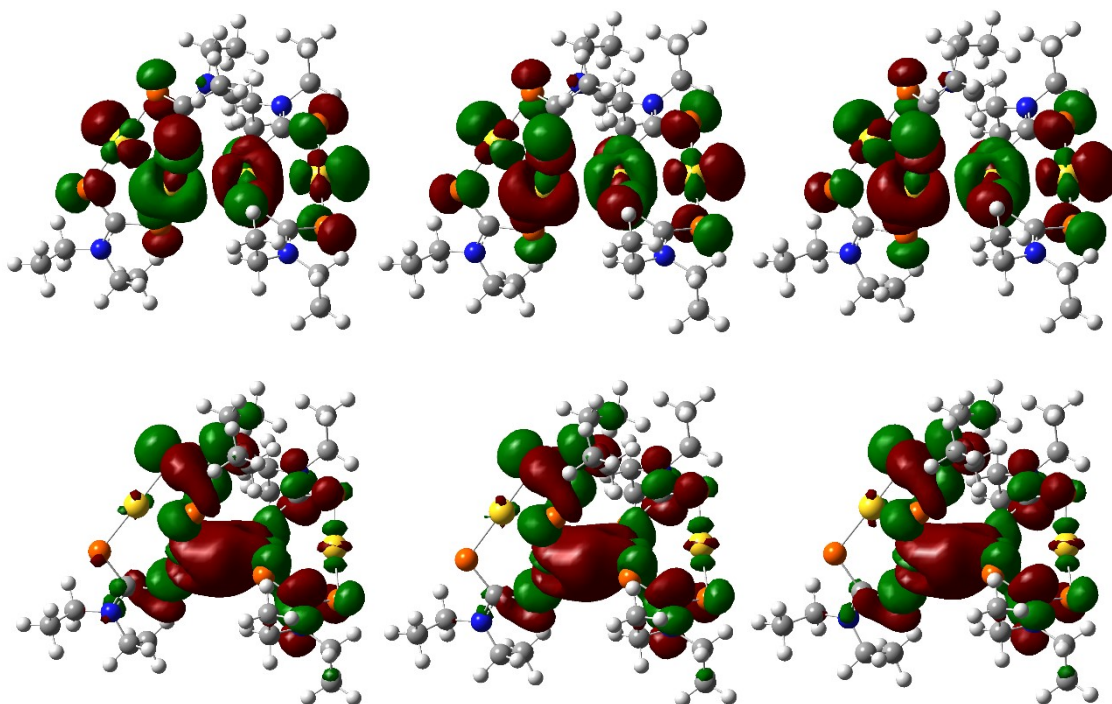


Figure 6.15. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 131° (gauche), 126° (milieu) et 121° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

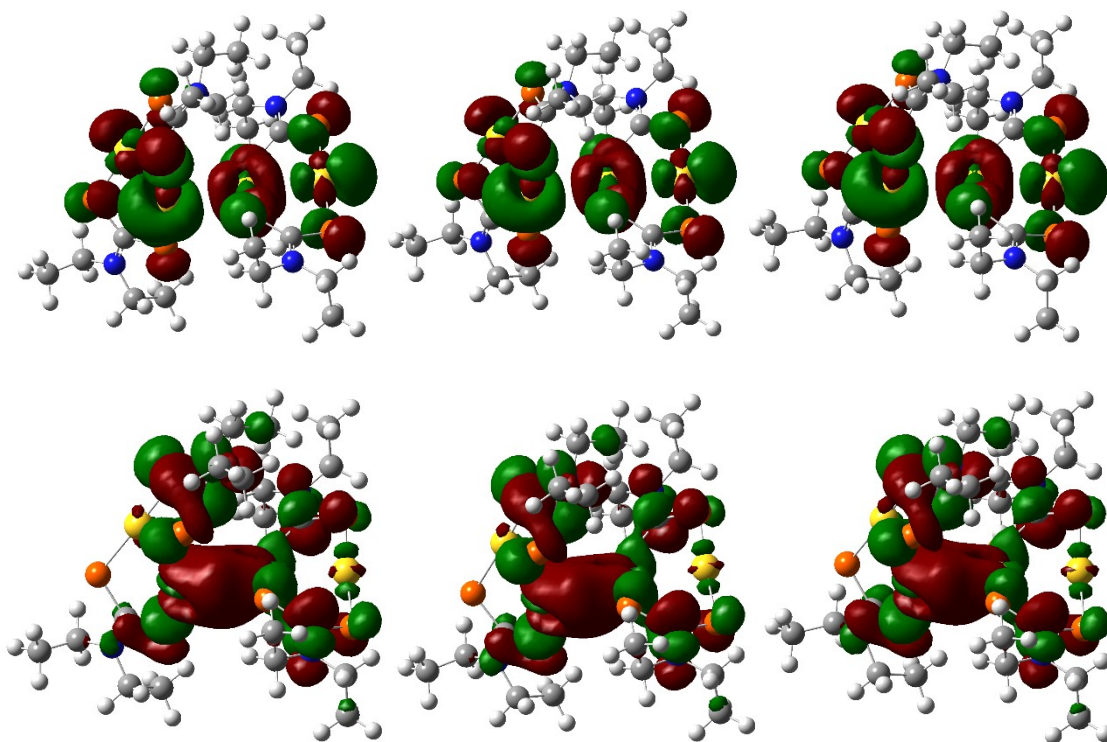


Figure 6.16. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 116° (gauche), 111° (milieu) et 108° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

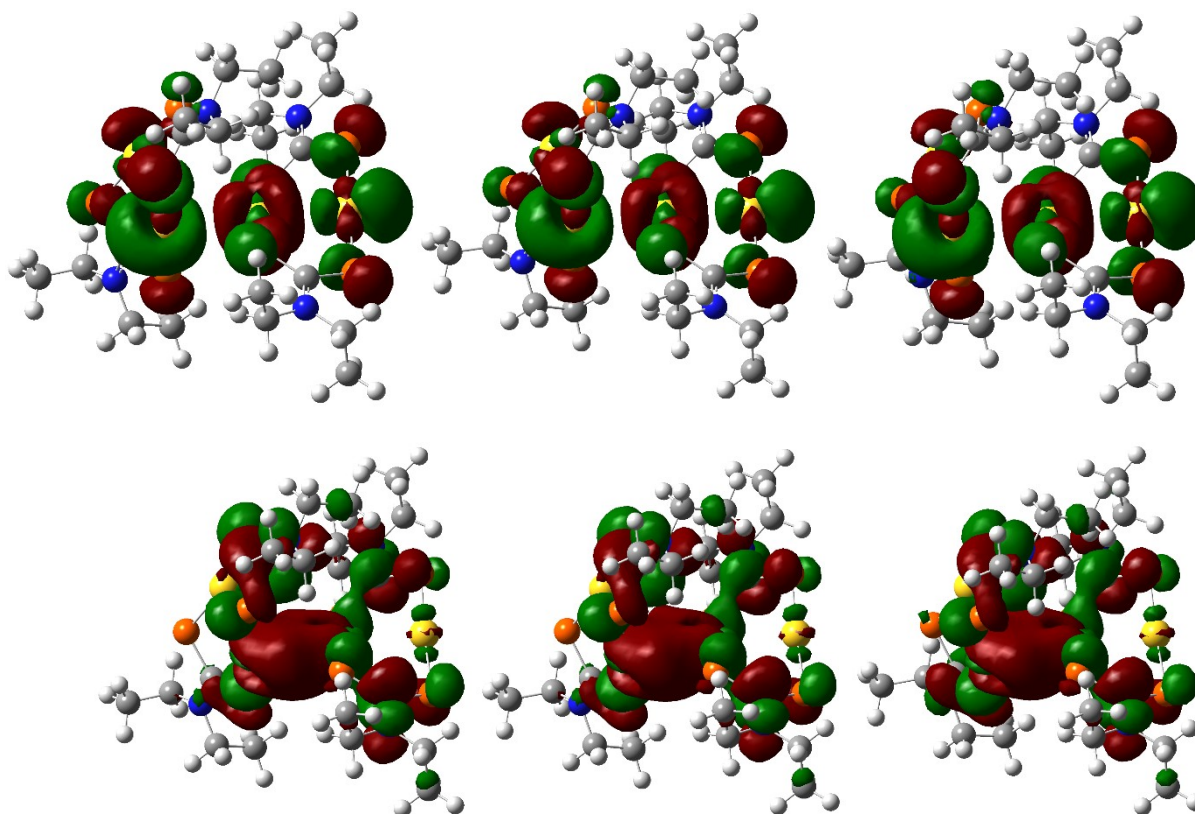


Figure 6.17. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 105° (gauche), 100° (milieu) et 95° (droite). Les structures ont été réoptimisées à ces valeurs d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

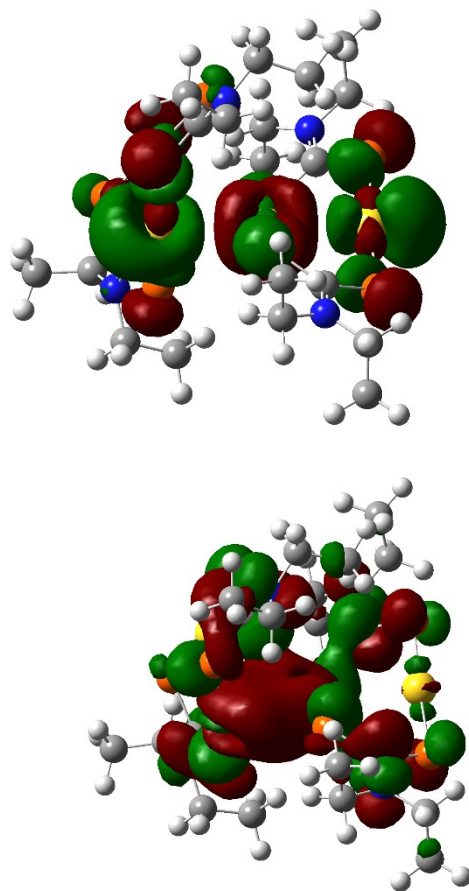


Figure 6.18. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 90° . La structure a été réoptimisée à cette valeur d'angle en optimisant tous les atomes sauf les atomes d'or. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

À la Figure 6.19., l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au est présentée pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. On remarque pour l'orbitale HOMO une même tendance pour les calculs avec et sans optimisation de structure. Lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° , l'orbitale HOMO est stabilisée jusqu'à un angle d'environ 120° , puis elle est déstabilisée de 120° à 90° (Figure 6.19.). Pour ce qui est de la LUMO, les calculs donnent aussi une même tendance avec et sans optimisation de structure (Figure 6.19.). Cette tendance est une déstabilisation lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° jusqu'à 90° . À partir de l'énergie de la HOMO et de la LUMO, il a été possible de calculer l'écart HOMO-LUMO pour différentes valeurs d'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ (Figure 6.20.). L'écart HOMO-LUMO augmente de 180° à environ 120° dû à la

stabilisation de la HOMO et à la déstabilisation de la LUMO dans cet intervalle de valeurs d'angle Au-Au-Au. Puis, l'écart HOMO-LUMO diminue à partir d'environ 120° jusqu'à 90° causé par une déstabilisation plus importante de la HOMO que de la LUMO dans cet intervalle de valeurs d'angle Au-Au-Au. Il est intéressant de noter que les calculs DFT prédisent une augmentation de l'écart HOMO-LUMO lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° jusqu'à environ 120°. Autrement dit, l'effet de plier une chaîne aurophile linéaire devrait mener à une augmentation de l'écart HOMO-LUMO. Or, pour le composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ aux chaînes aurophiles linéaires, l'application d'une pression mène à un déplacement du maximum de luminescence vers les plus basses énergies.¹⁴ Pour les calculs DFT, l'angle Au-Au-Au est variable, mais les distances Au-Au restent constantes. Cet aspect du modèle n'est pas tout à fait réaliste, car les distances Au-Au diminuent en augmentant la pression, menant à une diminution de l'écart HOMO-LUMO. Cette diminution est superposée à l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO suite à la diminution de l'angle Au-Au-Au. Le résultat total de ces deux effets est la diminution moins importante observée dans les spectres de luminescence expérimentaux. Les calculs DFT n'indiquent donc pas que les chaînes aurophiles linéaires du composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ ne subissent pas une variation angulaire en fonction de la pression, mais plutôt que cette variation structurale ne peut pas à elle seule expliquer la tendance expérimentalement observée.

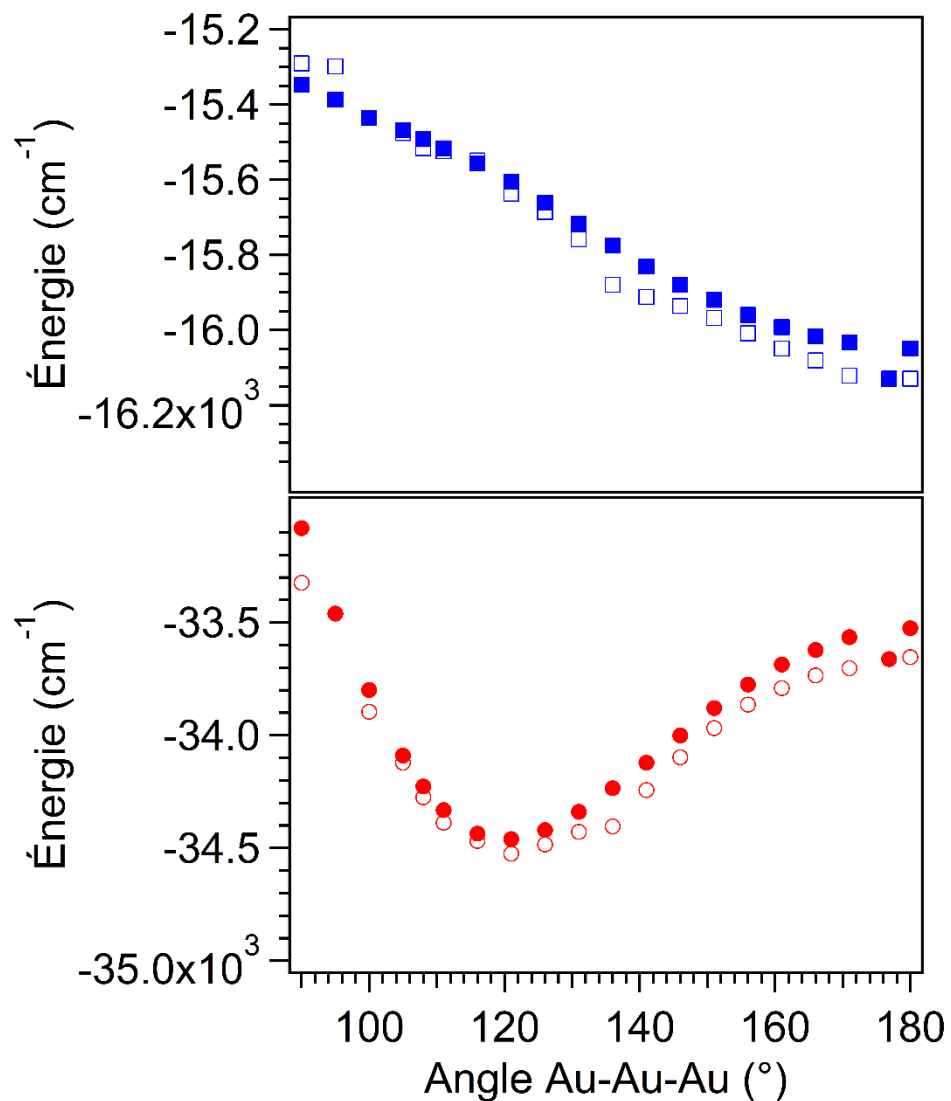


Figure 6.19. Évolution de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (bas) et LUMO (haut) en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux valeurs d'angle alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux valeurs d'angle.

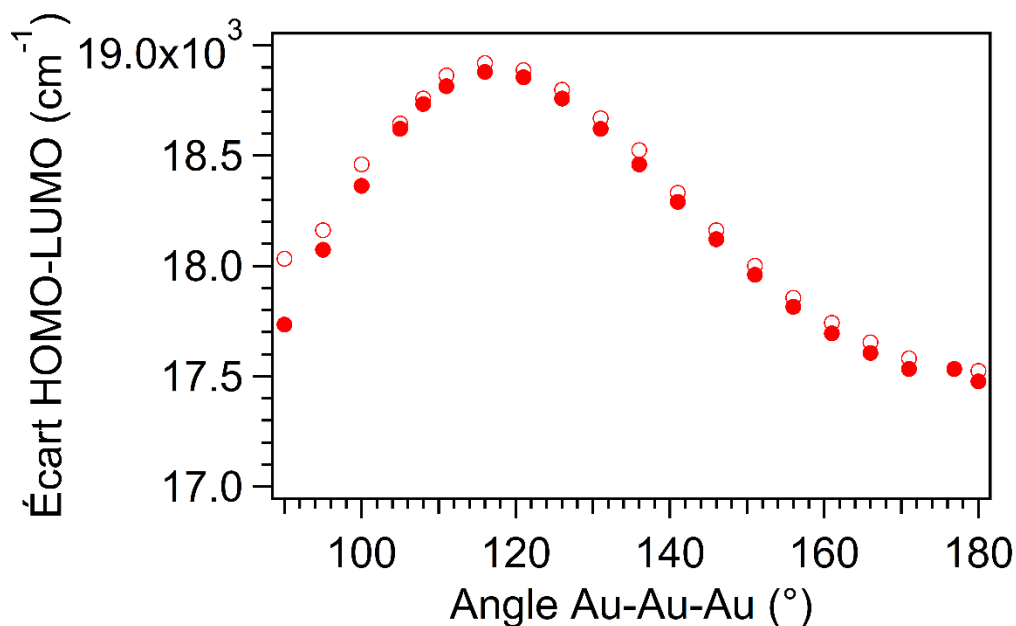


Figure 6.20. Écart HOMO-LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux valeurs d'angle alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux valeurs d'angle.

L'effet d'une variation de l'angle Au-Au-Au sur les orbitales HOMO et LUMO du tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ a aussi été étudié. Les Figures 6.21.-6.27. présentent les orbitales HOMO et LUMO pour un angle Au-Au-Au de 180 à 90° pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ sans optimisation de structure aux valeurs d'angle. Le composé $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_n$ présente à l'état solide des chaînes aurophiles coudées avec des angles Au-Au-Au de 166 et 108°. ¹¹⁸ Les calculs effectués pour un tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ coudé sont donc plus représentatifs de la réalité expérimentale. La nature de l'orbitale HOMO du tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ et du tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ est similaire pour une même valeur d'angle Au-Au-Au. On note encore une fois l'apparition d'une densité électronique en forme d'anneau pour l'atome d'or au cœur de l'angle Au-Au-Au lorsque l'angle est diminué à partir de 180°. On remarque aussi que cette densité électronique en forme d'anneau est présente sur plus d'un atome d'or lorsque le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ devient fortement coudé. Pour ce qui est de l'orbitale moléculaire LUMO du tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$, celle-ci est une orbitale π^* centrée au niveau des ligands dithiocarbamates. Au cours de la variation d'angle Au-Au-Au, l'orbitale LUMO conserve cette même nature, mais varie en terme de délocalisation sur les ligands dithiocarbamates.

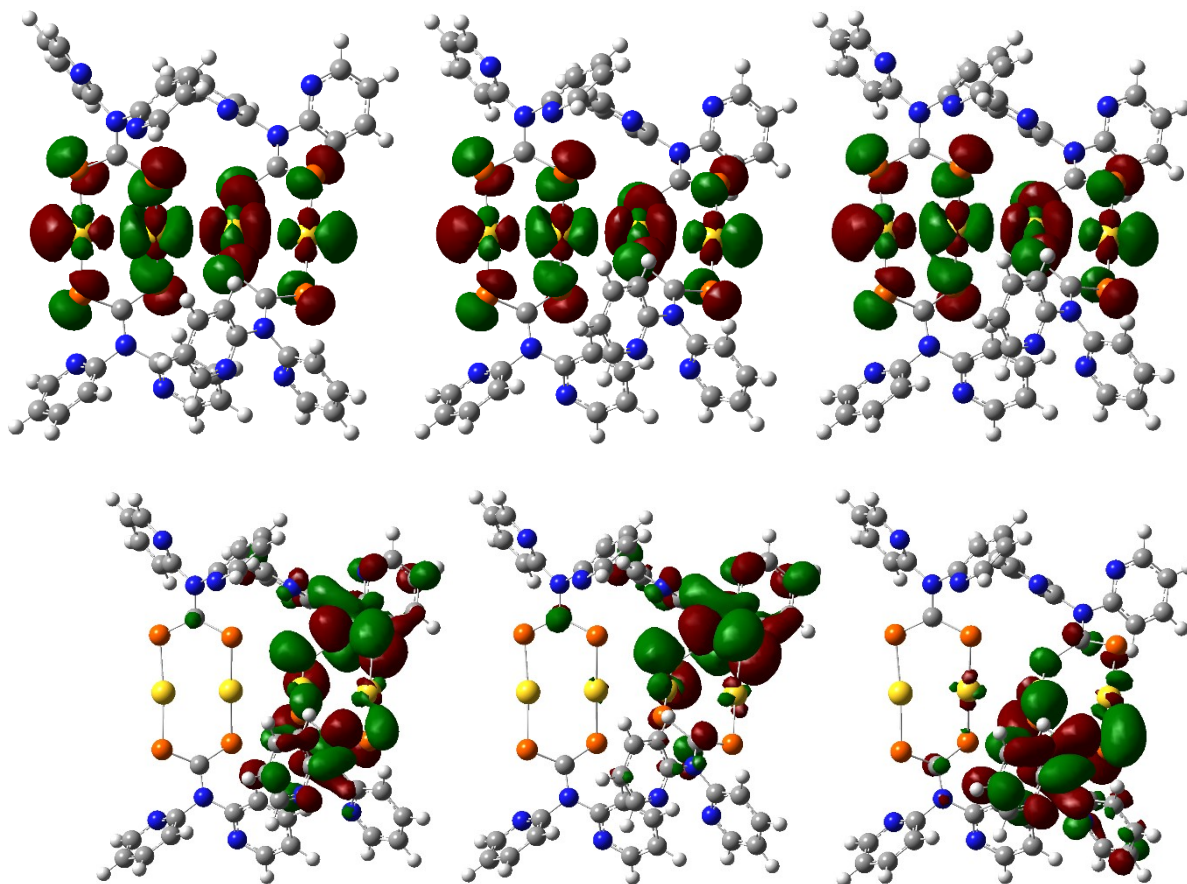


Figure 6.21. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 180° (gauche), 176° (milieu) et 171° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

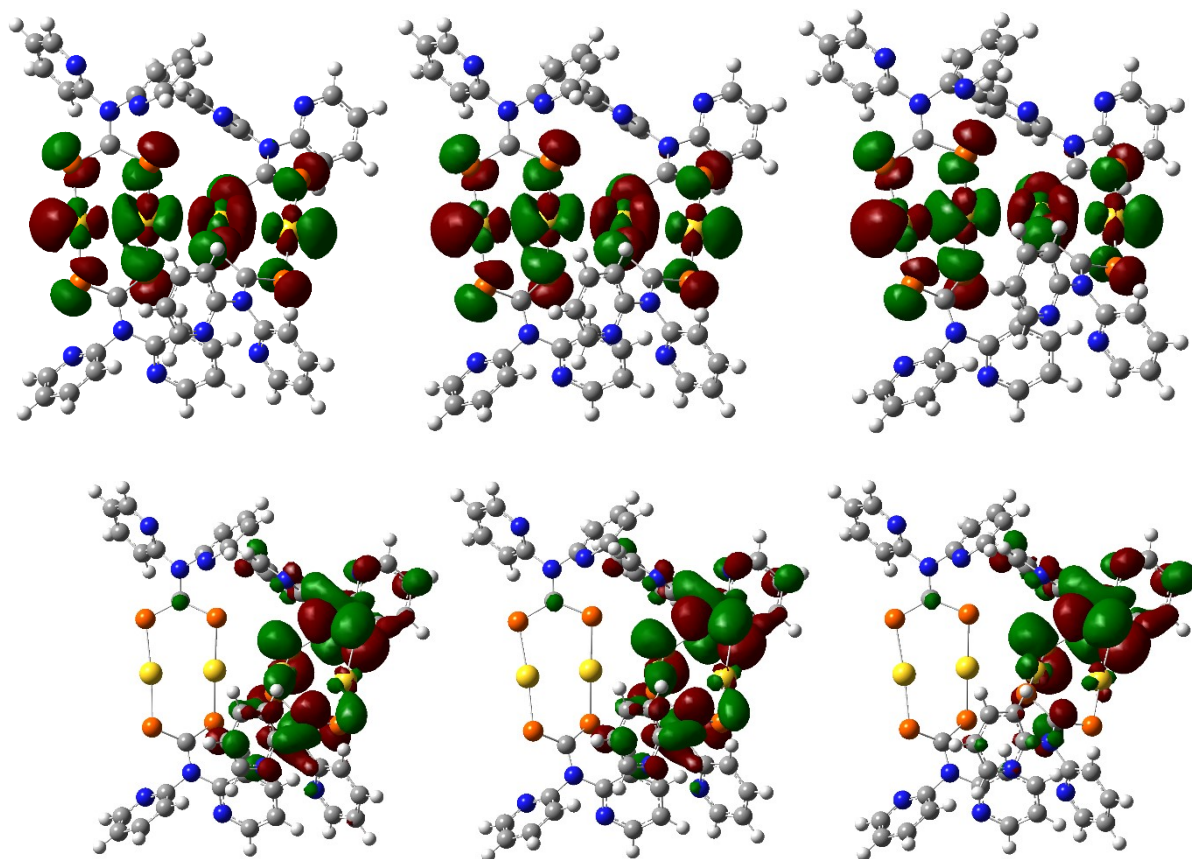


Figure 6.22. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 166° (gauche), 161° (milieu) et 156° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

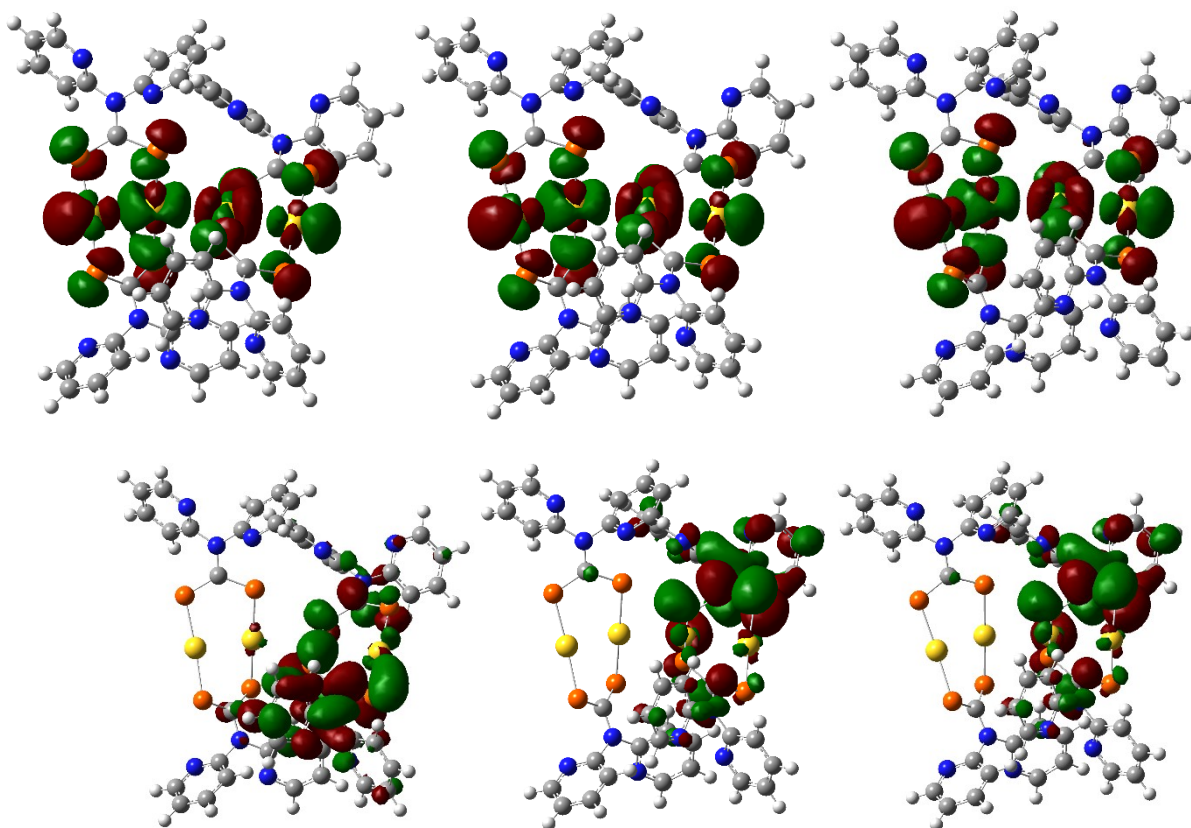


Figure 6.23. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdpc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 151° (gauche), 146° (milieu) et 141° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

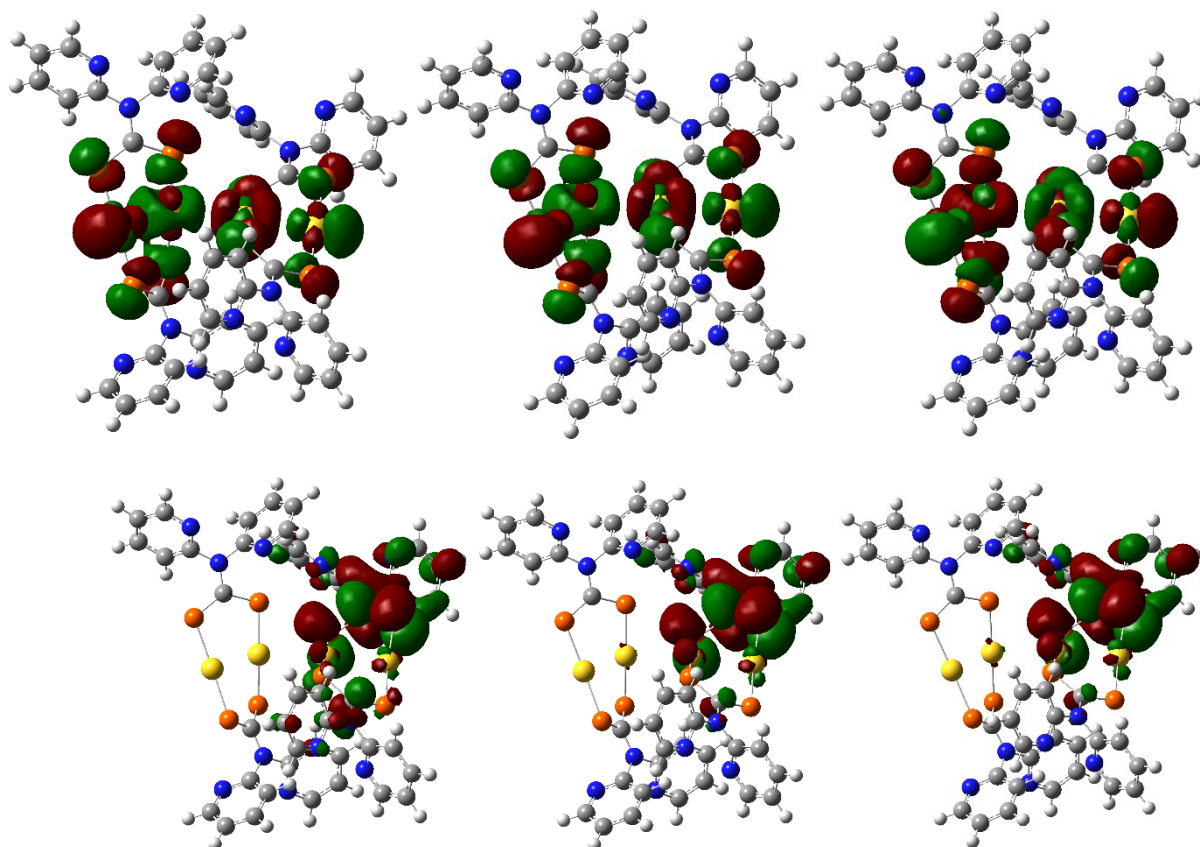


Figure 6.24. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 136° (gauche), 131° (milieu) et 126° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

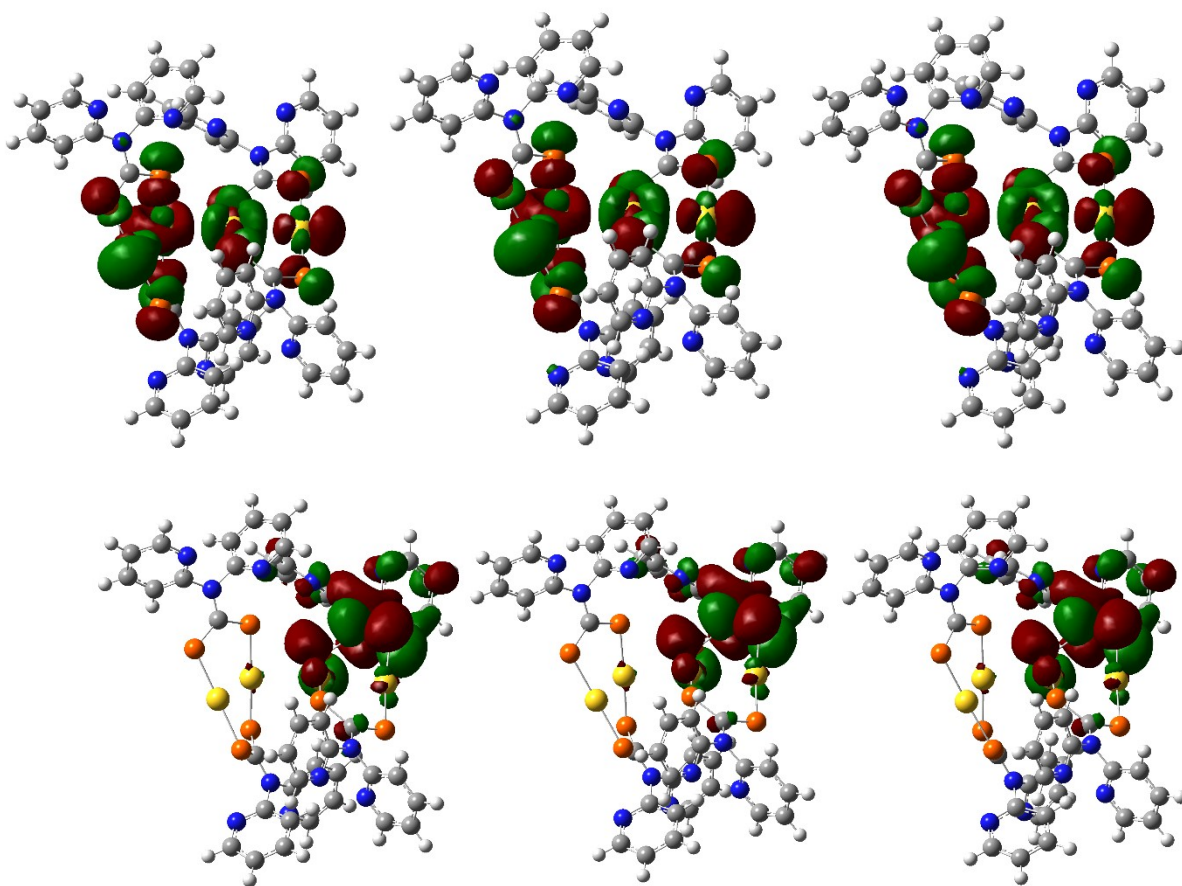


Figure 6.25. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 122° (gauche), 116° (milieu) et 111° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

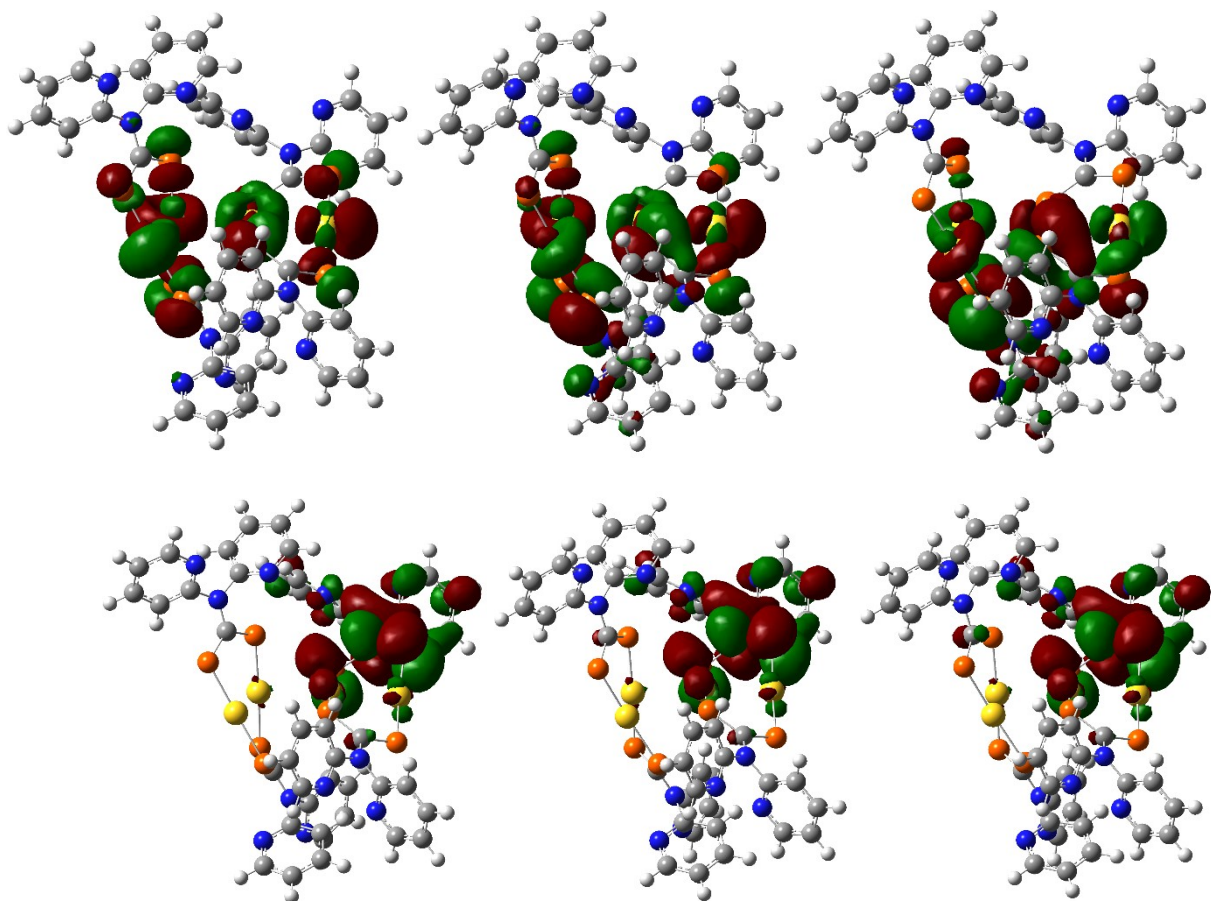


Figure 6.26. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 108° (gauche), 100° (milieu) et 95° (droite). Les structures n'ont pas été réoptimisées à ces valeurs d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

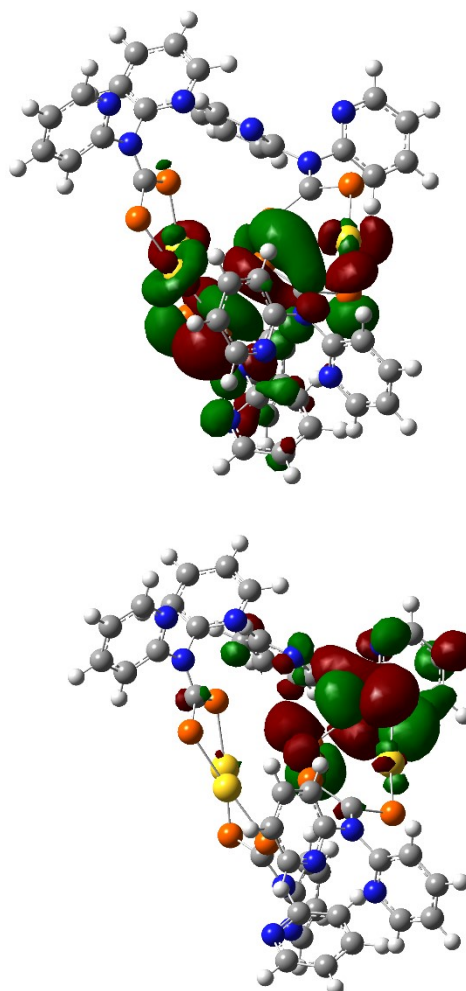


Figure 6.27. Représentation des orbitales moléculaires HOMO (haut) et LUMO (bas) avec une isovaleur de 0.02 unités atomiques pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. L'angle Au-Au-Au est de 90° . La structure n'a pas été réoptimisée à cette valeur d'angle. Le code de couleur utilisé est : hydrogène (blanc), carbone (gris), azote (bleu), soufre (orange) et or (jaune).

La Figure 6.28. présente l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. Pour l'orbitale HOMO, on peut constater que l'angle Au-Au-Au influence significativement l'énergie de cette orbitale. Néanmoins, la tendance est beaucoup moins claire que celle observée pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Le fait que les structures n'ont pas été optimisées aux différentes valeurs d'angle pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ peut peut-être en partie expliquer cette tendance. On s'attendrait à ce que l'énergie de la LUMO ne soit pas affectée par l'angle Au-Au-Au, puisque cette orbitale est centrée non pas sur les atomes d'or, mais sur les ligands dithiocarbamates pour

ce système. On peut voir à la Figure 6.28. que l'énergie de la LUMO fluctue en fonction de l'angle Au-Au-Au et que l'énergie de la LUMO semble globalement décroître lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué. Lorsque l'écart HOMO-LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ est considéré (Figure 6.29.), on remarque encore une fois qu'il est difficile d'y voir une tendance claire. L'angle Au-Au-Au semble bien mener à une variation de l'écart HOMO-LUMO pour ce système, mais cette variation est plutôt imprévisible.

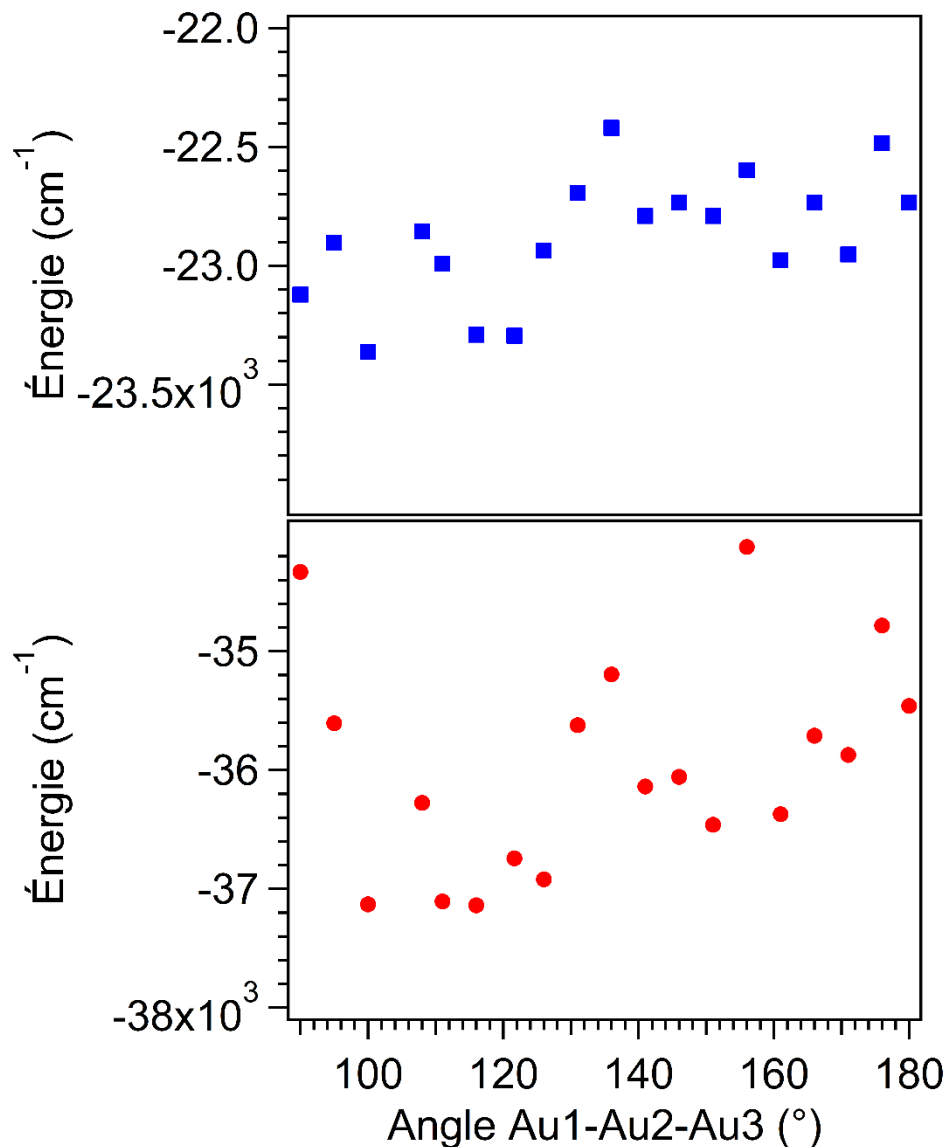


Figure 6.28. Évolution de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (bas) et LUMO (haut) en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. Les structures n'ont pas été optimisées aux valeurs d'angle.

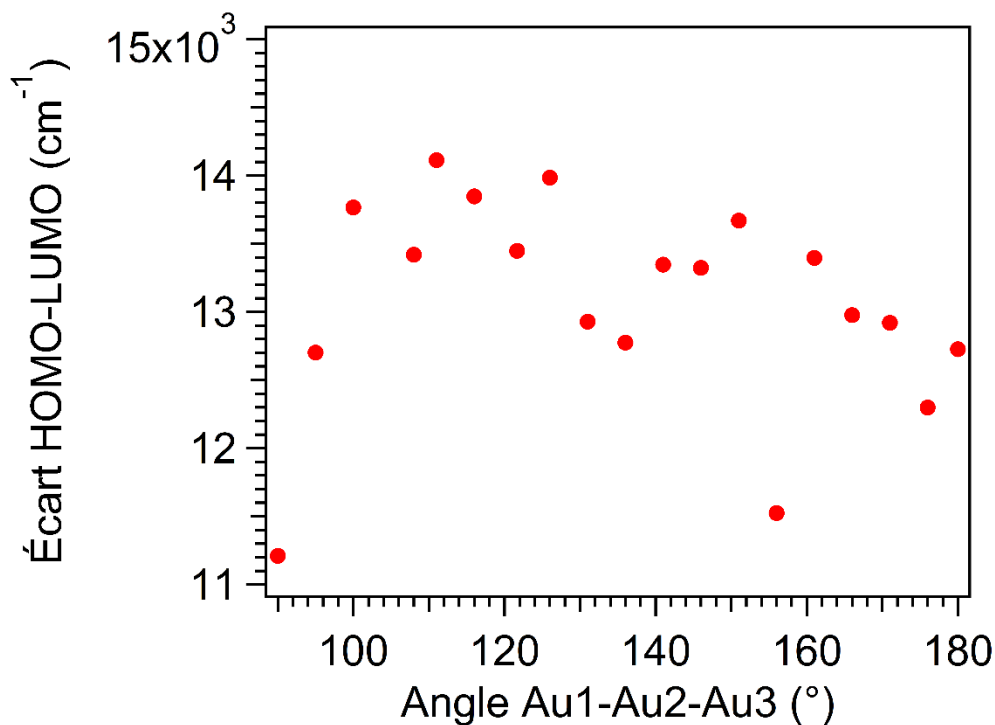


Figure 6.29. Écart HOMO-LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. Les structures n'ont pas été optimisées aux valeurs d'angle.

L'effet d'une variation de distance Au-Au intermoléculaire sur les orbitales moléculaires HOMO et LUMO a aussi été étudié pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Une série de calculs a été effectuée sans optimisation de la structure aux distances Au-Au intermoléculaires et une autre série de calculs a été effectuée avec une optimisation partielle de la structure à ces distances. Pour ces deux séries de calculs, la nature des orbitales moléculaires HOMO et LUMO lors de la variation de distance Au-Au intermoléculaire est restée inchangée. Ces orbitales moléculaires ne sont donc pas montrées ici en fonction des différentes distances Au-Au. La Figure 6.30. montre l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ pour ces deux séries de calculs. Les deux séries de calculs montrent que l'orbitale HOMO est déstabilisée lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée. Cela correspond bien à la tendance attendue pour une orbitale ayant un caractère σ^* au niveau de l'interaction Au-Au intermoléculaire. Dans le cas de l'orbitale LUMO, deux tendances différentes sont observées pour les deux séries de calculs. La tendance définie par les symboles vides semble cependant erronée, puisque qu'elle indique que la LUMO est légèrement déstabilisée lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée.

Cette tendance est illogique en vue du caractère σ Au-Au au niveau de l'interaction Au-Au intermoléculaire pour cette orbitale. Étant donné que la tendance définie par les symboles vides correspond à la série de calculs où les structures ne sont pas optimisées aux distances Au-Au intermoléculaires, il se peut que cela ait amené une erreur importante au niveau du calcul d'énergie pour cette orbitale. La tendance illustrée par les symboles pleins a été obtenue en optimisant partiellement les structures aux distances Au-Au intermoléculaires et montre l'effet attendu pour cette orbitale, soit une stabilisation de cette dernière lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée. La comparaison des résultats obtenus pour les deux séries de calculs montre donc que ceux obtenus en optimisant partiellement les structures sont plus fiables.

La Figure 6.31. montre l'évolution de l'écart HOMO-LUMO en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les calculs DFT prédisent une diminution de l'écart HOMO-LUMO lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée, ce qui est cohérent avec l'observation d'un déplacement bathochromique du maximum de luminescence en fonction de la pression pour le composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$.¹⁴ Si l'on considère les symboles pleins qui représentent les structures partiellement optimisées aux distances Au-Au, on obtient une variation linéaire de l'écart HOMO-LUMO en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire d'environ $6400 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$. Cette variation est due à 71 % à une déstabilisation de la HOMO et à 29 % à une stabilisation de la LUMO lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée (Figure 6.30.). En utilisant la luminescence à pression variable¹⁴ et les structures cristallographiques à pression variable¹¹⁹ pour le composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$, il est possible de déterminer une variation expérimentale de l'énergie du maximum de luminescence en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire de $10\,000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$. Notre valeur calculée de $6400 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$ est en assez bon accord avec la valeur expérimentale de $10\,000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$, compte tenu des approximations propres à nos calculs DFT comme, entre autres, la taille finie du système étudié.

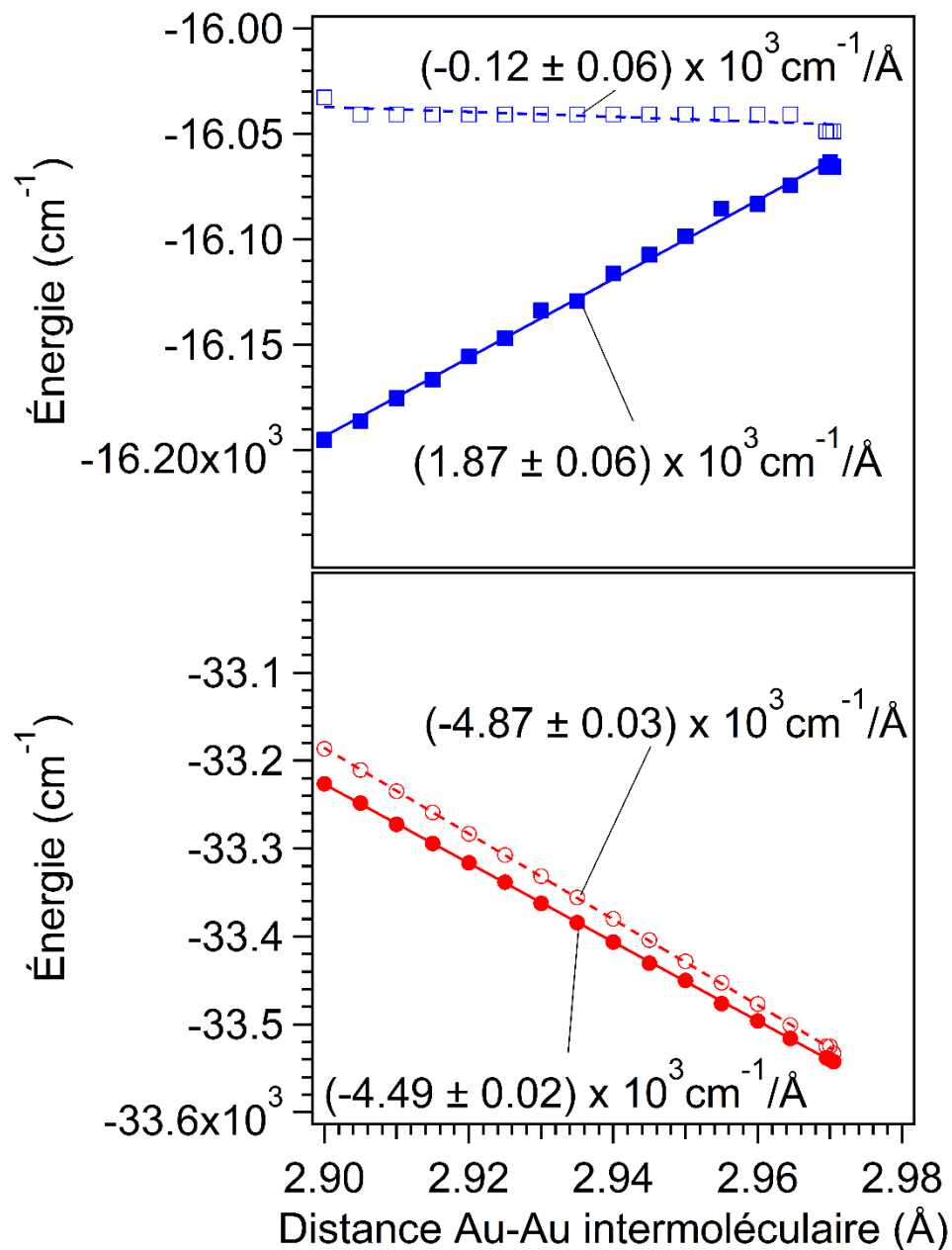


Figure 6.30. Évolution de l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (bas) et LUMO (haut) en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux distances Au-Au alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux distances Au-Au. Les lignes aux traits pleins et pointillés représentent des droites de régression linéaire. Les pentes de ces droites sont données dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.

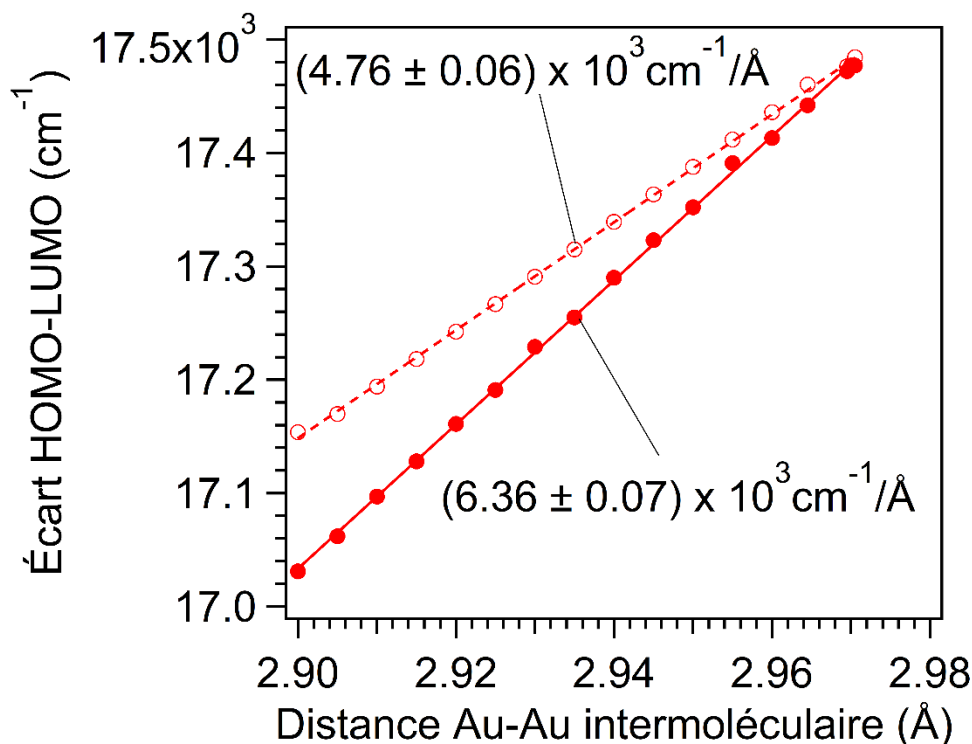


Figure 6.31. Écart HOMO-LUMO en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Les symboles vides représentent les structures non-optimisées aux distances Au-Au alors que les symboles pleins représentent les structures partiellement optimisées aux distances Au-Au. Les lignes aux traits pleins et pointillés représentent des droites de régression linéaire. Les pentes de ces droites sont données dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.

6.2.4. Conclusion

L'effet de deux variations structurales sur la HOMO et la LUMO de dithiocarbamates de l'or(I) a été étudié par des calculs DFT afin de comparer à la luminescence à pression variable publiée des composés $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ et $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_n$. La première de ces variations structurales est l'angle Au-Au-Au et celle-ci a été étudiée sur des tétramères de formule $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ et $[\text{Au}_2(\text{dopdte})_2]_2$. Un premier résultat de ces calculs est que la HOMO pour ces deux systèmes a un caractère σ^* pour l'interaction Au-Au intramoléculaire et intermoléculaire qui est conservé au cours de la variation d'angle. On peut même dire que la nature de la HOMO est semblable pour des valeurs d'angle semblables pour ces deux systèmes. La variation d'angle affecte cependant la densité électronique autour de certains atomes d'or pour cette orbitale. En effet, pour la HOMO, l'atome d'or au sommet de l'angle Au-Au-Au acquiert une densité électronique

en forme d'anneau lorsque cet angle est diminué à partir de 180° . Le fait que l'on puisse observer ce phénomène pour $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ et pour $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ suggère qu'il s'agit d'un phénomène général qui se produit lorsqu'une chaîne aurophile linéaire est pliée. Les calculs DFT prédisent une LUMO de nature différente pour $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ et pour $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ et que la nature de cette orbitale n'est pas affectée par une variation de l'angle Au-Au-Au. La LUMO pour $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ est une orbitale avec un important caractère σ pour l'interaction Au-Au intermoléculaire alors qu'elle est centrée sur le ligand pour $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$. Les calculs DFT apportent aussi de l'information sur la variation énergétique de la HOMO et de la LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au. Pour $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$, lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° , la HOMO est stabilisée jusqu'à un angle d'environ 120° , puis elle est déstabilisée de 120° à 90° . La LUMO est, quant à elle, déstabilisée lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° jusqu'à 90° . L'écart HOMO-LUMO augmente donc de 180° à environ 120° dû à la stabilisation de la HOMO et à la déstabilisation de la LUMO dans cet intervalle de valeurs d'angle Au-Au-Au. Puis, l'écart HOMO-LUMO diminue à partir d'environ 120° jusqu'à 90° causé par une déstabilisation plus importante de la HOMO que la LUMO dans cet intervalle de valeurs d'angle Au-Au-Au. Il est intéressant de noter que les calculs DFT prédisent une augmentation de l'écart HOMO-LUMO lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué à partir de 180° jusqu'à environ 120° . Autrement dit, l'effet de plier une chaîne aurophile linéaire devrait mener à une augmentation de l'écart HOMO-LUMO. Or, pour le composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ aux chaînes aurophiles linéaires, l'application d'une pression mène à un déplacement du maximum de luminescence vers les plus basses énergies. Cela ne signifie pas que les chaînes aurophiles linéaires du composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ ne subissent pas une variation angulaire en fonction de la pression, mais cela signifie seulement que cette variation structurale ne peut pas à elle seule expliquer la tendance expérimentalement observée. Pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$, on peut constater que l'angle Au-Au-Au influence significativement l'énergie de l'orbitale HOMO. Néanmoins, la tendance est beaucoup moins claire que celle observée pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. Le fait que les structures n'ont pas été optimisées aux différentes valeurs d'angle pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ peut peut-être expliquer cette tendance. On peut voir que l'énergie de la LUMO fluctue en fonction de l'angle Au-Au-Au et que l'énergie de la LUMO semble globalement décroître lorsque l'angle Au-Au-Au est diminué. Lorsque l'écart HOMO-LUMO en fonction de l'angle Au-Au-Au pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{dopdtc})_2]_2$ est considéré, on

remarque encore une fois qu'il est difficile d'y voir une tendance claire. L'angle Au-Au-Au semble bien mener à une variation de l'écart HOMO-LUMO pour ce système, mais cette variation est plutôt imprévisible.

La deuxième variation structurale étudiée par calculs DFT est la variation de distances Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$. L'analyse des résultats montre que les calculs DFT effectués en optimisant partiellement les structures sont plus fiables. Pour ces calculs DFT avec optimisation partielle de structures, la nature des orbitales moléculaires HOMO et LUMO lors de la variation de distances Au-Au intermoléculaire est restée inchangée. Ces calculs montrent que l'orbitale HOMO est déstabilisée lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée. Ces calculs montrent aussi que l'orbitale LUMO est stabilisée lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée. Ces calculs DFT prédisent une diminution de l'écart HOMO-LUMO lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée, ce qui est cohérent avec l'observation d'un déplacement bathochromique du maximum de luminescence en fonction de la pression pour le composé $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$. Selon ces calculs, on obtient une variation linéaire de l'écart HOMO-LUMO en fonction de la distance Au-Au intermoléculaire d'environ $6400 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$. Cette variation est due à 71 % à une déstabilisation de la HOMO et à 29 % à une stabilisation de la LUMO lorsque la distance Au-Au intermoléculaire est diminuée. Cette variation est ici linéaire, car la variation de distances Au-Au effectuée lors des calculs est relativement petite (0.07 \AA). La valeur calculée de $6400 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$ est en assez bon accord avec la valeur expérimentale de $10\,000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$ si l'on considère les approximations propres à nos calculs DFT comme la taille finie du système étudié. L'effet de varier la distance Au-Au intermoléculaire pour le tétramère $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ par calculs DFT sur une plage plus grande de distances Au-Au sera étudié au chapitre suivant.

Chapitre 7 : Luminescence à pression variable de $\{\text{Au}_2(\text{mdtc})_2\}_n$

7.1. Luminescence spectroscopy of solid gold(I) dithiocarbamates at variable pressure

Nicolas Bélanger-Desmarais and Christian Reber (prêt à être soumis)

J'ai effectué la synthèse du composé $\{\text{Au}_2(\text{mdtc})_2\}_n$ et toute sa caractérisation expérimentale. J'ai rédigé la totalité du manuscrit avec Christian Reber.

7.1.1. Abstract

Gold(I) dithiocarbamates often form linear chain structures with short gold(I)-gold(I) distances and aurophilic interactions. Luminescence properties, in particular luminescence spectra, show characteristic variations as gold(I)-gold(I) distances are varied. One approach to such variations is the application of external pressure. Luminescence maxima of gold(I) diethyldithiocarbamate, $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, show a red shift of $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and a luminescence maximum of 18150 cm^{-1} at room temperature. The corresponding dimethyldithiocarbamate compound, $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$, shows a shift of only $-90 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ with a higher energy maximum at 19900 cm^{-1} measured at room temperature. These spectroscopic parameters are used to estimate a gold(I)-gold(I) distance of 3.20 \AA in gold(I) dimethyldithiocarbamate. This value is in good agreement with the distance of 3.18 \AA from powder X-ray diffraction using the pair distribution function. The different variations with pressure are also a consequence of the longer gold(I)-gold(I) distance.

7.1.2. Introduction

Aurophilic interactions occur in many solid gold(I) compounds and have been characterized by a wide range of techniques, ranging from X-ray diffraction to spectroscopic measurements and theoretical models.^{27, 30, 32-33, 127} Gold(I) dithiocarbamates have simple structures consisting of chains formed by bridged bimetallic units, where bridged (supported) and unsupported gold(I)-gold(I) distances alternate. This structure type lends itself well to spectroscopic experiments and we have shown for gold(I) diethyldithiocarbamate, $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, that a relatively narrow luminescence band with a maximum at 18150 cm^{-1} (550 nm) is observed. The crystal structure shows an unsupported gold(I)-gold(I) distance of 3.0 \AA .¹²¹ This luminescence band shows a strong red shift under variable pressure, determined as $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.¹⁴ Since the publication of our report, a variable-pressure crystallographic study on this compound has been published.¹¹⁹ We use this result to characterize the spectroscopic shift with pressure in terms of unsupported gold(I)-gold(I) distance decrease and use this trend to rationalize the luminescence properties of the gold(I) methyldithiocarbamate compound $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$.

7.1.3. Results and Discussion

We have prepared the compound $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ using an adapted literature protocol.¹⁴ It shows a luminescence band with a maximum at room temperature at 19900 cm^{-1} (Figure 7.1.). Variable pressure leads to a strong red shift, also shown in Figure 7.1. by selected spectra at higher pressure. The shift of the band maximum is shown in Figure 7.2. and compared to the $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ compound. It is striking that the slope for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ is $-90 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, a lower absolute value than for $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, where the slope is $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

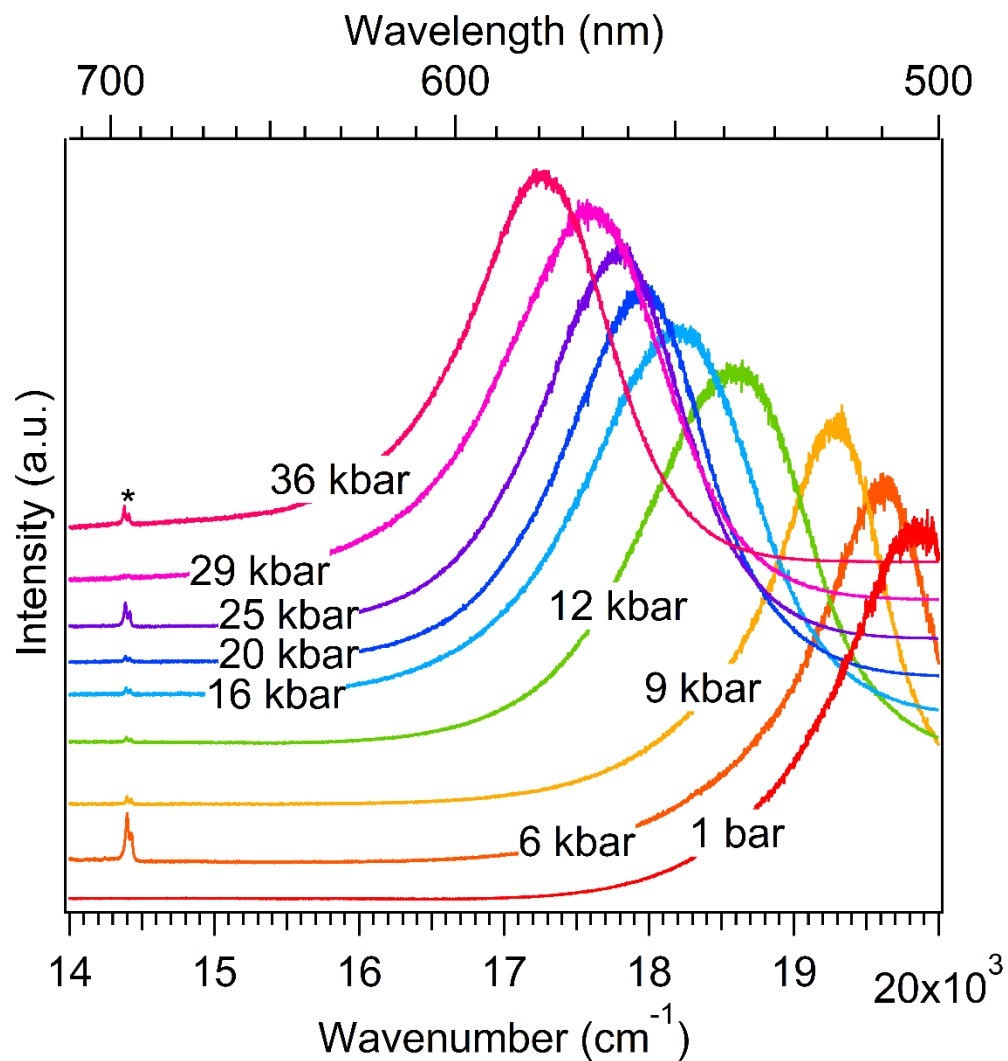


Figure 7.1. Variable-pressure luminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. Spectra were corrected for system response and offset along the vertical axis. The spectral feature marked by an asterisk corresponds to ruby R lines used for pressure calibration.¹²⁹

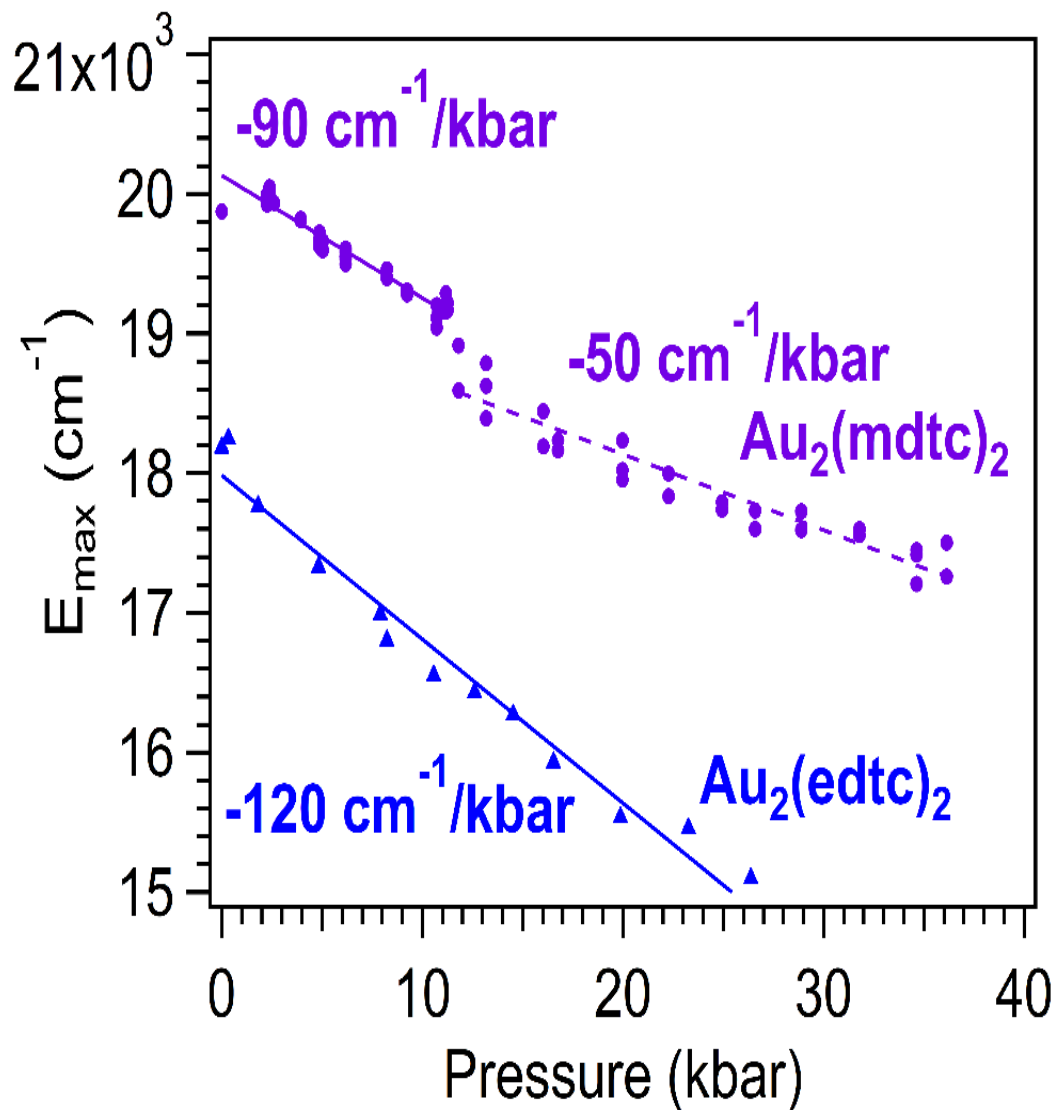


Figure 7.2. Luminescence maxima E_{\max} with respect to the hydrostatic pressure applied in a diamond anvil cell for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$. The slopes of least-square linear fits are given in the figure.

Luminescence spectra at variable temperature are shown in Figure 7.3. for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. The spectra show a variation similar to $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$.¹⁴ At low temperature, emission from a lower-energy excited state appears to dominate, at temperatures higher than 150 K a higher-energy excited state with a shorter radiative lifetime is thermally populated and dominates the spectrum, as analyzed in literature.¹⁴ This similar behavior of the two compounds indicates that their electronic structure is closely related and that a comparison is meaningful.

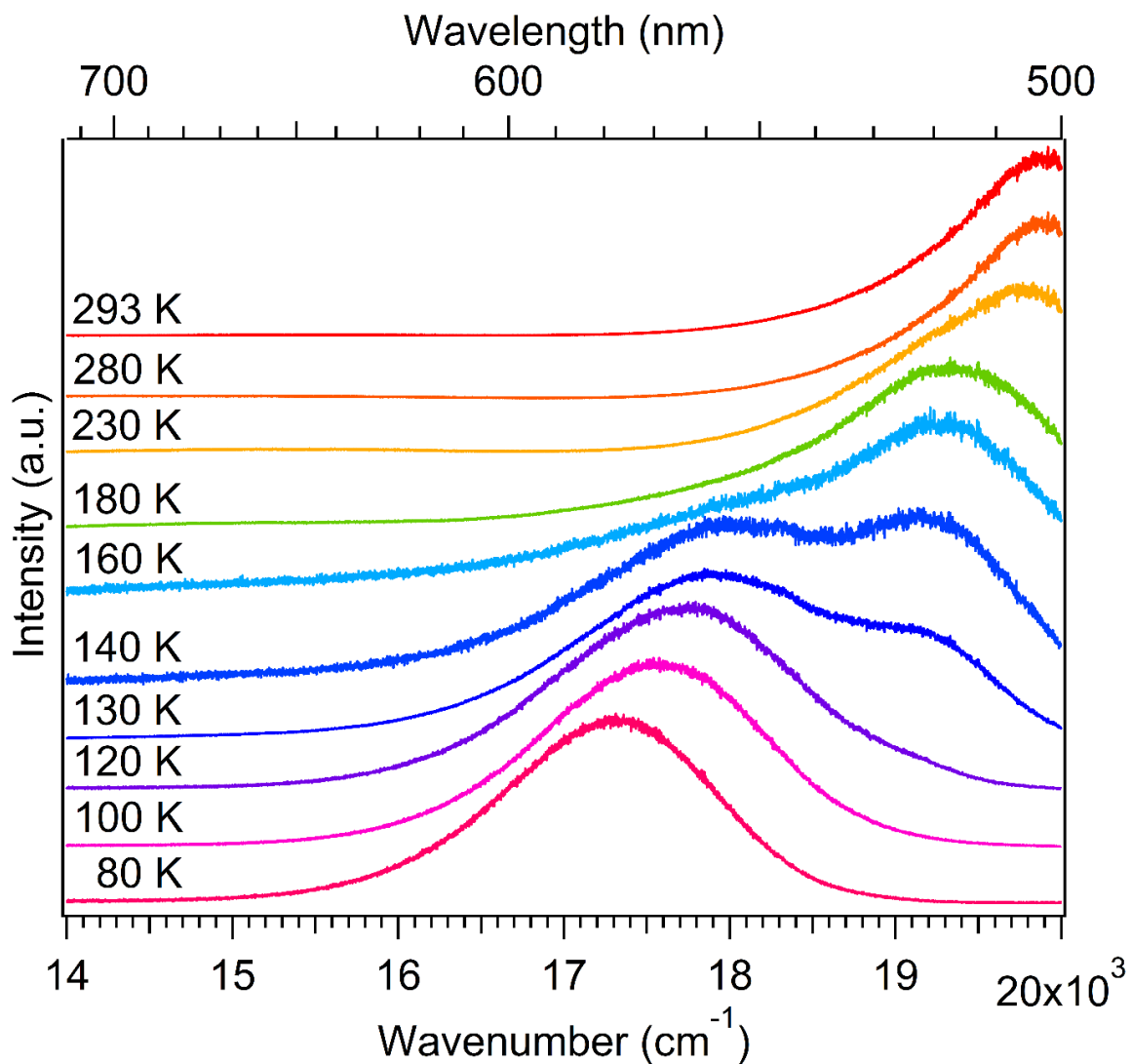


Figure 7.3. Variable-temperature luminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. Spectra were corrected for system response and offset along the vertical axis for clarity.

The recently published variable-pressure structure of $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ shows that the unsupported gold(I)-gold(I) distance decreases by 0.012 \AA/kbar , more by a factor of 2 than the distance between gold(I) centers bridged by dithiocarbamate ligands.¹¹⁹ At ambient pressure, the unsupported gold(I)-gold(I) distance is 3.0 \AA . Combined, a change of $10000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$ is estimated for the variation of the luminescence maximum as a function of gold(I)-gold(I) distance.

We use this experimental pressure-induced structure change and the spectroscopic shift at variable pressure for this compound to determine the parameters A and B in the empirical equation 11 relating luminescence maxima E_{\max} and metal-metal distances R:

$$E_{\max} = A + BR^{-3} \quad (11)$$

From $R = 3.0 \text{ \AA}$ and $E_{\max} = 18150 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ and with $dE_{\max}/dR = 10000 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA} = -3BR^{-4}$ we can determine the parameters A and B as $2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $-2.7 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$, respectively. These values are lower than the published values for $\text{Tl}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ of $4.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $-6 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$, respectively.³⁶ The dicyanoaurates have several similar gold(I)-gold(I) distances and the application of eq. 11 is a more drastic approximation than for our compounds, where a single, relatively short gold(I)-gold(I) distance occurs. The variation of E_{\max} with these parameters is shown in Figure 7.4.. This figure allows us to estimate the gold(I)-gold(I) distance for the $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ compound: its luminescence maximum E_{\max} is 19900 cm^{-1} , corresponding to a gold(I)-gold(I) distance of 3.2 \AA .

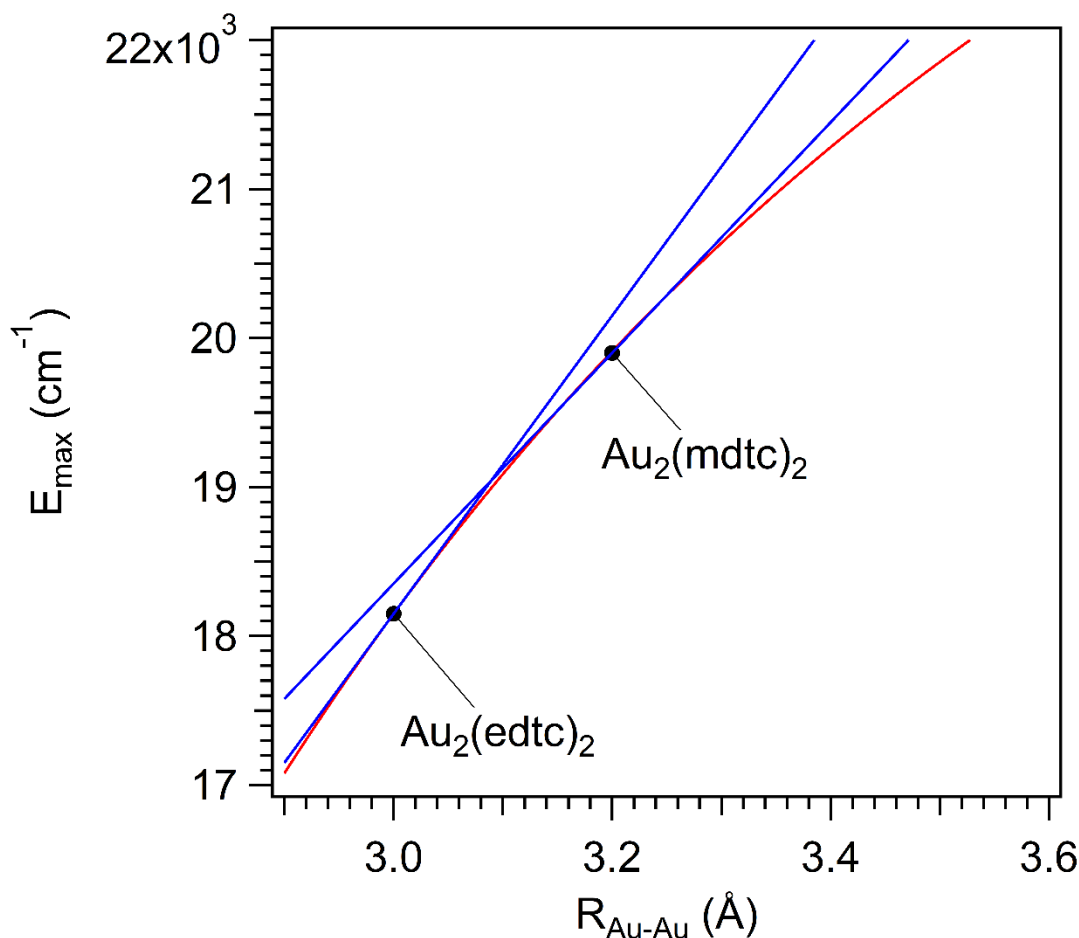


Figure 7.4. Plot of the equation $E_{\max} = A + BR^{-3}$, where $A = 2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -2.7 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$ (red curve). The location of the two systems $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ on the red curve is given in the figure. The blue lines illustrate the slopes at the location of the two systems $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$.

We were not able to refine single-crystal diffraction data for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$, a situation that is not uncommon in the literature.¹²⁸ We have therefore used the X-ray powder diffractogram (Figure 7.S7.) to calculate an experimental pair distribution function (Figure 7.S9.). It shows a maximum at 3.18 Å, most likely corresponding to the gold(I)-gold(I) distance. The same procedure was applied to the powder diffraction pattern of $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, where the experimental powder diffraction diagram is in good agreement with the diffractogram calculated from the published crystal structure (Figure 7.S8.). The pair distribution function of this compound shows a maximum at 3.0 Å, corresponding exactly to the experimental gold(I)-gold(I) distance. This pair distribution function is also shown in Figure 7.S9. and illustrates that gold(I)-gold(I)

distances can be read from such distributions. The distance of 3.18 Å corresponds to an E_{\max} value of 19750 cm^{-1} , close to the experimental luminescence maximum at room temperature.

DFT calculations at the PBE/PBE/Lanl2dz level of theory were undertaken on a tetramer of formulae $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ in the gas phase in order to obtain calculated HOMO-LUMO gaps at several unsupported gold(I)-gold(I) distances. These DFT-calculated HOMO-LUMO gaps are compared with experimental luminescence maxima E_{\max} for $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ in Figure 7.5. The calculated HOMO-LUMO gaps decrease upon decreasing the unsupported gold(I)-gold(I) distance, which is in agreement with the variable-pressure crystal structure¹¹⁹ and variable-pressure luminescence spectra¹⁴ for $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$. By fitting eq. 11 to the calculated HOMO-LUMO gaps, one can determine DFT-calculated A and B parameters and compare them to the experimental ones. By doing so, one obtains the values of $A = 2.33 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -1.54 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3 \text{ cm}^{-1}$. These values obtained from DFT calculations are both of the same order of magnitude as the corresponding A and B values obtained experimentally but they are underestimated with respect to the experimental ones. The B parameter obtained from DFT calculations shows the biggest discrepancy. Given that this parameter is associated with the gold(I)-gold(I) interaction, this comparison shows that aurophilic interactions are challenging for DFT modeling, as already pointed out in literature.²⁸

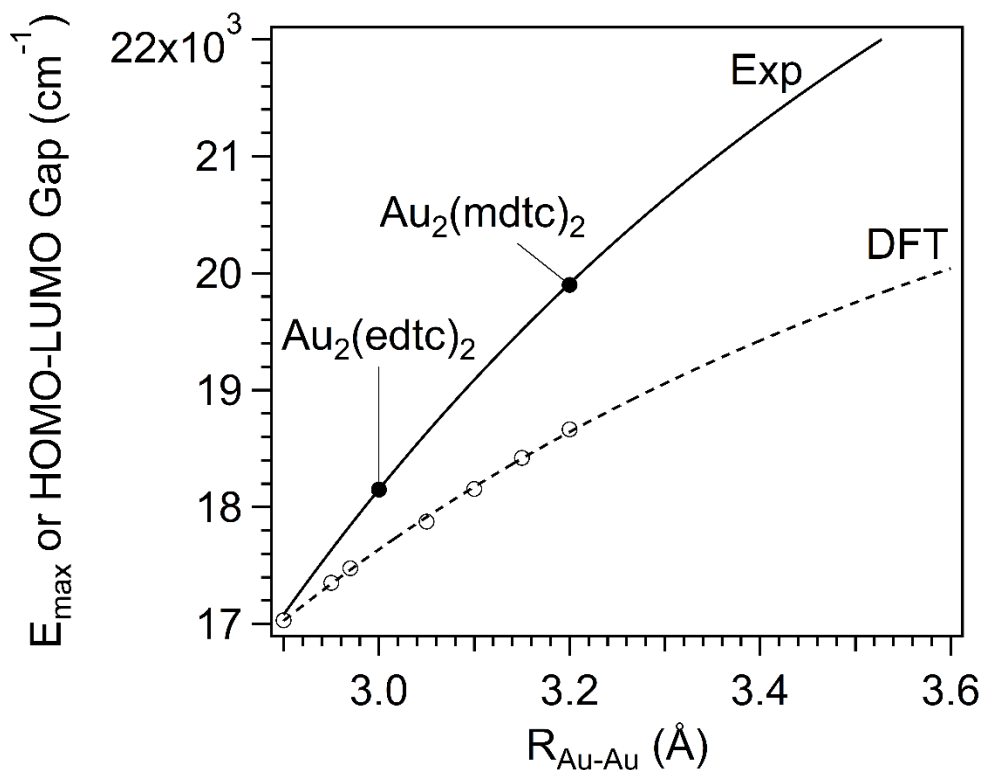


Figure 7.5. Plot of the equation $E_{\text{max}} = A + BR^{-3}$ obtained experimentally and by DFT calculations at the PBE/PBE/Lan12dz level of theory. $A = 2.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -2.7 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ for the experimental curve and $A = 2.33 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ and $B = -1.54 \cdot 10^5 \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-1}$ for the curve obtained by DFT calculations.

An interesting test for eq. 11 as plotted in Figure 7.4. is the slope at the two gold(I)-gold(I) distances of 3.0 Å and 3.2 Å, respectively. The slope at 3.0 Å is $10000 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$, as used to determine the parameters of eq. 11, and the slope at 3.2 Å is $7740 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$ (Figure 7.4.). The ratio of the two slopes is 0.77, very close to the ratio of the pressure shifts of 0.75 for the luminescence maxima calculated as the ratio of $-90 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$, respectively. This comparison shows that the two compounds show the same type of luminescence, due to the applicability of eq. 11 with the parameters from $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ to $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ and provide indirect evidence that it is indeed the compression of the unsupported gold(I)-gold(I) distance that gives rise to the pressure-induced red-shift of the luminescence maxima.

Acknowledgments

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for research grants and for graduate scholarships to N.B.-D.

7.1.4. Supporting Information

Syntheses

All reagents were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Chloro(dimethylsulfide)gold(I) and sodium dimethyldithiocarbamate monohydrate were purchased from Sigma-Aldrich. Acetonitrile and anhydrous diethyl ether of certified ACS grade were purchased from Fisher Scientific.

Au₂(mdtc)₂. 0.1055 g of chloro(dimethylsulfide)gold(I) (0.36 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a minimum of acetonitrile at room temperature. 0.0559 g of sodium dimethyldithiocarbamate monohydrate (0.35 mmol, 1.0 eq) was also dissolved in a minimum of acetonitrile at room temperature. Both solutions were mixed, leading to the instantaneous formation of a yellow precipitate. The resulting yellow solution was left under stirring for an hour at room temperature. The yellow precipitate was then filtered off on a Büchner funnel, washed with cold diethyl ether and dried under vacuum. 0.0856 g of Au₂(mdtc)₂ (0.13 mmol, 0.39 eq) was isolated as a yellow solid with a yield of 78 %. Raman shift (293 K, solid state, cm⁻¹): 201 (m), 257 (sh), 408 (vw), 464 (m), 552 (sh), 571 (s), 649 (vw), 880 (w), 941 (sh), 958 (m), 1007 (vw), 1090 (vw), 1136 (m), 1240 (w), 1370 (m), 1400 (w), 1443 (w), 1488 (w), 2791 (w), 2845 (w), 2915 (w).

Au₂(edtc)₂. The synthesis and the recrystallization of this compound was performed following a procedure in literature.¹⁴

Luminescence and Raman spectroscopy

Luminescence and Raman spectra were measured using a Renishaw InVia spectrometer coupled to an imaging microscope (Leica). Excitation sources were a 488 nm argon ion laser for the luminescence experiments and a 785 nm diode laser for the Raman experiments. The microscope was used to focus light onto a spot of approximately 1 μm in diameter and to collect the scattered light. Low-temperature Raman and luminescence experiments were performed by coupling a Linkam coldfinger cryostat to the apparatus with liquid nitrogen used as coolant. Pressure-dependent measurements on solid samples in nujol were made with a diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics). The ruby R₁ line method³ was used to calibrate the hydrostatic pressure inside the gasketed cell.

Powder X-ray diffraction and pair distribution function

X-ray powder diffraction pattern for the sample $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ was recorded on a Bruker D8/Advance diffractometer at room temperature using a copper anode from a sealed tube operated at 40 kV and 40 mA and a primary Ge monochromator ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). The pattern was measured between 2° and 70° 2θ with an angular step of 0.02° and 30 seconds of counting per step.

X-ray powder diffraction pattern for the sample $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ was measured at room temperature using a point-focus X-ray beam from a sealed tube source with a CuK_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) radiation mounted on a Bruker D8/Discover C2 (combinatorial) diffractometer using θ/θ geometry and equipped with a 2D multiwire gas detector and an XYZ mobile platform to set-up the sample. The samples were aligned and centered with the incident X-ray beam using a video microscope and a laser. A set of four 2D frames were measured using an acquisition time of 60 minutes per frame, with detector setting angle at 18, 34, 50 and 60 degrees 2θ . The four 2D frames were integrated to produce the standard 1D diffraction pattern in the 5-107 degrees 2θ range and a step-angle of 0.01 degrees.

The pair distribution function was obtained for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ from their respective X-ray powder diffractograms using the software PDFgetX2.¹⁴⁶

DFT calculations

All DFT calculations were undertaken in the gas phase with the Gaussian 16 (Gaussian Inc.)⁸ software package. A ground-state geometry optimization was carried out on a tetramer of formulae $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ obtained from the published crystal structure of the compound $[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$.¹²¹ For this optimization, the exchange-correlation functional PBE⁹⁻¹¹ was used along with the relativistic basis set Lanl2dz.¹⁰⁴ Then, from the optimized structure in the gas phase, the Au-Au distance between two $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ fragments was varied between 2.97 and 3.20 \AA with the 6.0.16 version of the GaussView software (Gaussian Inc.)⁸ in order to create new input structures. These new input structures were used for a subsequent partial geometry optimization (optimization of all atoms, except the gold atoms). The frontier molecular orbitals of all the optimized structures were calculated and visualized with the 6.0.16 version of the GaussView software (Gaussian Inc.)⁸.

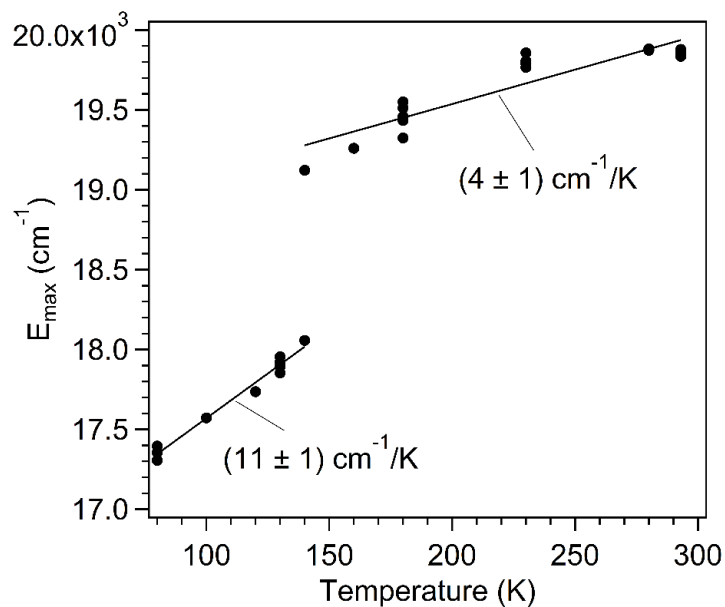


Figure 7.S1. Luminescence maxima (E_{\max}) at variable temperature for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. The slopes to the linear least-square fits (solid lines) are given with a 95% confidence interval.

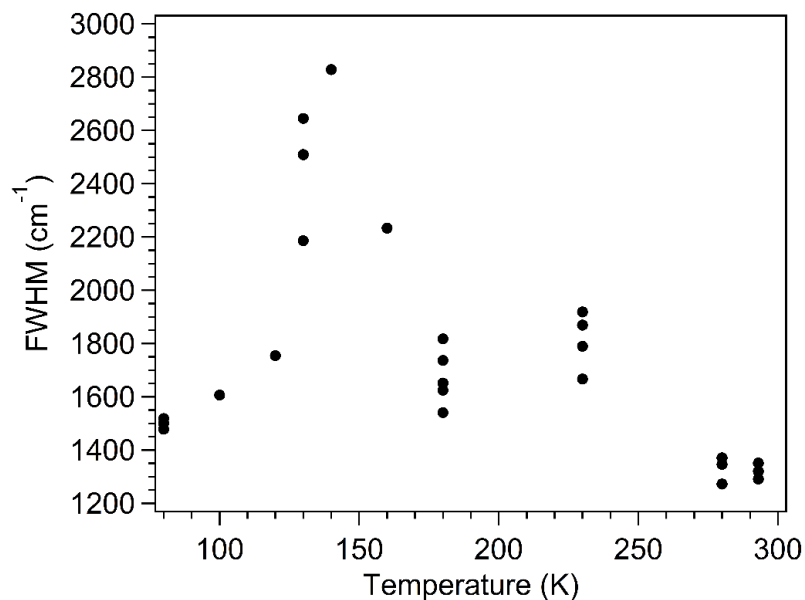


Figure 7.S2. Full-width-at-half-maximum (FWHM) at variable temperature for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. When the luminescence band extends out of the observed range, the FWHM was estimated by multiplying the half-width-at-half-maximum by 2.

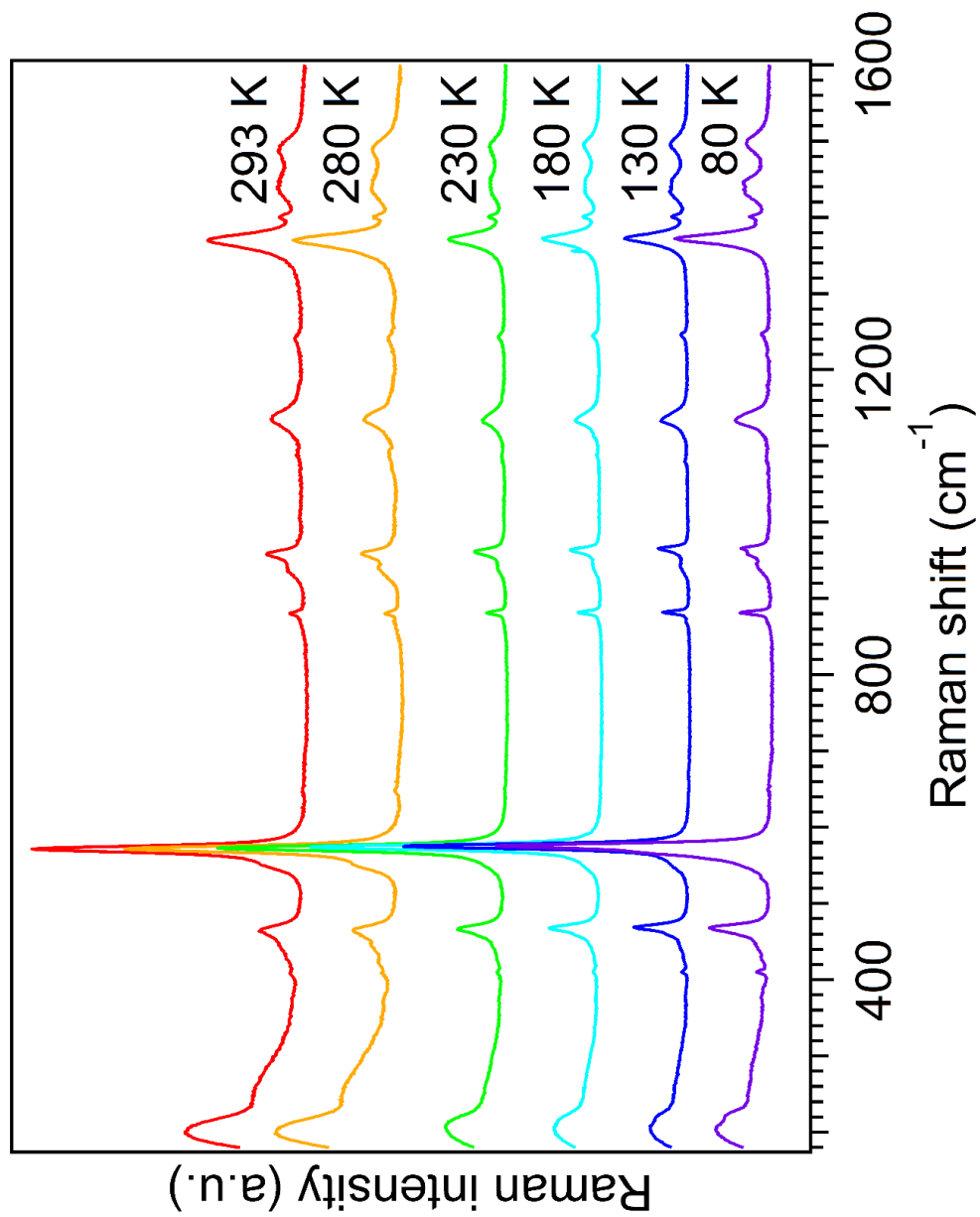


Figure 7.S3. Variable-temperature Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ in the solid state. Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

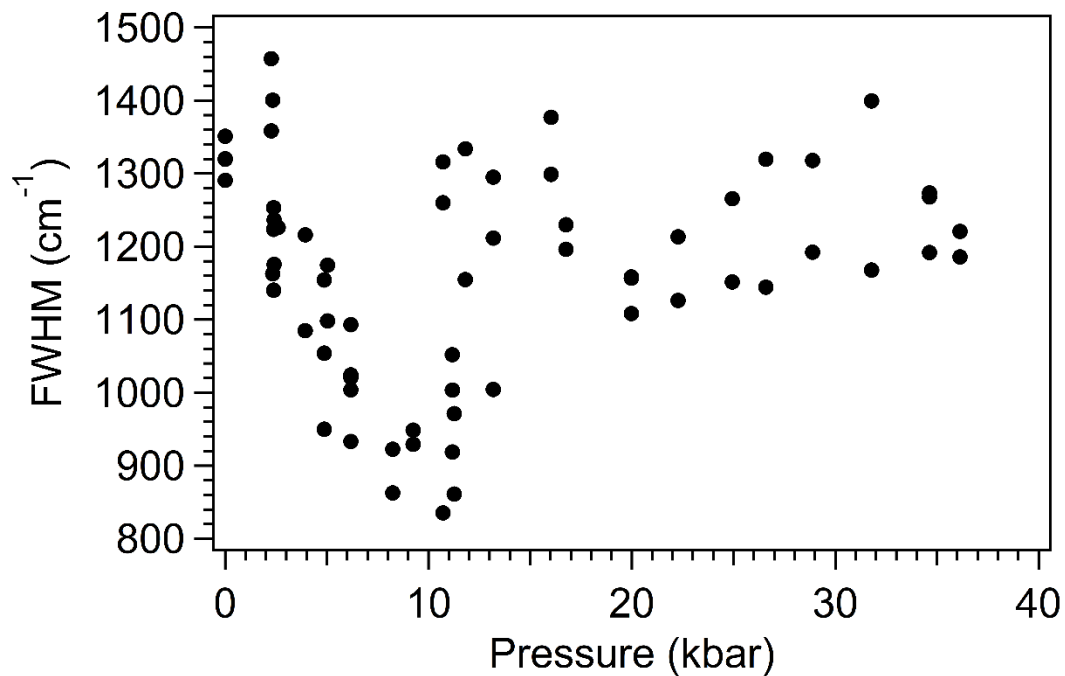


Figure 7.S4. Full-width-at-half-maximum (FWHM) with respect to pressure for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$. When the luminescence band extends out of the observed range, the FWHM was estimated by multiplying the half-width-at-half-maximum by 2.

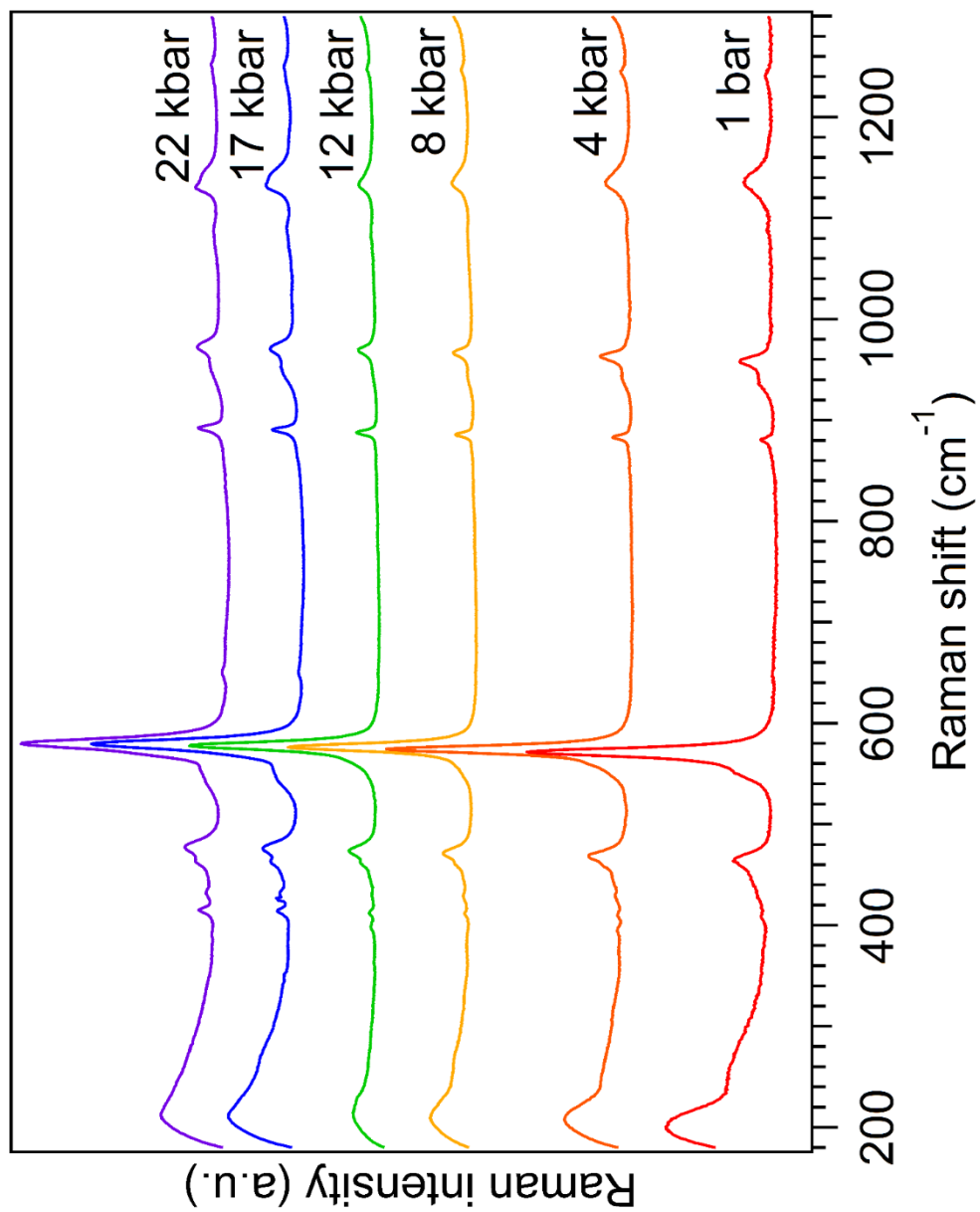


Figure 7.S5. Variable-pressure Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ in the solid state from 180 to 1300 cm^{-1} . Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

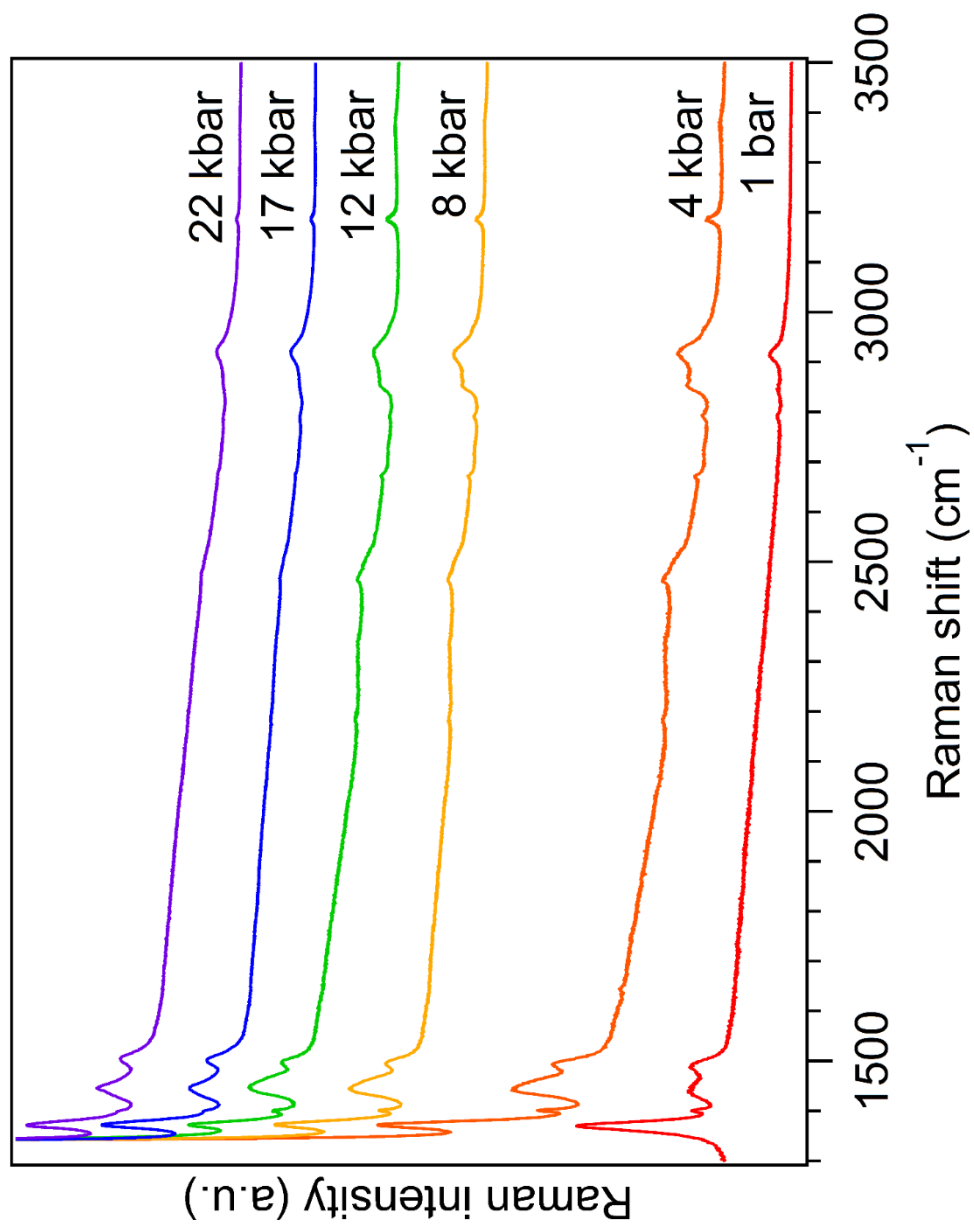


Figure 7.S6. Variable-pressure Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) for $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ in the solid state from 1300 to 3500 cm^{-1} . Spectra are offset along the vertical axis for clarity.

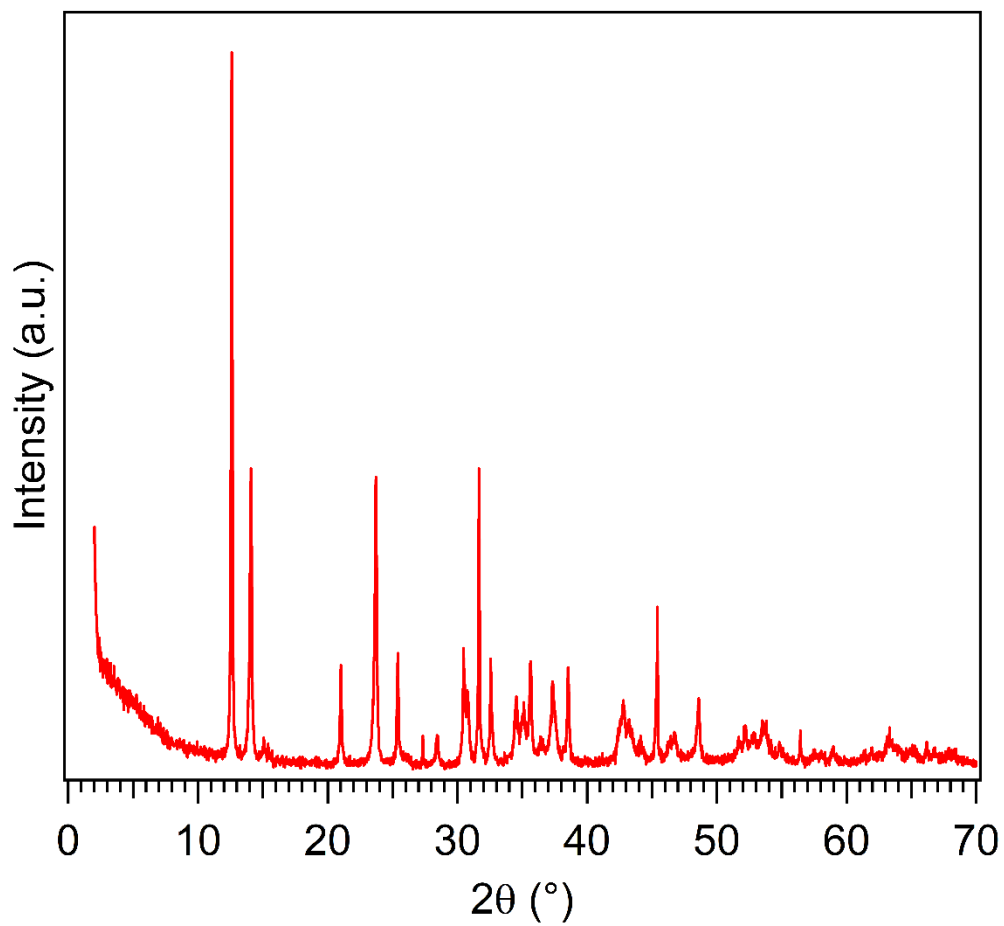


Figure 7.S7. X-ray powder diffractogram of $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ measured at room temperature.

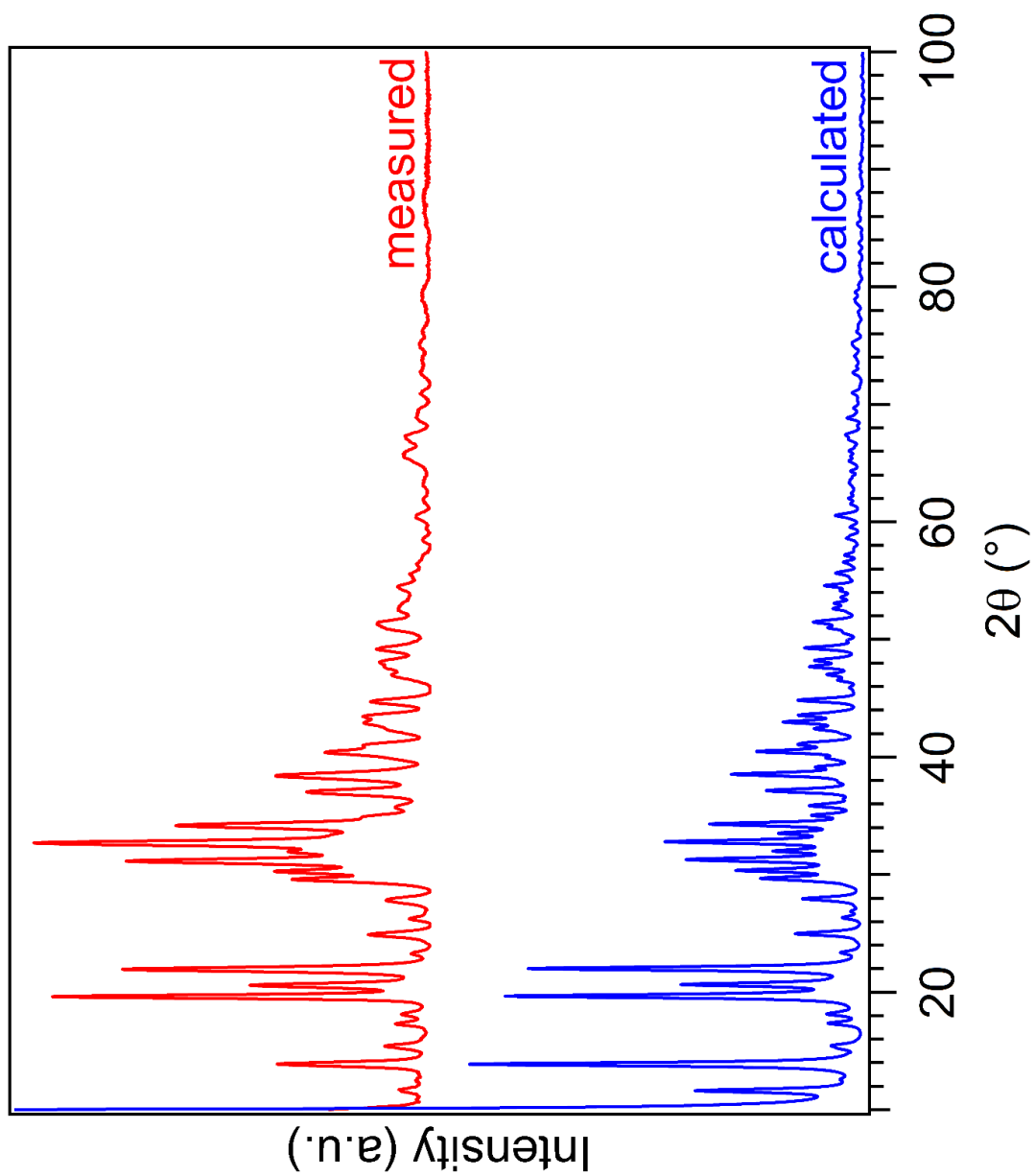


Figure 7.S8. Comparison of the measured powder diffractogram of a sample of $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ at room temperature with the one calculated from the published structure.¹²¹

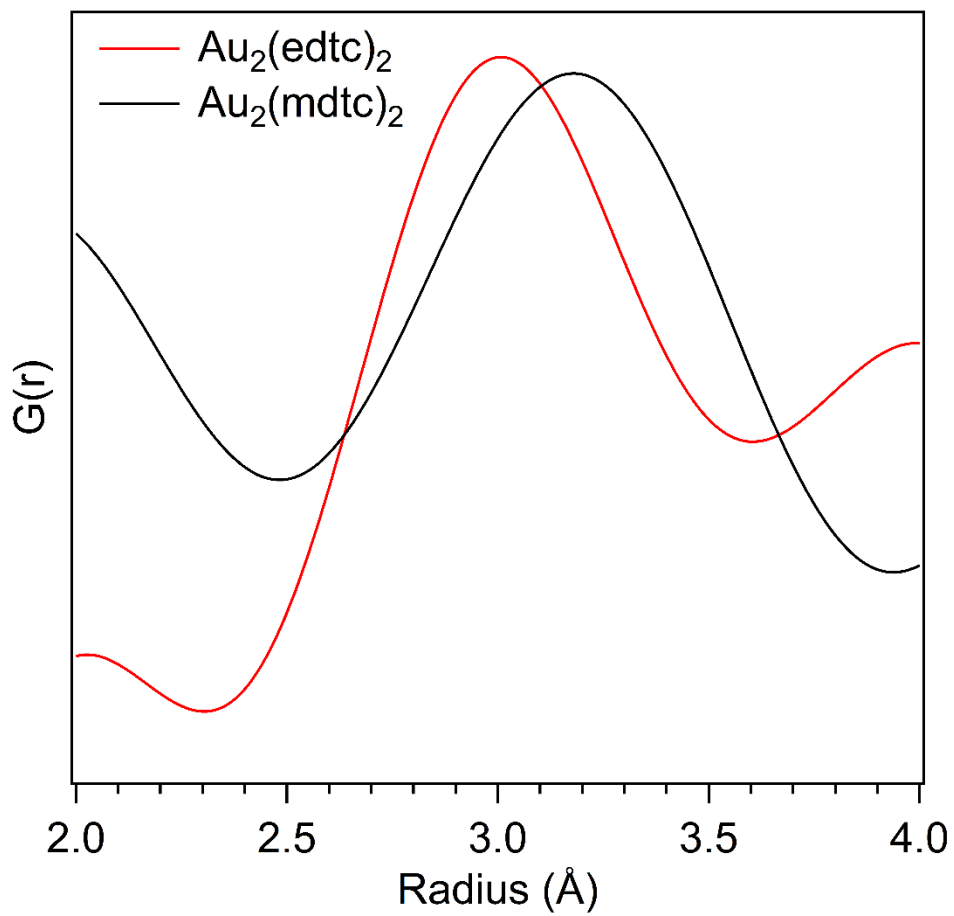


Figure 7.S9. Pair distribution function of the compounds $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ and $\text{Au}_2(\text{edtc})_2$ obtained from their respective X-ray powder diffractograms at room temperature.

Chapitre 8 : Luminescence aux conditions variables de complexes plans-carrés du platine(II) de configuration électronique d^8 : interactions métal-métal

8.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié des interactions métal-métal dans des structures étendues, en chaîne unidimensionnelle pour les composés de l'or(I) et en colonne pour ceux du platine(II). Dans ce chapitre, nous utilisons la spectroscopie de luminescence à température et pression variable pour sonder les interactions platine(II)-platine(II) pour des solides moléculaires où un maximum de deux centres métalliques sont en interaction. Pour ce faire, deux complexes avec le ligand tridentate $L^6 = 5\text{-mésityl-1,3-di-(2-pyridyl)benzène}$ et un ligand monodentate variable (chlorure ou thiocyanate) ont été étudiés. L'analyse de la structure cristallographique des deux composés⁴⁷ révèle l'absence d'interactions platine(II)-platine(II) pour le composé avec le ligand chlorure et la présence de ce type d'interaction pour le composé avec le ligand thiocyanate. Les mesures de luminescence à température et pression variable effectuées sur ces deux systèmes supportent ces conclusions.

8.2. Résultats et discussion

Nous avons obtenu ces composés de la Professeure Dominique Roberto (Università degli Studi, Milan) et les synthèses et les caractérisations de ces composés sont décrites en littérature.⁴⁷ Ces deux composés montrent la géométrie de coordination plan-carrée souvent rencontrée pour des composés du platine(II). La différence principale entre ces deux composés concerne le ligand monodentate qui est un ligand thiocyanate pour l'un des composés ($[\text{PtL}^6\text{NCS}]$) et un ligand chlorure pour l'autre ($[\text{PtL}^6\text{Cl}]$, Figure 8.1.). Ce changement de ligand mène à des empilements cristallins très différents pour ces deux composés. Le composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ forme des empilements de deux molécules avec un alignement des centres de platine(II) perpendiculaire au plan de coordination (Figure 8.2.). La distance entre les centres de platine(II) est 3.31 Å, ce qui est comparable à la distance correspondante pour le composé *cis*- $\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2$ présenté au chapitre 2 de cette thèse. L'autre complexe $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$ ne montre pas d'alignement des centres de

platine(II) et la distance platine(II)-platine(II) est nettement plus grande (4.37 Å, Figure 8.2.). Cette comparaison de deux unités moléculaires semblables permet donc de sonder l'effet d'une seule interaction métal-métal sur les propriétés de luminescence de ces composés.

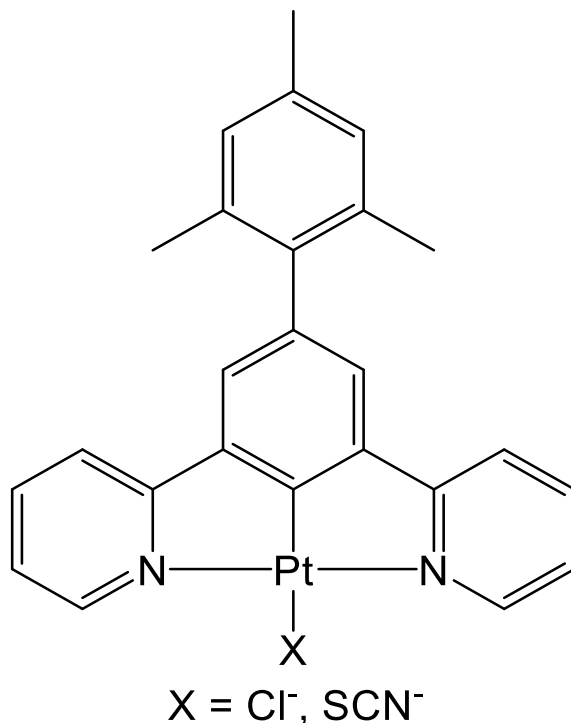


Figure 8.1. Structures des composés [PtL⁶Cl] et [PtL⁶NCS] caractérisés dans ce chapitre.

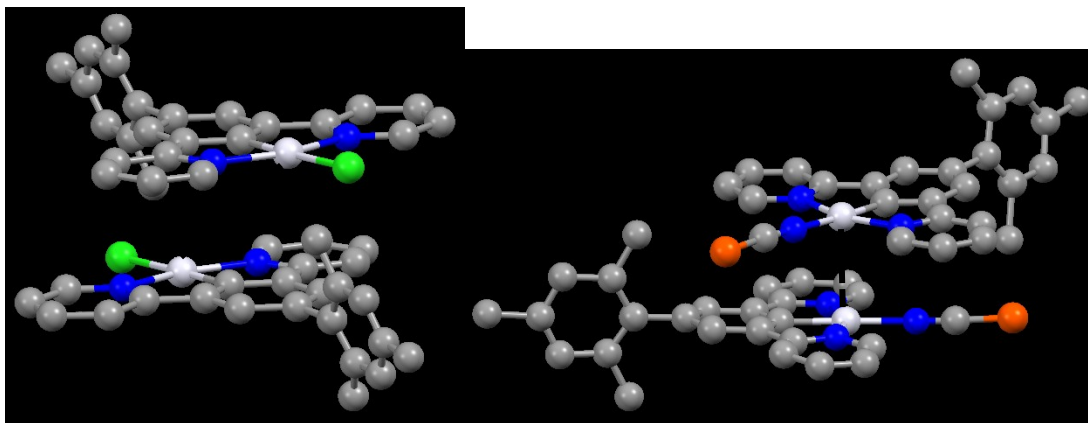


Figure 8.2. Portions des structures cristallographiques⁴⁷ des composés [PtL⁶Cl] (gauche) et [PtL⁶NCS] (droite). La distance Pt-Pt la plus courte est illustrée par un trait pointillé pour les deux composés. Elle est de 4.37 Å pour le composé [PtL⁶Cl] et de 3.31 Å pour le composé [PtL⁶NCS]. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

8.2.1. Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable

La Figure 8.3. montre les spectres de luminescence du composé $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$ à température variable. Aux conditions ambiantes, une bande large (largeur à mi-hauteur $\approx 2600 \text{ cm}^{-1}$) est observée pour le composé $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$ avec un maximum de luminescence à 14400 cm^{-1} . Le maximum de luminescence pour ce composé ne se déplace pas en fonction de la température entre 293 et 80 K. La Figure 8.4. montre les spectres de luminescence à température variable du composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$. Pour ce composé, on observe aux conditions ambiantes une bande large (largeur à mi-hauteur $\approx 2400 \text{ cm}^{-1}$) centrée à 11400 cm^{-1} . Contrairement au composé $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$, la bande de luminescence du composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ se déplace vers des énergies plus basses en refroidissant. Le déplacement du maximum de luminescence pour le complexe $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ est de $8 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ entre 293 et 180 K, une conséquence de l'interaction métal-métal.

Il est intéressant de tester l'applicabilité de l'équation (11) (présentée en introduction) pour le composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ qui possède une interaction platine(II)-platine(II). En insérant la valeur de distance Pt-Pt pour le composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ dans l'équation (11) avec les valeurs de A et B obtenues pour les tétracyanoplatinates $\text{M}_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, on obtient une valeur pour l'énergie du maximum de luminescence de 19400 cm^{-1} . Cette valeur est supérieure de 8000 cm^{-1} au maximum expérimental. Il est donc évident que l'équation (11) ne s'applique pas avec les valeurs publiées pour les tétracyanoplatinates $\text{M}_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ce qui indique des caractéristiques différentes pour les états électroniques impliqués. Les valeurs déterminées pour le composé *cis*- $\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_2$ donnent un E_{max} calculé de 12700 cm^{-1} , en meilleur accord avec les spectres expérimentaux. Cette comparaison montre que l'équation (11), utilisée pour des systèmes unidimensionnels « en chaîne », pourrait s'appliquer de façon approximative aux systèmes à seulement deux centres métalliques en interaction comme le composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ (Figure 8.4.), mais des données sur d'autres complexes sont nécessaires pour confirmer cette tendance.

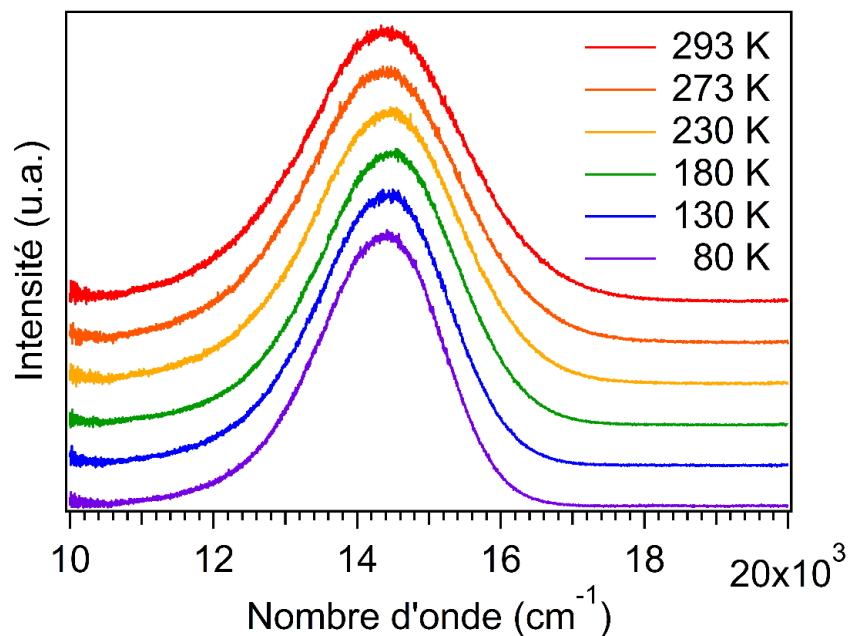


Figure 8.3. Spectres de luminescence à température variable pour le composé [PtL⁶Cl].

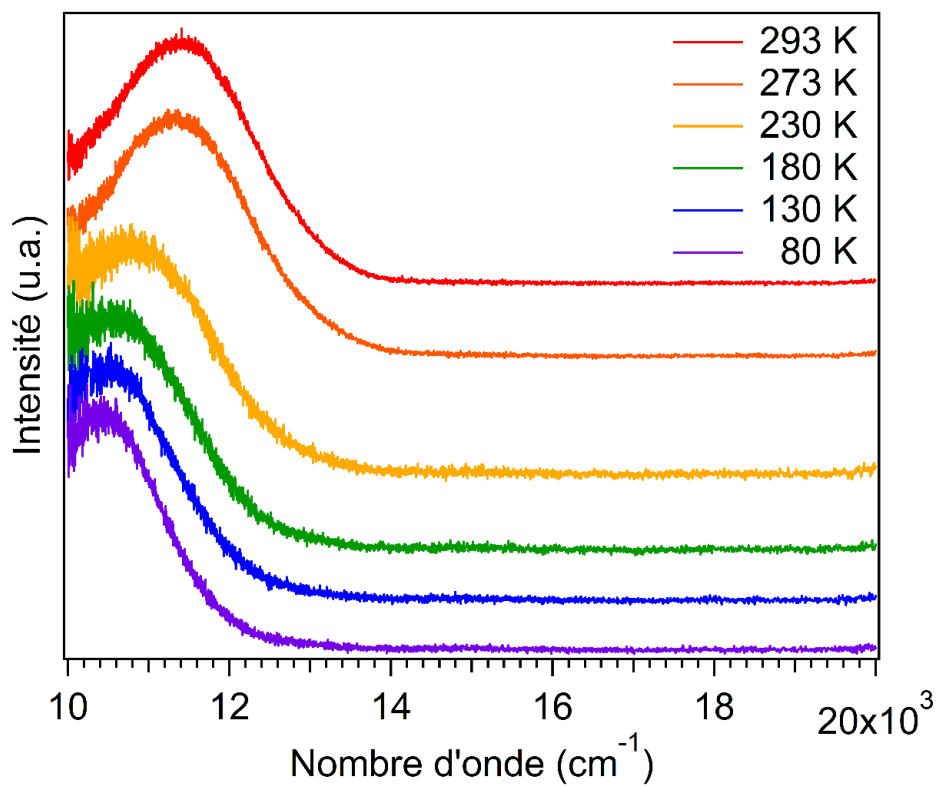


Figure 8.4. Spectres de luminescence à température variable pour le composé [PtL⁶NCS].

La Figure 8.S3. montre les spectres Raman à température variable pour le composé [PtL⁶Cl]. Ces derniers ne montrent pas de changements importants en fonction de la température comme l'apparition ou la disparition de pics Raman, ce qui suggère qu'il n'y a pas de transition de phase cristallographique pour ce composé dans la gamme de température étudiée. Pour le composé [PtL⁶NCS], il n'a pas été possible de mesurer des spectres Raman à température variable. Cela est dû au fait que le composé [PtL⁶NCS] présente une luminescence aux mêmes longueurs d'onde que celles des photons diffusés par effet Raman. Les pics Raman pour ce composé ne sont donc pas visibles, puisqu'ils sont enterrés par la luminescence de ce composé.

8.2.2. Spectroscopie de luminescence à pression variable

La Figure 8.5. montre les spectres de luminescence à pression variable pour les deux composés étudiés. Le composé [PtL⁶Cl] ne montre pas de déplacement de son maximum de luminescence en fonction de la pression dans la précision de nos mesures et la largeur à mi-hauteur de la bande de luminescence demeure constante au cours des mesures à pression variable ($\approx 2800 \text{ cm}^{-1}$). Par contre, le composé [PtL⁶NCS] montre un déplacement prononcé de son maximum de luminescence vers les plus faibles énergies, déjà à une pression de 1 kbar. Aux pressions plus élevées, le spectre de luminescence se déplace davantage vers les plus faibles énergies au point de ne plus être dans la gamme de longueurs d'onde détectables par la caméra utilisée. La Figure 8.6. montre les maxima des bandes de luminescence à pression variable pour les deux composés. Le composé [PtL⁶NCS] montre un déplacement bathochromique important de son maximum de luminescence avec une pente approximative de $-350 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, caractéristique d'un système avec une interaction platine(II)-platine(II). À titre de comparaison, la valeur absolue de cette pente est deux à trois fois plus élevée que celle du composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ de l'introduction. Pour obtenir une pente plus grande du même facteur avec l'équation (11), il faudrait une distance Pt-Pt de 2.5 Å, beaucoup plus courte que les distances observées pour les tétracyanoplatinates $\text{M}_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou que la distance de 3.31 Å pour le composé [PtL⁶NCS]. Ceci montre donc que l'interaction entre les deux centres platine(II) dans le composé [PtL⁶NCS] est très forte. Notre partenaire de collaboration est en ce moment en train d'effectuer des calculs DFT pour analyser la situation.

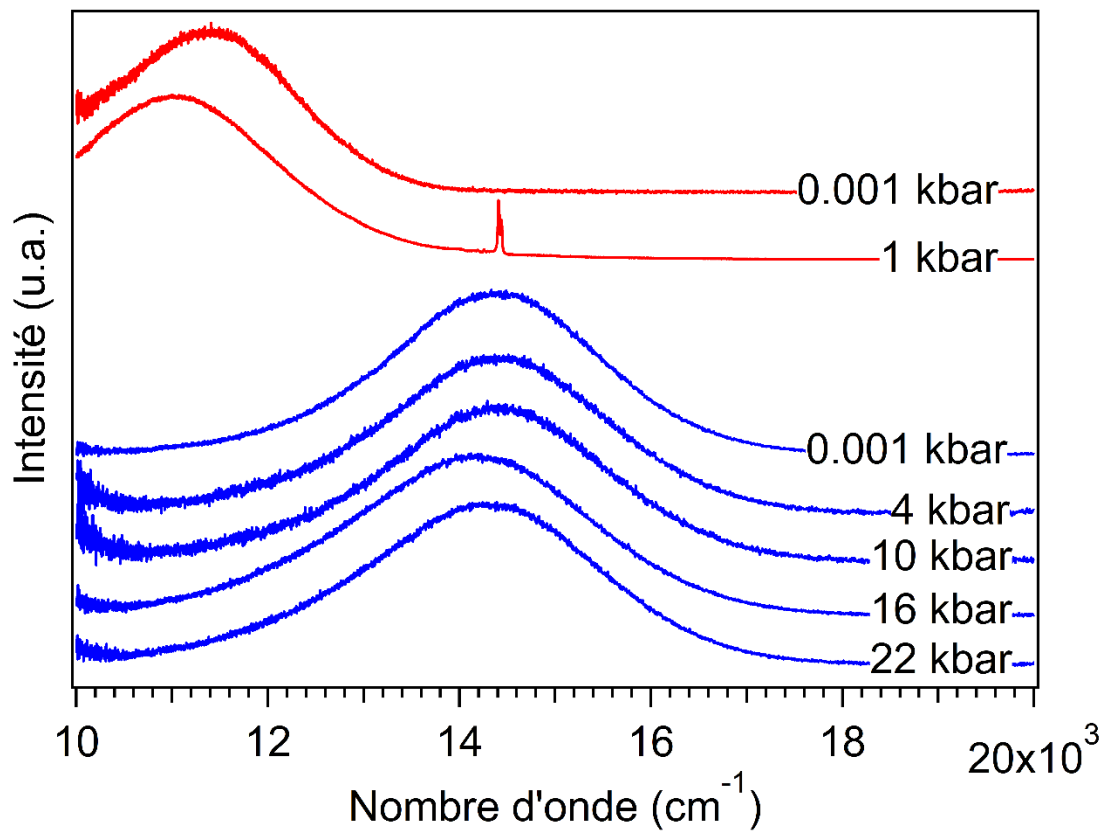


Figure 8.5. Spectres de luminescence à pression variable pour le composé [PtL⁶Cl] (bleu) et le composé [PtL⁶NCS] (rouge). Les pics étroits autour de 14000 cm⁻¹ correspondent à la luminescence du rubis utilisée pour mesurer la pression à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant.

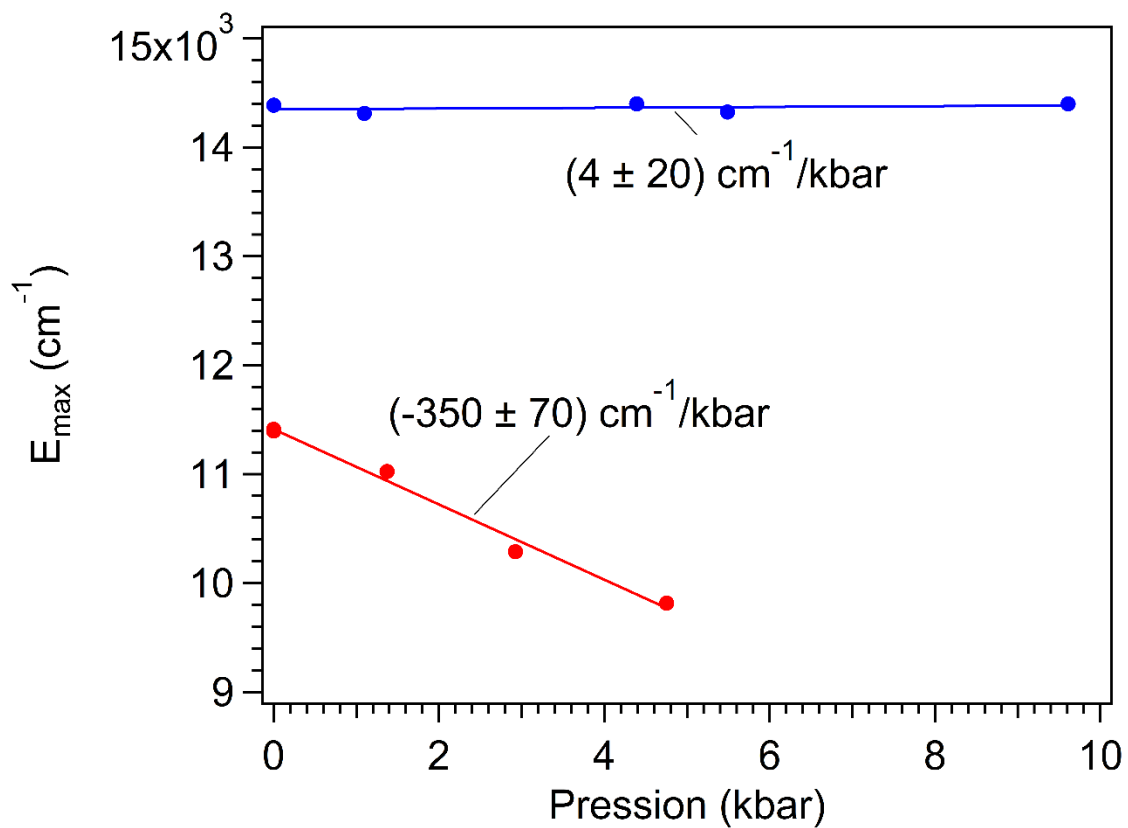


Figure 8.6. Maximums de luminescence E_{\max} en fonction de la pression pour le composé $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$ (bleu) et le composé $[\text{PtL}^6\text{NCS}]$ (rouge). La pente d'une droite de régression linéaire est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.

8.3. Annexe

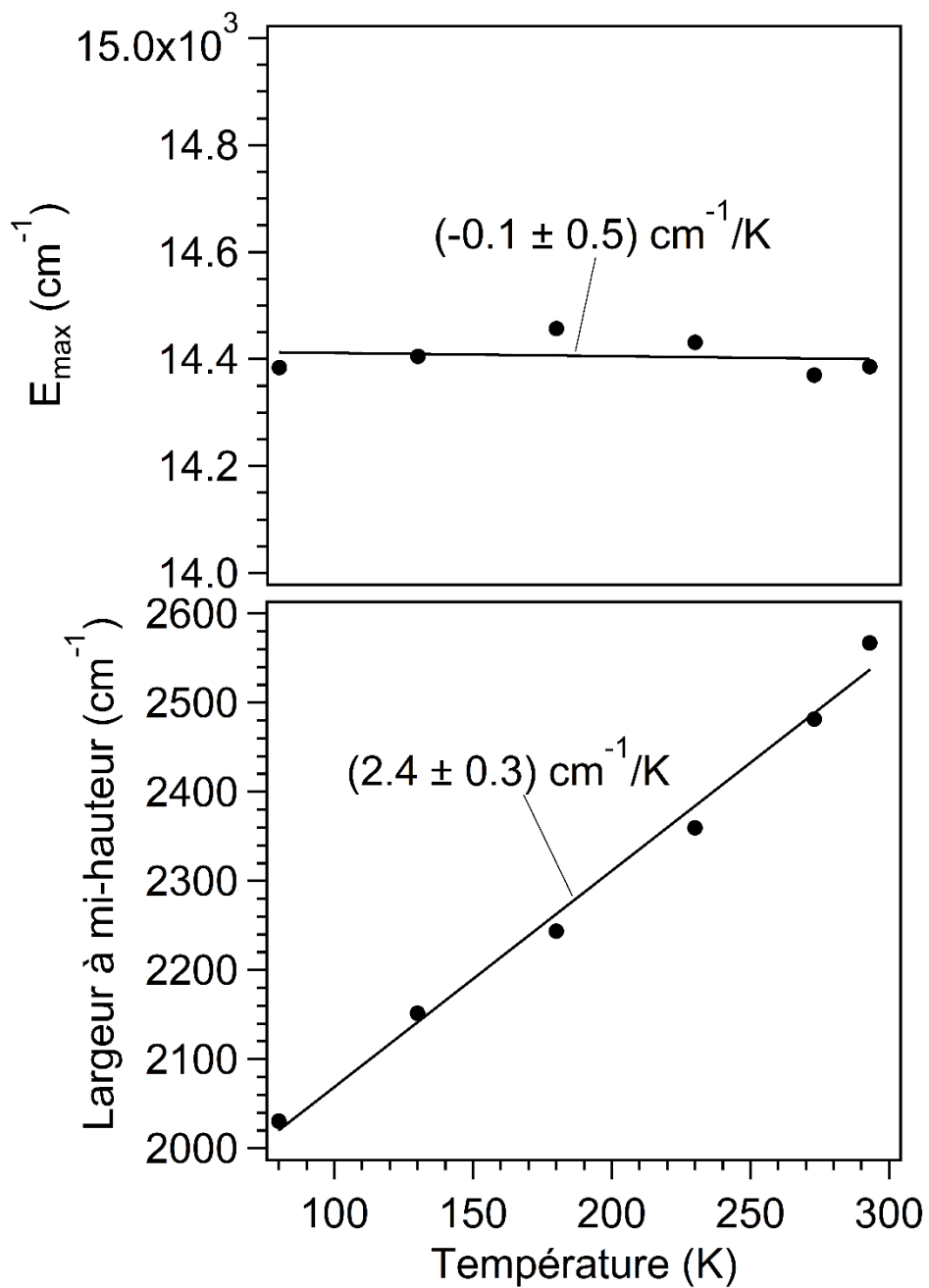


Figure 8.S1. Maximums de luminescence E_{\max} (haut) et largeur à mi-hauteur (bas) en fonction de la température pour le composé $[\text{PtL}^6\text{Cl}]$. La pente d'une droite de régression linéaire est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.

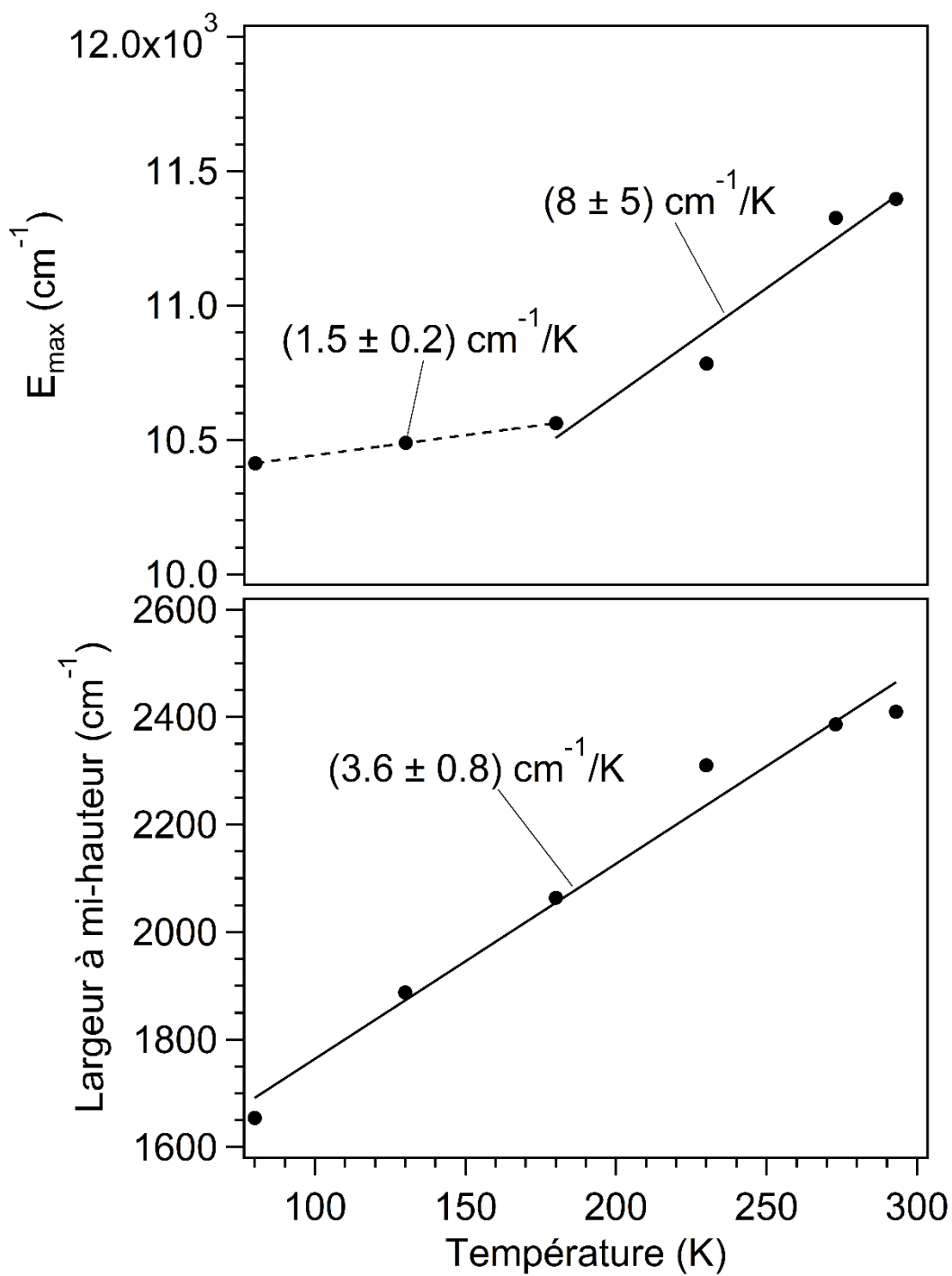


Figure 8.S2. Maximums de luminescence E_{\max} (haut) et largeur à mi-hauteur (bas) en fonction de la température pour le composé [PtL⁶NCS]. La pente d'une droite de régression linéaire est donnée dans la figure avec un intervalle de confiance de 95 %.

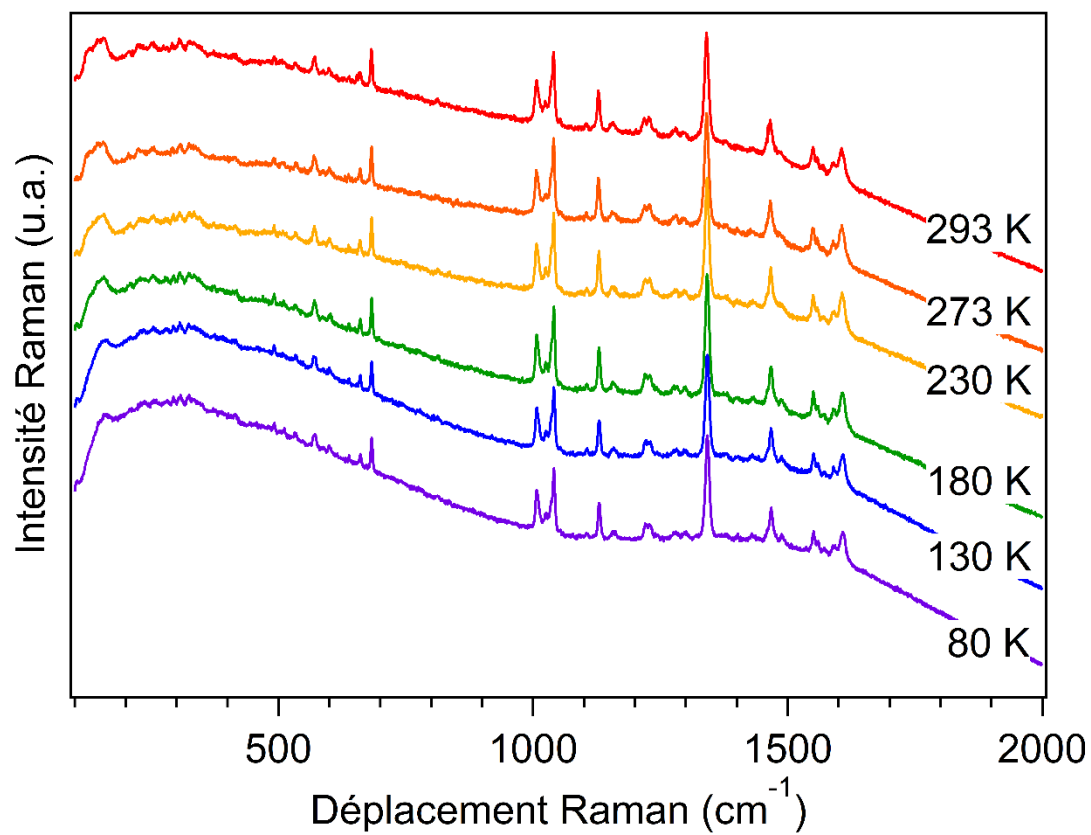


Figure 8.S3. Spectres Raman à température variable pour le composé [PtL⁶Cl].

Chapitre 9 : Conclusion

Cette thèse présente un nombre de comparaisons quantitatives de spectres expérimentaux et calculés par DFT. Les résultats montrent que cette comparaison est très utile et permet d'obtenir des informations détaillées et quantitatives à partir des spectres de luminescence et Raman qui sont, en chimie inorganique, souvent analysés de façon qualitative.

Un premier thème important de cette thèse est l'analyse de spectres Raman à l'aide de calculs de type DFT. Cette analyse comprend l'attribution des pics Raman à des vibrations précises d'une molécule, où les calculs DFT sont très utiles. On peut citer comme exemple les complexes *cis*- et *trans*-dihalogénodiammino du platine(II) présentés au chapitre 2. Dans ce cas, les calculs de spectres Raman par DFT ont permis une attribution claire des vibrations métal-ligand et ont même permis d'analyser l'effet des isotopes du Cl sur la fréquence métal-ligand calculée. Le chapitre 2 a permis de montrer que l'effet des isotopes du Cl sur la fréquence métal-ligand calculée peut être significatif. Malgré ce constat, ce type d'effet est généralement négligé dans les calculs de fréquences publiés. D'un point de vue quantitatif, l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés par DFT est variable dépendamment des systèmes. Pour les composés *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] et *cis*-[PtBr₂(NH₃)₂] (chapitre 2), les écarts entre fréquences expérimentales et calculées sont faibles (au maximum une dizaine de cm⁻¹) pour les vibrations d'élongation Pt-X (X = halogénure). Par contre, pour ces deux systèmes, on note que la fréquence d'élongation Pt-N calculée est sous-estimée de façon importante (écarts entre 60 et 90 cm⁻¹). Pour le composé *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂], l'accord entre fréquences M-L expérimentales et calculées est bon avec des écarts d'environ 30 cm⁻¹. Pour les molécules organiques comme les isomères *cis/trans* du perfluoroazobenzène (chapitre 3), on note un excellent accord entre les spectres Raman expérimentaux et calculés. Pour des systèmes de l'or(I), l'accord entre les fréquences expérimentales et calculées dépend aussi des systèmes étudiés. Dans le cas du composé (Ph₃P)Au(mdtc) sans interactions aurophiles à l'état solide (Chapitre 4), l'accord entre les spectres Raman expérimentaux et calculés est très bon. Cela peut être dû au fait que la considération d'une molécule unique dans le vide est une bonne approximation pour ce système sans interactions aurophiles. Dans le cas des xanthates de l'or(I) (Chapitre 5), on note des écarts plus grands entre les fréquences et intensités mesurées et calculées, ce qui montre la nécessité

d'améliorer la modélisation théorique pour ce type de système étendu. La comparaison de spectres Raman expérimentaux et calculés permet d'identifier des travaux futurs qui pourront améliorer la modélisation théorique. On peut notamment songer d'un point de vue expérimental à la mesure de fréquences métal-métal pour des systèmes présentant des interactions or(I)-or(I) ou platine(II)-platine(II). La comparaison de la fréquence d'élongation métal-métal mesurée et calculée pourra permettre de confirmer la description correcte de l'interaction métal-métal ou permettre de l'améliorer. D'un point de vue théorique, l'amélioration du traitement des métaux plutôt lourds et du traitement des interactions faibles mènera à une amélioration de la modélisation théorique. Un défi intéressant pourrait être de reproduire les différentes variations de certaines fréquences à température et pression variable pour les xanthates et dithiocarbamates de l'or(I) illustrées à la figure 5.5. Les calculs DFT présentés dans cette thèse ont été effectués sur des systèmes de taille finie dans le vide. Une façon d'améliorer les calculs DFT présentés dans cette thèse serait donc de les refaire en utilisant des conditions périodiques de façon à reproduire l'environnement cristallin dans lequel la molécule modélisée se trouve.

Une deuxième catégorie de comparaisons effectuées dans cette thèse implique les spectres de luminescence. Les interactions aurophiles entre ions d'or(I) sont connues et analysées par des techniques structurales, spectroscopiques et par modèles théoriques. Cette thèse contient une approche combinée pour une famille de composés à structure particulièrement simple : les dithiocarbamates de l'or(I) avec des structures en chaîne. Les aspects principaux de ces agrégats unidimensionnels sont les distances entre ions or(I) et les angles le long de la chaîne. Ces deux aspects ont été explorés de façon expérimentale : la variation des angles de 180 à 108 degrés pour $Au_2(dopdte)_2$ mène à une bande de luminescence plus large d'un facteur de 2 que pour un arrangement linéaire, tel qu'observé pour $Au_2(edtc)_2$. Cette variation a été analysée par une série de modélisations DFT. L'effet de la distance est illustré avec le composé $Au_2(mdte)_2$. La plus grande distance or(I)-or(I) de ce composé par rapport à $Au_2(edtc)_2$ donne lieu à un spectre de luminescence à plus haute énergie avec une moins grande variation à pression variable que $Au_2(edtc)_2$. En vue des défis de la description des interactions métal-métal par DFT, une équation empirique est utilisée pour analyser l'effet de la distance. Cette analyse utilise la structure et le maximum de luminescence du composé $Au_2(edtc)_2$ et la variation de la distance or(I)-or(I) et du maximum de luminescence à pression variable pour extrapoler vers le composé

à plus longue distance or(I)-or(I). Cette extrapolation est précise et nous permet de justifier la variation moins grande du maximum de luminescence du composé $\text{Au}_2(\text{mdtc})_2$ à pression variable.

La deuxième catégorie d'interactions métal-métal étudiées est l'interaction platine(II)-platine(II) entre des complexes plans-carrés du platine(II). Cette catégorie d'interactions métal-métal a été surtout étudiée pour les tétracyanoplatinates. Les travaux présentés ici montrent la présence d'interactions pour d'autres composés comme le composé $\text{cis-PtBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (structure en colonne). Pour ce composé, le même type d'équation empirique que mentionnée précédemment est utilisé. Tout d'abord, ce type d'équation empirique reproduit très bien le maximum de luminescence pour le composé $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ et avec une variation des paramètres « modeste », le comportement du $\text{cis-PtBr}_2(\text{NH}_3)_2$ à température variable est reproduit. La comparaison des variations permet de justifier la variation des maxima à pression variable, plus grande variation pour $\text{cis-PtBr}_2(\text{NH}_3)_2$ que pour les tétracyanoplatinates à distance Pt-Pt identique. Ensuite, un système moléculaire, avec une interaction platine(II)-platine(II) entre deux complexes seulement, est utilisé pour comparer. La variation du maximum de la bande de luminescence à pression variable dépasse de loin celle attendue à partir de l'équation empirique pour les tétracyanoplatinates. Cette comparaison d'interactions métal-métal montre que des modèles empiriques sont utilisables à l'intérieur d'une famille structurale très semblable pour prédire les comportements observés tel qu'illustré pour les dithiocarbamates de l'or(I). Par contre, les complexes du platine(II) montrent une variation dépassant le cadre de cette équation empirique.

Tableau 9.1. Valeurs de A et B de l'équation $E_{\text{max}} = A + BR^{-3}$ (équation 11) pour des composés de l'or(I) et du platine(II).

Composés	A (cm^{-1})	B ($\text{\AA}^3 \text{cm}^{-1}$)	Références
$\text{M}_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (E c)	$4.29 \cdot 10^4$	$-8.00 \cdot 10^5$	43
$\text{M}_x[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (E \perp c)	$3.68 \cdot 10^4$	$-6.30 \cdot 10^5$	
$\text{cis-PtBr}_2(\text{NH}_3)_2$	$3.70 \cdot 10^4$	$-8.80 \cdot 10^5$	Cette thèse
$\text{KAu}(\text{CN})_2$	$4.38 \cdot 10^4$	$-8.21 \cdot 10^5$	31
$\text{TlAu}(\text{CN})_2$	$4.20 \cdot 10^4$	$-6.00 \cdot 10^5$	36
$[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_n$ (exp)	$2.80 \cdot 10^4$	$-2.70 \cdot 10^5$	Cette thèse
$[\text{Au}_2(\text{edtc})_2]_2$ (DFT, PBEPBE/Lanl2dz)	$2.33 \cdot 10^4$	$-1.54 \cdot 10^5$	Cette thèse

Un complexe moléculaire avec une seule interaction platine(II)-platine(II) (chapitre 8) est un cas où l'équation 11 paraît inadéquate ce qui n'est pas surprenant, étant donné que cette équation a été obtenue pour décrire des systèmes avec des interactions platine(II)-platine(II) étendues (avec une structure en colonne infinie). Ce constat permet d'identifier de nouvelles avenues pour des travaux de modélisation théorique comme la modélisation de complexes moléculaires du platine(II) avec une seule interaction platine(II)-platine(II). Cela permettrait de mieux comprendre la relation entre l'énergie du maximum de luminescence et la distance Pt-Pt dans ce cas bien précis. Étant donné que le cas d'un système avec une seule interaction platine(II)-platine(II) semble être un problème pour l'équation 11, on pourrait se poser la question si c'est aussi le cas pour des systèmes de l'or(I). Est-ce qu'un système de l'or(I) avec une seule interaction or(I)-or(I) est toujours décrit par l'équation 11?

Pour faire un bilan du travail présenté dans cette thèse, la spectroscopie Raman fournit des données quantitatives permettant la comparaison avec des calculs DFT au-delà des structures. Les exemples de cette thèse montrent que les calculs DFT sont un outil très puissant pour l'analyse de spectres vibrationnels et de tels calculs devraient devenir requis dans le futur. Les interactions métal-métal ont une grande influence sur les propriétés de luminescence et amènent des variations importantes des spectres. Les calculs DFT ont permis d'analyser les effets de distance entre ions or(I) en chaîne unidimensionnelle avec une corrélation des énergies des maxima avec les distances sur une plage de 0.3 Å. Le modèle empirique de l'équation 11 est appuyé par les calculs DFT, documenté par la bonne correspondance des paramètres aux deux dernières lignes du Tableau 9.1. La variation des angles le long des chaînes a aussi une influence importante sur les spectres de luminescence et les calculs DFT permettent de comprendre de façon qualitative. Cette série de résultats illustre la grande qualité du modèle empirique de l'équation 11 pour des systèmes unidimensionnels. Par contre, l'application aux systèmes en deux dimensions est encore à valider par calculs DFT.

Le modèle empirique est appliqué aux colonnes des tétracyanoplatinates avec une validité sur une gamme de distance de 0.6 Å. L'interaction métal-métal influence très fortement le maximum de luminescence, ce qui est illustré par notre comparaison avec le composé *cis*-PtBr₂(NH₃)₂ avec une structure en colonnes et des ligands différents. Les résultats sur un complexe moléculaire avec seulement deux ions platine(II) en interaction démontrent les limites

du modèle empirique. Un défi à relever serait donc le développement d'un modèle théorique à la fois applicable à différents centres métalliques et différentes dimensions du système, de seulement deux centres en interaction jusqu'aux structures étendues en trois dimensions. Un tel modèle permettrait de prédire les effets de variations structurales sur les propriétés de luminescence et pourrait être utilisé pour le développement de nouveaux senseurs luminescents.

Chapitre 10 : Bibliographie

1. Atkins, P. W.; De Paula, J., Chapitre 13: Spectroscopie moléculaire 1: spectres de rotation et de vibration. *Chimie physique*, 3e éd.. ed.; De Paula, J., Ed. Bruxelles : De Boeck: Bruxelles, 2008; 430-480.
2. Atkins, P. W.; De Paula, J., Chapitre 14: Spectroscopie moléculaire 2: transitions électroniques. *Chimie physique*, 3e éd.. ed.; De Paula, J., Ed. Bruxelles : De Boeck: Bruxelles, 2008; 481-512.
3. Grey, J. K.; Butler, I. S., Effects of high external pressures on the electronic spectra of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 713-759.
4. Cramer, C. J., Chapter 8 : Density Functional Theory. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; Wiley: 2013; 249-304.
5. Koch, W.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd ed.; Wiley: 2015; p. 1-293.
6. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C., et al. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
7. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., et al. *Gaussian 09*, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2013.
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H., et al. *Gaussian 16*, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
9. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
10. Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E., Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036.
11. Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K., Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982-9985.
12. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.

13. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
14. Baril-Robert, F.; Radtke, M. A.; Reber, C., Pressure-Dependent Luminescence Properties of Gold(I) and Silver(I) Dithiocarbamate Compounds. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2192-2197.
15. Kang, R.; Chen, H.; Shaik, S.; Yao, J., Assessment of Theoretical Methods for Complexes of Gold(I) and Gold(III) with Unsaturated Aliphatic Hydrocarbon: Which Density Functional Should We Choose? *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 4002-4011.
16. Finze, M.; Sprenger, J. A. P., Anionic Gold(I) Complexes—Twelve- and Ten-Vertex Monocarbocloso-borate Anions with Carbon–Gold σ Bonds. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9918-9927.
17. Bachmann, M.; Blacque, O.; Venkatesan, K., Stable and color tunable emission properties based on non-cyclometalated gold(III) complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10003-10013.
18. Ni, J.; Wang, Y.-G.; Wang, H.-H.; Xu, L.; Zhao, Y.-Q.; Pan, Y.-Z.; Zhang, J.-J., Thermo- and mechanical-grinding-triggered color and luminescence switches of the diimine-platinum(II) complex with 4-bromo-2,2'-bipyridine. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 352-360.
19. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757-10816.
20. Maiore, L.; Aragoni, M. C.; Deiana, C.; Cinellu, M. A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Pintus, A.; Serratrice, M.; Arca, M., Structure-Activity Relationships in Cytotoxic Au^I/Au^{III} Complexes Derived from 2-(2'-Pyridyl)benzimidazole. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4068-4080.
21. Foresman, J. B.; Frisch, A. E., Chapter 5 : Basis Set Effects. *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian, Inc.: 1996; 97-110.
22. Foresman, J. B.; Frisch, A. E., Chapter 4: Frequency Calculations. *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian, Inc.: 1996; 61-90.
23. O'Connor, A. E.; Mirzadeh, N.; Bhargava, S. K.; Easun, T. L.; Schröder, M.; Blake, A. J., Auophilicity under pressure: a combined crystallographic and in situ spectroscopic study. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6769-6772.
24. He, X.; Yam, V. W.-W., Luminescent gold(I) complexes for chemosensing. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2111-2123.

25. Balch, A. L., Remarkable Luminescence Behaviors and Structural Variations of Two-Coordinate Gold(I) Complexes. *Photofunctional Transition Metal Complexes*, Yam, V. W. W., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; 1-40.
26. Raubenheimer, H. G.; Schmidbaur, H., The Late Start and Amazing Upswing in Gold Chemistry. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 2024-2036.
27. Schmidbaur, H.; Schier, A., Auophilic interactions as a subject of current research: an up-date. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370-412.
28. Pyykkö, P., Theoretical chemistry of gold. III. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967-1997.
29. Pyykkö, P., Theoretical chemistry of gold. II. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4113-4130.
30. Pyykkö, P., Theoretical Chemistry of Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
31. Nagasundaram, N.; Roper, G.; Biscoe, J.; Chai, J. W.; Patterson, H. H.; Blom, N.; Ludi, A., Single-crystal luminescence study of the layered compound potassium dicyanoaurate. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2947-2951.
32. Yersin, H.; Riedl, U., Extreme Pressure-Induced Shifts of Emission Energies in $M[Au(CN)_2]$ and $M_2[Pt(CN)_4].nH_2O$. Compounds with Low-Dimensional and Metal-Metal Interactions. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1642-1645.
33. Bray, K. L., High Pressure Probes of Electronic Structure and Luminescence Properties of Transition Metal and Lanthanide Systems. *Transition Metal and Rare Earth Compounds. Topics in Current Chemistry*, Yersin, H., Ed. Springer, Berlin, Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2001; Vol. 213, 1-94.
34. Fischer, P.; Mesot, J.; Lucas, B.; Ludi, A.; Patterson, H.; Hewat, A., Pressure Dependence Investigation of the Low-Temperature Structure of $TlAu(CN)_2$ by High-Resolution Neutron Powder Diffraction and Optical Studies. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2791-2794.
35. Strasser, J.; Yersin, H.; Patterson, H. H., Effect of high pressure on the emission spectrum of single crystals of $Tl[Au(CN)_2]$. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 95-98.
36. Fischer, P.; Ludi, A.; Patterson, H. H.; Hewat, A. W., Anomalous Temperature Dependence of the Structure of $TlAu(CN)_2$ Investigated by High-Resolution Neutron Powder Diffraction. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 62-66.
37. Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R., Linear Chain Au(I) Dimer Compounds as Environmental Sensors: A Luminescent Switch for the Detection of Volatile Organic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329-1330.

38. Gliemann, G.; Yersin, H., Spectroscopic properties of the quasi one-dimensional tetracyanoplatinate(II) compounds *Structure and Bonding* **1985**, *62*, 87-153
39. Pernpointner, M., A fully relativistic study of the $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Pt}(\text{CN})_6^{2-}$ photodetachment spectra. *Chem. Phys.* **2007**, *338*, 44-52.
40. Wenger, O. S., Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes: Chemical Sensors for Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3686-3733.
41. Kim, E.-G.; Schmidt, K.; Caseri, W. R.; Kreouzis, T.; Stingelin-Stutzmann, N.; Brédas, J.-L., Magnus' Green Salt Revisited: Impact of Platinum–Platinum Interactions on Electronic Structure and Carrier Mobilities. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2039-2043.
42. Neuhausen, C.; Pattison, P.; Schiltz, M., A new polymorph of dicesium tetracyanoplatinate monohydrate with unusual platinum stacking. *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 430-432.
43. Leyrer, E.; Zimmermann, F.; Zink, J. I.; Gliemann, G., Triboluminescence, photoluminescence, and high-pressure spectroscopy of tetracyanoplatinate salts. Determination of the pressure at triboluminescent sites. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 102-106.
44. Day, P., Intermolecular interactions and electronic spectra of metal complexes in crystals. *J. Mol. Struct.* **1980**, *59*, 109-121.
45. Moreau-Colin, M. L., Electronic spectra and structural properties of complex tetracyanides of platinum, palladium and nickel. *Structure and Bonding* **1972**, *10*, 167-190.
46. Le composé a été synthétisé par le groupe du Professeur Daniel B. Leznoff. La distance Pt-Pt est de 3.27 Å à 250 K pour ce composé.
47. Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Demartin, F.; Cocchi, M.; Brulatti, P.; Fattori, V.; Williams, J. A. G., From red to near infra-red OLEDs: the remarkable effect of changing from X = -Cl to -NCS in a cyclometallated $[\text{Pt}(\text{NACAN})\text{X}]$ complex {NACAN = 5-mesityl-1,3-di-(2-pyridyl)benzene}. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3182-3184.
48. Rosenberg, B.; O'Dwyer, P. J.; Stevenson, J. P.; Johnson, S. W.; Zamble, D. B.; Lippard, S. J.; Eastman, A.; Villani, G.; Tanguy Le Gac, N.; Hoffmann, J.-S., et al., *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, Lippert, B., Ed. Verlag Helvetica Chimica Acta: 2006; 1-563.
49. Peyrone, M., De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine. *Ann. Chim. Phys.* **1844**, *12*, 193-211.

50. Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267-330.
51. Rosenberg, B.; Vancamp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H., Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents. *Nature* **1969**, 222, 385-386.
52. Ting, V. P.; Schmidtmann, M.; Wilson, C. C.; Weller, M. T., Cisplatin: Polymorphism and Structural Insights into an Important Chemotherapeutic Drug. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9408-9411.
53. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 1st ed.; Wiley: 1963; p. 1-328.
54. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2nd ed.; Wiley-Interscience: 1970; p. 158.
55. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd ed.; New York
Wiley, Toronto: New York
Toronto, 1977; p. 204.
56. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed.; Wiley: 1986; p. 199.
57. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. 5th ed.; Wiley: 1997; p. 11.
58. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. 6th ed.; Hoboken, N.J. : Wiley
Chichester : John Wiley [distributor]: 2007; p. 10.
59. Poulet, H.; Delorme, P.; Mathieu, J. P., Spectres de vibration et fréquences fondamentales de composés aminés du platine. *Spectrochim. Acta* **1964**, 20, 1855-1863.
60. Nakamoto, K.; McCarthy, P. J.; Fujita, J.; Condrate, R. A.; Behnke, G. T., Infrared Studies of Ligand-Ligand Interaction in Dihalogenodiammineplatinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 36-43.
61. Rowlands, A. J. The FT Raman Spectra of a Series of Pt(II) and Pd(II) Square Planar Complexes. In *Proceedings of the Twelfth International Conference on Raman Spectroscopy*,

Columbia, S.C., 13-17 August 1990; Wiley; Chichester; New York: Columbia, S.C., 1990; 398-399.

62. Barańska, H.; Kuduk-Jaworska, J.; Cacciari, S., Raman Study of Neutral Platinum–Imidazole Complexes*. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 1-7.

63. Michalska, D.; Wysokiński, R., The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 211-217.

64. Degen, I. A.; Rowlands, A. J., The Fourier transform Raman spectra of a series of platinum(II), palladium(II) and gold(III) square-planar complexes. *Spectrochim. Acta, Part A* **1991**, *47*, 1263-1268.

65. Hendra, P. J., The vibrational spectra of co-ordination compounds of formula *trans* MX₂Y₂—II the Raman spectra of some group VIII square planar amines. *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, *23*, 1275-1280.

66. Powell, D. B.; Sheppard, N., 600. The infrared spectra of some metal amines and deuterioamines. *J. Chem. Soc.* **1956**, 3108-3113.

67. Kelland, L., The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy. *Nature Rev. Cancer* **2007**, *7*, 573-584.

68. Batista de Carvalho, L. A. E.; Marques, M. P. M.; Martin, C.; Parker, S. F.; Tomkinson, J., Inelastic Neutron Scattering Study of Pt^{II} Complexes Displaying Anticancer Properties. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1334-1341.

69. Marques, M. P. M.; Valero, R.; Parker, S. F.; Tomkinson, J.; Batista de Carvalho, L. A. E., Polymorphism in Cisplatin Anticancer Drug. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6421-6429.

70. Batista de Carvalho, A. L. M.; Pilling, M.; Gardner, P.; Doherty, J.; Cinque, G.; Wehbe, K.; Kelley, C.; Batista de Carvalho, L. A. E.; Marques, M. P. M., Chemotherapeutic response to cisplatin-like drugs in human breast cancer cells probed by vibrational microspectroscopy. *Faraday Discuss.* **2016**, *187*, 273-298.

71. De Petris, A.; Ciavardini, A.; Coletti, C.; Re, N.; Chiavarino, B.; Crestoni, M. E.; Fornarini, S., Vibrational Signatures of the Naked Aqua Complexes from Platinum(II) Anticancer Drugs. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3631-3635.

72. Paudel, A.; Rajjada, D.; Rantanen, J., Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2015**, *89*, 3-20.

73. Zhang, C.; Naziga, E. B.; Guidoni, L., Asymmetric Environmental Effects on the Structure and Vibrations of *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] in Condensed Phases. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 11487-11495.
74. Wysokiński, R.; Michalska, D., The performance of different density functional methods in the calculation of molecular structures and vibrational spectra of platinum(II) antitumor drugs: cisplatin and carboplatin. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 901-912.
75. Pavankumar, P. N. V.; Seetharamulu, P.; Yao, S.; Saxe, J. D.; Reddy, D. G.; Hausheer, F. H., Comprehensive ab initio quantum mechanical and molecular orbital (MO) analysis of cisplatin: Structure, bonding, charge density, and vibrational frequencies. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 365-382.
76. Malik, M.; Michalska, D., Assessment of new DFT methods for predicting vibrational spectra and structure of cisplatin: Which density functional should we choose for studying platinum(II) complexes? *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *125*, 431-439.
77. Amado, A. M.; Fiuza, S. M.; Marques, M. P. M.; Batista de Carvalho, L. A. E., Conformational and vibrational study of platinum(II) anticancer drugs: *cis*-diamminedichloroplatinum(II) as a case study. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 185104-1-185104-10.
78. Fiuza, S. M.; Amado, A. M.; Marques, M. P. M.; Batista de Carvalho, L. A. E., Use of Effective Core Potential Calculations for the Conformational and Vibrational Study of Platinum(II) Anticancer Drugs. *cis*-Diamminedichloroplatinum(II) as a Case Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3253-3259.
79. Dodoff, N. I., A DFT/ECP-Small Basis Set Modelling of Cisplatin: Molecular Structure and Vibrational Spectrum. *Comput. Mol. Biosci.* **2012**, *2*, 35-44.
80. Wang, Y.; Liu, Q.; Qiu, L.; Wang, T.; Yuan, H.; Lin, J.; Luo, S., Molecular structure, IR spectra, and chemical reactivity of cisplatin and transplatin: DFT studies, basis set effect and solvent effect. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *150*, 902-908.
81. Gao, H.; Xia, F.; Huang, C.; Lin, K., Density functional theory calculations on the molecular structures and vibration spectra of platinum(II) antitumor drugs. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *78*, 1234-1239.
82. Giese, B.; McNaughton, D., Interaction of anticancer drug cisplatin with guanine: Density functional theory and surface-enhanced Raman spectroscopy study. *Biopolymers* **2003**, *72*, 472-489.

83. Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G.; Harris, N.; Young, N. A., A matrix isolation and DFT study of the generation and characterization of monomeric vapour phase platinum chlorides. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 319-326.
84. Carloni, P.; Sprik, M.; Andreoni, W., Key Steps of the *cis*-Platin-DNA Interaction: Density Functional Theory-Based Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 823-835.
85. Chong, D. P., Computational study of the anticancer drug cisplatin. *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 95-104.
86. Michalska, D.; Wysokiński, R., Molecular Structure and Bonding in Platinum-Picoline Anticancer Complex: Density Functional Study. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2004**, *69*, 63-72.
87. Chval, Z.; Sip, M., Pentacoordinated transition states of cisplatin hydrolysis—ab initio study. *J. Mol. Struct. Theochem* **2000**, *532*, 59-68.
88. Carloni, P.; Andreoni, W.; Hutter, J.; Curioni, A.; Giannozzi, P.; Parrinello, M., Structure and bonding in cisplatin and other Pt(II) complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *234*, 50-56.
89. Czapla-Masztafiak, J.; Nogueira, J. J.; Lipiec, E.; Kwiatek, W. M.; Wood, B. R.; Deacon, G. B.; Kayser, Y.; Fernandes, D. L. A.; Pavliuk, M. V.; Szlachetko, J., et al., Direct Determination of Metal Complexes' Interaction with DNA by Atomic Telemetry and Multiscale Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 805-811.
90. Kroutil, O.; Předota, M.; Chval, Z., Pt···H Nonclassical Interaction in Water-Dissolved Pt(II) Complexes: Coaction of Electronic Effects with Solvent-Assisted Stabilization. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3252-3264.
91. Almond, M. J.; Yates, C. A.; Orrin, R. H.; Rice, D. A., Fourier Transform Raman spectroscopy — a tool for inorganic, organometallic and solid state chemists? *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, *46*, 177-186.
92. Nakamoto, K., Applications in Coordination Chemistry. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Sixth ed.; John Wiley & Sons, Inc.: 2008; 1-273.
93. Marzo, T.; Bartoli, G.; Gabbiani, C.; Pescitelli, G.; Severi, M.; Pillozzi, S.; Michelucci, E.; Fiorini, B.; Arcangeli, A.; Quiroga, A. G., et al., Cisplatin and its dibromido analogue: a comparison of chemical and biological profiles. *BioMetals* **2016**, *29*, 535-542.
94. Patterns 00-050-0643 and 00-025-0611 are available from ICDD.

95. Milburn, G. H. W.; Truter, M. R., The crystal structures of *cis*- and *trans*-dichlorodiammineplatinum(II). *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1609-1616.
96. Porai-Koshits, M. A., The structure of the crystals of salt platinum *trans*-dichlorodiammine. *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **1954**, 9, 229-238. (Crystallography Open Database: <http://crystallography.net/cod/1530610.html>, consulted on September 12th 2017)
97. Hiraishi, J.; Nakagawa, I.; Shimanouchi, T., Far infra-red spectra and force constants of ammine complexes of Pt(IV), Pt(II) and Pd(II). *Spectrochim. Acta, Part A* **1968**, 24, 819-832.
98. Powell, D. B., 865. Infrared spectra of metal amines and related compounds. Part II. The *trans*-effect in platinous complexes. *J. Chem. Soc.* **1956**, 4495-4498.
99. Hendra, P. J.; Sadasivan, N., The infra-red spectra of coordination compounds of formula *trans* MX₂Y₂. The group VIII square planar amines where X = Cl, Br, I, Y = NH₃, M = Pd(II), Pt(II). *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1271-1275.
100. Suffren, Y.; Rollet, F.-G.; Reber, C., Raman spectroscopy of transition metal complexes: molecular vibrational frequencies, phase transitions, isomers, and electronic structure. *Comments. Inorg. Chem.* **2011**, 32, 246-276.
101. Shields, W. R.; Murphy, T. J.; Garner, E. L.; Dibeler, V. H., Absolute Isotopic Abundance Ratio and the Atomic Weight of Chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1519-1522.
102. Catanzaro, E. J.; Murphy, T. J.; Garner, E. L.; Shields, W. R., Absolute Isotopic Abundance Ratio and the Atomic Weight of Bromine. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A Phys. Ch.* **1964**, 68A, 593-599.
103. Isotope abundancies: ³⁵Cl: 76 %, ³⁷Cl: 24 %. ⁷⁹Br: 51 %, ⁸¹Br: 49 %.
104. Hay, P. J.; Wadt, W. R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-283.
105. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339-341.
106. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
107. Sheldrick, G., SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8.

108. Zhang, L.; Wei, H.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Zhu, L., Ab initio study on far-infrared spectra of dihalodiammine complexes of Palladium(II) and Platinum(II). *Spectrochim. Acta, Part A* **2002**, *58*, 217-223.
109. William, W. M., Jr.; Eben, S. D.; Nikko, P. Q.; Hideaki, K., *Trans*-influence of nitrogen- and sulfur-containing ligands in *trans*-platinum complexes: a density functional theory study. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 064210.
110. Patterson, H. H.; Tewksbury, J. C.; Martin, M.; Krogh-Jespersen, M. B.; LoMenzo, J. A.; Hooper, H. O.; Viswanath, A. K., Luminescence, absorption, MCD, and NQR study of the *cis* and *trans* isomers of dichlorodiammineplatinum(II). *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2297-2301.
111. Tuszynski, W.; Gliemann, G., Polarized Absorption Spectra of Tetracyanoplatinate(II) Single Crystals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 940-948.
112. Hermann, D.; Emerich, H.; Lepski, R.; Schaniel, D.; Ruschewitz, U., Metal–Organic Frameworks as Hosts for Photochromic Guest Molecules. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2744-2749.
113. Schwartz, H. A.; Ruschewitz, U.; Heinke, L., Smart nanoporous metal–organic frameworks by embedding photochromic molecules – state of the art and future perspectives. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 864-873.
114. Hermann, D. Metallorganische Gerüstverbindungen als Wirtsmaterialien für Azobenzole: Strukturen und photochrome Eigenschaften. Ph.D. thesis, Universität zu Köln, Köln, **2013**.
115. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2013.
116. Chinnakali, K.; Fun, H.-K.; Shawkataly, O. B.; Teoh, S.-G., Structure of *trans*-decafluoroazobenzene. *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 615-616.
117. Bushuyev, O. S.; Tomberg, A.; Friščić, T.; Barrett, C. J., Shaping Crystals with Light: Crystal-to-Crystal Isomerization and Photomechanical Effect in Fluorinated Azobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12556-12559.
118. Roberts, R. J.; Bélanger-Desmarais, N.; Reber, C.; Leznoff, D. B., The luminescence properties of linear vs. kinked aurophilic 1-D chains of bis(dithiocarbamate)gold(I) dimers. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3148-3150.

119. Paliwoda, D.; Wawrzyniak, P.; Katrusiak, A., Unwinding Au⁺···Au⁺ Bonded Filaments in Ligand-Supported Gold(I) Polymer under Pressure. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2182-2188.
120. Wijnhoven, J. G.; Bosman, W. P. J. H.; Beurskens, P. T., Crystal and molecular structure of triphenylphosphine (*N,N*-diethyldithiocarbamato)gold(I). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, *2*, 7-15.
121. Heinrich, D. D.; Wang, J.-C.; Fackler, J. P., Jr, Structure of Au₂[S₂CN(C₂H₅)₂]₂, bis(diethyldithiocarbamato)digold(I). *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 1444-1447.
122. Bradley, D. C.; Gitlitz, M. H., Preparation and properties of NN-dialkyldithiocarbamates of early transition elements. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1152-1156.
123. Song, Y.; Butler, I. S.; Shaver, A., High-pressure vibrational study of the catalyst candidate *cis*-dimercaptobis(triphenylphosphine)platinum(II), *cis*-[(Ph₃P)₂Pt(SH)₂]. *Spectrochim. Acta Part A* **2002**, *58*, 2581-2587.
124. Azani, M.-R.; Castillo, O.; Gallego, M. L.; Parella, T.; Aullón, G.; Crespo, O.; Laguna, A.; Alvarez, S.; Mas-Ballesté, R.; Zamora, F., The Structural Diversity Triggered by Intermolecular Interactions between Au^IS₂ Groups: Auophilia and Beyond. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9965-9976.
125. Fackler, J. P., Forty-Five Years of Chemical Discovery Including a Golden Quarter-Century. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6959-6972.
126. Balch, A. L., Polymorphism and luminescent behavior of linear, two-coordinate gold(I) complexes. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 45-50.
127. Katz, M. J.; Ramnial, T.; Yu, H.-Z.; Leznoff, D. B., Polymorphism of Zn[Au(CN)₂]₂ and Its Luminescent Sensory Response to NH₃ Vapor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10662-10673.
128. Mohamed, A. A.; Kani, I.; Ramirez, A. O.; Fackler, J. P., Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Dinuclear Gold(I) Xanthate Complexes: X-ray Structure of [Au₂(ⁿBu-xanthate)₂]. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3833-3839.
129. Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A., Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774-2780.
130. Hunter, B. M.; Villahermosa, R. M.; Exstrom, C. L.; Hill, M. G.; Mann, K. R.; Gray, H. B., M–M Bond-Stretching Energy Landscapes for M₂(dimen)₄²⁺ (M = Rh, Ir; dimen = 1,8-Diisocyanomenthane) Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6898-6905.
131. Yang, G.; Raptis, R. G., Supramolecular Assembly of Trimeric Gold(I) Pyrazolates through Auophilic Attractions. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 261-263.

132. Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Rodríguez-Castillo, M., Pyridine gold complexes. an emerging class of luminescent materials. *Gold Bull.* **2007**, *40*, 172-183.
133. Tiekink, E. R. T.; Kang, J.-G., Luminescence properties of phosphinegold(I) halides and thiolates. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1627-1648.
134. Yam, V. W.-W., Photofunctional organometallics—from fundamentals to design, assembly and functions. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1321-1329.
135. Yu, S. Y.; Sun, Q. F.; Lee, T. K. M.; Cheng, E. C. C.; Li, Y. Z.; Yam, V. W. W., Au₃₆ Crown: A Macrocyclization Directed by Metal–Metal Bonding Interactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4551-4554.
136. Ho, S. Y.; Tiekink, E. R. T., Refinement of the crystal structure of bis[(di-n-propyldithiocarbamato)gold(I)], C₇H₁₄AuNS₂ *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 589-590.
137. Tzeng, B.-C.; Liu, W.-H.; Liao, J.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M., Self-Assembly of Gold(I) Compounds with (Aza-15-crown-5)dithiocarbamate and 2-Mercapto-4-methyl-5-thiazoleacetic Acid. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 573-577.
138. Bailey, P. J.; Coxall, R. A.; Dick, C. M.; Fabre, S.; Henderson, L. C.; Herber, C.; Liddle, S. T.; Loroño-González, D.; Parkin, A.; Parsons, S., The First Structural Characterisation of a Group 2 Metal Alkylperoxide Complex: Comments on the Cleavage of Dioxygen by Magnesium Alkyl Complexes. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820-4828.
139. Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D. A.; Murray, H. H.; Fackler, J. P., (Tetrahydrothiophene)Gold(I) or Gold(III) Complexes. *Inorg. Synth.* **2007**, 85-91.
140. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M., SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
141. Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J., CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1487.
142. Farrugia, L., ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
143. Fenn, T. D.; Ringe, D.; Petsko, G. A., POVScript+: a program for model and data visualization using persistence of vision ray-tracing. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 944-947.

144. Brinkhoff, H. C.; Grotens, A. M., IR and NMR studies of symmetrically and unsymmetrically bonded *N,N*-dialkyldithiocarbamates. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, *90*, 252-257.
145. Bonati, F.; Ugo, R., Organotin(IV) *N,N*-disubstituted dithiocarbamates. *J. Organometal. Chem.* **1967**, *10*, 257-268.
146. Qiu, X.; Thompson, J. W.; Billinge, S. J. L., PDFgetX2: a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data. *J. Appl. Crystal.* **2004**, *37*, 678-678.

Annexe 1 : Liste de publications aux cycles supérieurs

1. Pannwitz, A.; Poirier, S.; Bélanger-Desmarais, N.; Prescimone, A.; Wenger, O. S.; Reber, C., Controlling Second Coordination Sphere Effects in Luminescent Ruthenium Complexes by Means of External Pressure. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7830-7833.
2. Bélanger-Desmarais, N.; Cooper, P. K.; Reber, C., Raman Spectroscopy and DFT Modeling of Au(I) Xanthates. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2017**, *27*, 68-75.
3. Bélanger-Desmarais, N.; Reber, C., Triphenylphosphine-(*N,N*-dimethyldithiocarbamato)-gold(I) Methanol Solvate. *Molbank* **2017**, *2017*, M937.
4. Poirier, S.; Czymbiel, L.; Bélanger-Desmarais, N.; Mathur, S.; Reber, C., Temperature and pressure variations of d-d luminescence band maxima of bis(pyridylalkenolato)palladium(II) complexes with different ligand substituents: opposite-signed trends. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6574-6581.
5. Olea-Roman, D.; Bélanger-Desmarais, N.; Flores-Alamo, M.; Bazan, C.; Thouin, F.; Reber, C.; Castillo-Blum, S. E., Spectroscopic studies of lanthanide complexes of varying nuclearity based on a compartmentalised ligand. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17175-17188.
6. Reber, C.; Sonnevile, C.; Poirier, S.; Bélanger-Desmarais, N.; Connick, W. B.; Chatterjee, S.; Franz, P.; Decurtins, S., Chapter 9 Variable-pressure luminescence and Raman spectroscopy of molecular transition metal complexes: spectroscopic effects originating from small, reversible structural variations. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Volume 45*, The Royal Society of Chemistry: **2014**; Vol. 45, 260-273.
7. Roberts, R. J.; Bélanger-Desmarais, N.; Reber, C.; Leznoff, D. B., The luminescence properties of linear vs. kinked aurophilic 1-D chains of bis(dithiocarbamato)gold(I) dimers. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3148-3150.

Annexe 2 : Contribution au «ICDD Powder Diffraction File Release 2019»

- Numéro de référence du patron de diffraction pour le composé bis[1-(pyridin-2-yl)propen-2-olato]palladium(II): O31643. Le composé a été étudié dans la référence 4 de la liste de l'annexe 1 ci-haut.