

Université de Montréal

**Luminescence de complexes plan-carrés de nickel(II),
palladium(II) et platine(II): une histoire d'interactions
intermoléculaires, de pression et de température variable**

par Stéphanie Poirier

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en chimie

Janvier 2018

© Stéphanie Poirier, 2018

Résumé

Cette thèse porte sur la luminescence de composés plan-carrés de platine(II), palladium(II) et nickel(II) en phase solide. Une compréhension globale et quantitative de divers effets peu explorés en littérature influençant les propriétés de luminescence, telles que la variation du centre métallique, de la structure ou des interactions intermoléculaires, est visée en utilisant une approche expérimentale. Dans cette optique, les complexes choisis montrent une émission issue d'une même transition électronique d-d, soit du premier triplet excité vers le singulet fondamental. L'application de modèles permet d'étudier et de comparer la structure électronique de ces systèmes. Les spectres de luminescence de plusieurs complexes avec des ligands bidentates comportant les mêmes atomes liants, pour la plupart étant de la famille des dithiocarbamates, sont mesurés et comparés. La variation de pression et de température est utilisée afin de gagner de l'information quantitative sur les effets, permettant une étude plus complète qu'une analyse spécifique à une condition choisie. La structure est mesurée par diffraction des rayons X, permettant de relier les changements énergétiques mesurés par la spectroscopie de luminescence à la variation de structure. Les divers facteurs influencent l'énergie et la forme des spectres de luminescence, ressortant sous forme de tendances quantitatives. En comparant ces tendances entre les divers systèmes étudiés et en les corrélant aux modèles théoriques, une caractérisation globale des effets étudiés est réalisée. En choisissant les complexes étudiés, l'effet de la variation du centre métallique, de la structure et des interactions de type $M \cdots H-C$ sont caractérisés.

À travers les divers exemples recensés, il est vu que la nature du métal affecte considérablement les spectres de luminescence, par exemple au niveau de l'intensité. Cependant, des comparaisons entre les métaux 3d, 4d et 5d sont rarement effectuées, vu l'intensité presque nulle des composés avec les métaux 3d. Dans cette thèse, des comparaisons détaillées sont présentées entre les métaux, révélant des caractéristiques intrinsèques qui conduisent à des comportements différents en luminescence. D'autres exemples ont montré que la nature du métal avait un effet significatif autant sur l'énergie d'émission, particulièrement pour des complexes montrant des interactions intermoléculaires de type métal-métal. Cet aspect est aussi étudié, mais pour des centres métalliques impliqués dans des interactions

intermoléculaires de type $M\cdots H-C$, amenant des informations cruciales à la compréhension des différences.

Dans la cadre de cette thèse, la variation structurale est explorée au-delà de la compression des liens métal-ligand en étudiant des complexes moléculaires au lieu de sels inorganiques. D'abord, l'effet des faibles variations structurales induites en température est présenté pour un complexe plan-carré de platine(II), montrant des variations spectroscopiques considérables. Ensuite, l'impact de la variation de l'angle L-M-L sur les spectres de luminescence est mesuré et discuté en comparant avec le modèle théorique « angular overlap model » (AOM), équivalent à la théorie du champ des ligands et particulièrement approprié pour les transitions d-d. Comme ces variations structurales sont habituellement négligées dans les études présentées en littérature, la caractérisation expérimentale de ces dernières amène un apport important au gain de connaissance dans le domaine.

Les interactions intermoléculaires de type $M\cdots H-C$ sont de plus en plus étudiées en littérature, dont pour des complexes plan-carrés avec des métaux d^8 . Ces composés étant des luminophores, une caractérisation systématique de l'effet de ces interactions sur les propriétés de luminescence a pu être réalisée pour la première fois dans cette thèse. En utilisant la spectroscopie de luminescence à pression variable, des tendances quantitatives ont été extraites, renseignant sur la force de ce type d'interaction. D'autres facteurs déterminants sont aussi identifiés, dont l'alignement et la possibilité de mouvement des atomes qui interagissent, ainsi que l'effet de deutération. L'approche expérimentale avec la spectroscopie de luminescence à pression variable permet une caractérisation sensible non seulement des changements structuraux intramoléculaires, mais aussi intermoléculaires, détectant des variations subtiles même dans des interactions faibles de type $M\cdots H-C$. Les résultats présentés sont plus directs et concluants que la même approche en spectroscopie vibrationnelle, s'avérant être une méthode prometteuse sur l'apport de données expérimentales pour ces interactions peu caractérisées.

Mots-clés : Spectroscopie de luminescence, complexes plan-carrés, configuration électronique d^8 , platine(II), palladium(II), nickel(II), variation de pression, variation de température, interactions intermoléculaires $M \cdots H-C$, effet de deutération

Abstract

This thesis focuses on the luminescence of square-planar complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) in solid-state. A comprehensive and quantitative understanding of less-explored effects of the luminescence properties, such as variation of structure, metal, and intermolecular interactions, is obtained based on experimental spectra. The emission spectra are assigned as d-d electronic transitions from the first excited triplet to the ground state singlet for all complexes studied. Application of simple theoretical models allows one to study and compare their electronic structures. Luminescence spectra are measured and compared for many complexes with bidentate ligands and the same ligand atoms, mostly in the dithiocarbamate family. Pressure and temperature variations are applied to gain further quantitative information on these effects, contrasting with current studies reported in the literature measured at only one set of conditions. Structural data is obtained by X-ray crystallography and correlated with the luminescence spectra, showing important spectroscopic effects for even subtle structural variation. These effects have a defining influence on the energy and the shape of the luminescence spectra as conditions are varied, allowing a quantitative characterization and comparison among a family of complexes. The different molecular structures and intermolecular packings allow us to characterize the effects of the metal centers, of structural variations, and of $M\cdots H-C$ intermolecular interactions.

Among examples in the literature, it is seen that the nature of the metal affects significantly the luminescence spectra, for instance in the intensity. However, detailed comparisons of a series with 3d, 4d, and 5d metals are rare, the intensity of emission of 3d metal complexes often being poor. In this thesis, detailed comparisons between similar complexes with 3d, 4d, and 5d metals are presented, revealing intrinsic characteristics responsible for differing luminescence properties. Other studies have shown that the metal affects greatly the emission energy, especially for complexes showing metal-metal intermolecular interactions. This aspect is also studied but for the metal involved in $M\cdots H-C$ interactions, bringing crucial information to the understanding of the differences.

In this work, structural variations including and beyond metal-ligand bond compression are explored for molecular complexes at variable conditions instead of the more thoroughly

studied inorganic salts. The effect of structural variations induced by temperature for the luminescence spectra is presented for a square-planar complex of platinum(II). The impact of the variation of the L-M-L angle as the structure changes with temperature or pressure is discussed, comparing the experimental results with those from the angular overlap model (AOM), equivalent to ligand-field theory and well adapted to the study of d-d transitions. Those characterizations supported by experimental evidence are new additions to structural variation considerations, as they are not usually taken into account in studies in the literature.

M··H-C interactions are increasingly reported in the literature, and are present in some square-planar complexes with a d^8 metal center. Being luminophores, the systematic comparison of the effect of these interactions on luminescence properties is performed for the first time in this thesis. By using luminescence spectroscopy at variable pressure, quantitative trends have been extracted to rationalize the relative strengths of such interactions. Other factors, such as alignment and possibility of movement of the interacting atoms, as well as the effect of deuteration, are revealed to be crucial to the characterization of the interaction. Luminescence spectroscopy at variable pressure as an experimental approach allows sensitive characterization of intramolecular and intermolecular structural changes, detecting even subtle variations in the weak M··H-C interactions. Results from this method are more direct and conclusive than those from vibrational spectroscopy at variable pressure. Thus, luminescence spectroscopy at variable pressure constitutes a promising method to gain experimental data on less-well characterized intermolecular interactions.

Keywords: Luminescence spectroscopy, square-planar complexes, d^8 electronic configuration, platinum(II), palladium(II), nickel(II), variable pressure, variable temperature, M··H-C intermolecular interactions, deuteration effect

Table des matières

| | |
|---|-------|
| Résumé..... | i |
| Abstract..... | iv |
| Table des matières..... | vi |
| Liste des tableaux..... | xi |
| Liste des figures..... | xiv |
| Liste des sigles..... | xxvii |
| Remerciements..... | xxxii |
| Introduction..... | 1 |
| 1.1 La spectroscopie de complexes inorganiques..... | 1 |
| 1.1.1 Couleur et luminescence..... | 1 |
| 1.1.2 Quelques notions théoriques de spectroscopie..... | 4 |
| 1.1.3 Transitions électroniques..... | 8 |
| 1.1.4 Modèles pour les transitions d-d..... | 13 |
| 1.2 Complexes de géométrie plan-carré..... | 18 |
| 1.2.1 Luminescence pour une configuration électronique d ⁸ | 18 |
| 1.2.2 Transitions électroniques de type d-d..... | 21 |
| 1.3 État de la littérature..... | 27 |
| 1.3.1 Effet de température sur les spectres de luminescence..... | 27 |
| 1.3.2 Effet de pression sur les spectres de luminescence..... | 32 |
| 1.3.3 Effet des interactions intermoléculaires sur les spectres de luminescence..... | 37 |
| 1.4 Objectifs..... | 40 |
| 1.5 Contenu..... | 42 |
| 2. Why do the luminescence maxima of isostructural palladium(II) and platinum(II) complexes shift in opposite directions?..... | 49 |
| 2.1 Abstract..... | 50 |
| 2.2 Introduction..... | 51 |
| 2.3 Experimental section..... | 53 |
| 2.3.1 Synthesis..... | 53 |
| 2.3.2 Synthesis of [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] and [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] compounds..... | 53 |

| | |
|--|----|
| 2.3.3 Synthesis of $K_2[Pt(SCN)_4]$ and $(NH_4)_2[Pd(SCN)_4]$ crystals | 54 |
| 2.3.4 $(NH_4)_2[Pd(SCN)_4]$ and $K_2[Pt(SCN)_4]$ films | 54 |
| 2.3.5 X-ray diffraction | 55 |
| 2.3.6 Spectroscopic measurements | 55 |
| 2.4 Results..... | 56 |
| 2.4.1 Crystal structures | 56 |
| 2.4.2 Temperature-dependent luminescence on crystals and Raman spectroscopy | 60 |
| 2.5 Discussion..... | 64 |
| 2.5.1 Theoretical model | 64 |
| 2.5.2 Temperature-dependent trends of parameter values from calculated spectra..... | 66 |
| 2.6 Conclusion | 71 |
| 3. Interpreting effects of structure variations induced by temperature and pressure on luminescence spectra of platinum(II) <i>bis</i> (dithiocarbamate) compounds | 72 |
| 3.1 Abstract..... | 73 |
| 3.2 Introduction..... | 73 |
| 3.3 Experimental section..... | 75 |
| 3.3.1 General procedures | 75 |
| 3.3.2 Synthesis of $[Pt(dopDTC)_2]$ | 75 |
| 3.3.3 X-ray crystallography | 75 |
| 3.3.4 Luminescence, Raman, and absorption spectroscopy | 76 |
| 3.4 Results..... | 76 |
| 3.4.1 Synthesis and structure of $[Pt(dopDTC)_2]$ | 76 |
| 3.4.2 Variable-temperature luminescence spectroscopy..... | 80 |
| 3.4.3 Variable-pressure luminescence spectroscopy | 82 |
| 3.5 Discussion..... | 84 |
| 3.5.1 Variable-temperature luminescence spectroscopy..... | 84 |
| 3.5.2 Structural modifications and effect on the d-d transition energy | 86 |
| 3.5.3 Effect of intermolecular interactions on pressure-dependent luminescence spectra | 89 |
| 3.6 Conclusion | 91 |

| | |
|--|-----|
| 4. Temperature and pressure variations of d–d luminescence band maxima of <i>bis</i> (pyridylalkenolato)-palladium(II) complexes with different ligand substituents: opposite-signed trends | 92 |
| 4.1 Abstract | 93 |
| 4.2 Introduction..... | 93 |
| 4.3 Experimental section..... | 96 |
| 4.3.1 Synthesis | 96 |
| 4.3.2 Spectroscopic measurements | 96 |
| 4.3.3 Computational details | 96 |
| 4.4 Results..... | 97 |
| 4.5 Discussion..... | 102 |
| 4.5.1 Assignment of luminescence transitions..... | 102 |
| 4.5.2 Interpreting opposite shifts in square-planar palladium(II) complexes | 104 |
| 4.5.3 Visualisation of intermolecular interactions from DFT calculations..... | 106 |
| 4.6 Conclusion | 110 |
| 5. Characterization of Pd ^{II} -H-C interactions in <i>bis</i> -dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog by luminescence spectroscopy at variable pressure | 111 |
| 5.1 Abstract | 112 |
| 5.2 Introduction..... | 112 |
| 5.3 Results and discussion | 114 |
| 5.4 Conclusion | 119 |
| 6. Large d-d luminescence energy variations in square-planar <i>bis</i> (dithiocarbamate) platinum(II) and palladium(II) complexes with near-identical MS ₄ motifs: a variable pressure study | 120 |
| 6.1 Abstract | 121 |
| 6.2 Introduction..... | 121 |
| 6.3 Experimental | 123 |
| 6.3.1 Synthesis | 123 |
| 6.3.2 X-ray crystallography | 124 |
| 6.3.3 Spectroscopy | 124 |
| 6.4 Results..... | 124 |
| 6.5 Discussion..... | 131 |

| | |
|--|-----|
| 6.6 Conclusion | 137 |
| 7. Variation of M ^{II} -H-C interactions in square-planar complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) probed by luminescence spectroscopy and X-ray diffraction at variable pressure | 138 |
| 7.1 Abstract..... | 139 |
| 7.2 Introduction..... | 139 |
| 7.3 Results..... | 142 |
| 7.3.1 Luminescence spectra | 142 |
| 7.3.2 Raman spectra | 146 |
| 7.3.3 Ambient condition crystal structures | 147 |
| 7.3.4 Variable pressure structure | 151 |
| 7.4 Discussion..... | 153 |
| 7.4.1 Molecular structure and luminescence energy..... | 153 |
| 7.4.2 Pressure effects on luminescence spectra | 154 |
| 7.4.3 Crystal structure at variable pressure | 156 |
| 7.5 Conclusion | 160 |
| 7.6 Experimental details..... | 161 |
| 7.6.1 Luminescence and Raman spectroscopy at variable pressure | 161 |
| 7.6.2 High-resolution X-ray diffraction | 161 |
| 7.6.3 Variable pressure X-ray diffraction | 162 |
| 8. Conclusion | 163 |
| 8.1 Conclusions globales | 163 |
| 8.1.1 Effet du centre métallique 3d, 4d ou 5d..... | 163 |
| 8.1.2 Effet de variation de structure intramoléculaire..... | 166 |
| 8.1.3 Effet des interactions intermoléculaires de type M ^{II} -H-C | 167 |
| 8.2 Apports..... | 170 |
| 8.2.1 Tendances générales | 170 |
| 8.2.3 Technique développée | 172 |
| 8.3 Perspectives..... | 173 |
| 8.3.1 Variation de métaux et changement structural..... | 173 |

| | |
|---|---------|
| 8.3.2 Effet de l'alignement et la possibilité de mouvement dans les interactions intermoléculaires..... | 175 |
| 8.3.3 Effet de deutération dans les interactions intermoléculaires..... | 176 |
| 8.3.4 Composés d'autres métaux | 177 |
| 8.3.5 Interactions intermoléculaires de seconde sphère..... | 178 |
| 9. Bibliographie..... | 180 |
| 10. Annexe | I |
| Annexe - Chapitre 2 | II |
| Annexe - Chapitre 3 | X |
| Annexe - Chapitre 4..... | XIX |
| Annexe - Chapitre 5 | XXXVIII |
| Annexe - Chapitre 6..... | XLVII |
| Annexe - Chapitre 7 | LIV |

Liste des tableaux

| | | |
|----------------------|--|-----|
| Tableau I. | Valeurs des déplacements des maxima de luminescence avec la température de composés plan-carrés de platine(II) et de palladium(II) tirés de la littérature..... | 31 |
| Tableau II. | Valeurs des déplacements d'énergie des transitions d-d en fonction de la pression pour des complexes sous forme solide de géométrie octaédrique, tétraédrique ou plan-carré. | 36 |
| Tableau III. | Shifts of temperature-dependent d-d luminescence maxima for square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes. Temperature ranges are given. | 53 |
| Tableau IV. | Crystallographic data for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. | 57 |
| Tableau V. | Crystallographic data for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | 58 |
| Tableau VI. | Comparison of unit cell parameters and volumes for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at different temperatures..... | 59 |
| Tableau VII. | Selected bond length (Å) and angles (°) at different temperature for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | 60 |
| Tableau VIII. | Crystallographic data for $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ at 100 K and 296 K..... | 79 |
| Tableau IX. | List of selected bond lengths and angles for $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ | 80 |
| Tableau X. | Comparison of the variation of selected bond lengths with decreasing temperature or increasing pressure for $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$, $[\text{CuCl}_6]^{4-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, and NiO. | 89 |
| Tableau XI. | Comparison of d-d luminescence properties for square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes..... | 95 |
| Tableau XII. | Crystallographic data for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ at 295 and 150 K..... | 126 |
| Tableau XIII. | Selected bond lengths, angles and intermolecular distances for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ and $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ | 127 |
| Tableau XIV. | Variation of the luminescence maxima with pressure, selected intermolecular distances, bond lengths and angles of square-planar dithiocarbamate complexes of platinum(II) and palladium(II)..... | 128 |
| Tableau XV. | Results of linear fits for luminescence maxima E_{max} at ambient pressure and pressure induced shift $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ for $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{M}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complexes. | 146 |
| Tableau XVI. | Selected bond lengths and angles for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and their deuterated analogs, $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at room temperature, with measured H and D positions..... | 150 |

| | |
|--|-------|
| Tableau XVII. Selected intermolecular distances for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and their deuterated analogs, $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at room temperature, with measured H and D positions. | 150 |
| Tableau XVIII. Selected bond lengths, angles and intermolecular distances for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure and room temperature. | 152 |
| Tableau XIX. Parameter values used to calculate luminescence spectra. | IX |
| Tableau XX. Shifts of pressure-dependent d-d luminescence maxima for square-planar platinum(II) complexes. Pressure ranges are given. | X |
| Tableau XXI. Experimental and theoretical results for structure and energy changes for complexes with octahedral geometry. | XI |
| Tableau XXII. Calculated optimized structure of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ in the gas-phase, singlet ground state. | XIX |
| Tableau XXIII. Calculated optimized structure of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ in acetone, singlet ground state. | XX |
| Tableau XXIV. Calculated optimized structure of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ in the gas-phase, singlet ground state. | XXI |
| Tableau XXV. Calculated optimized structure of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ in acetone, singlet ground state. | XXII |
| Tableau XXVI. DFT calculated Pd-L distances for the two $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{R})\text{O}\}_2]$ compounds ($\text{R} = \text{CH}_3$ and $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$). | XXIII |
| Tableau XXVII. Experimental and calculated Raman shifts for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$. | XXIV |
| Tableau XXVIII. Experimental and calculated Raman shifts for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$. | XXV |
| Tableau XXIX. Intermolecular distances closest to the palladium center and R groups in the crystal structure. Distances calculated from published structures at room temperature. ¹⁵¹ | XXVI |
| Tableau XXX. Variable-pressure slopes of absorption or luminescence maxima for d-d transitions as reported in the literature. Complexes in italics are used to calculate the average $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value for d^8 square-planar complexes with chelating ligands. | XL |
| Tableau XXXI. Crystallographic data for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. | XLI |

| | |
|---|-------|
| Tableau XXXII. Selected bond distances, angles, intermolecular distances and intermolecular angles for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | XLII |
| Tableau XXXIII. Comparison of ambient pressure luminescence band maxima (E_{max}) for square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes. | XLVII |
| Tableau XXXIV. Comparison of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ for the complexes. | LV |
| Tableau XXXV. Crystallographic data for $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 293 K. | LXIV |
| Tableau XXXVI. Crystallographic data for $[\text{M}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 293 K..... | LXV |
| Tableau XXXVII. Comparison of high-resolution and published structure of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and their deuterated analogs, $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at room temperature. | LXVI |
| Tableau XXXVIII. Crystallographic data for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure. | LXVII |

Liste des figures

- Figure 1.1.** Schéma de transitions impliquées dans l'absorption (1), la luminescence (2), la relaxation non-radiative (3), la diffusion de Rayleigh (4a), la diffusion Raman Stokes (4b), la diffusion Raman anti-Stokes (4c) et l'absorption infrarouge (5). 6
- Figure 1.2.** Représentation schématique du recouvrement des fonctions d'ondes lors d'une transition électronique d'absorption. Le recouvrement à l'état excité est représenté sur la figure de droite, en gris hachuré. 9
- Figure 1.3.** Représentation de la superposition des spectres calculés de luminescence et d'absorption. 10
- Figure 1.4.** Diagramme approximatif des orbitales moléculaires (OM) dans un complexe octaédrique avec des liaisons métal-ligand de type σ avec les six ligands. La flèche rouge représente une transition de type MC (1), la flèche bleue de type MLCT (2), la flèche rose de type LMCT (3) et la flèche verte de type LC (4). Les niveaux regroupés sont dégénérés et ont été empilés verticalement pour des raisons graphiques. 12
- Figure 1.5.** Schéma qualitatif des énergies relatives des orbitales d pour la géométrie octaédrique (gauche), pour une structure octaédrique avec une élongation sur l'axe z (milieu) et pour une géométrie plan-carré (droite). 14
- Figure 1.6.** Niveaux d'énergie des orbitales d calculées par AOM pour un changement de géométrie plan-carré (gauche) à octaédrique (droite) en configuration électronique d^1 . L'évolution de l'énergie des orbitales est la même selon $e_{\pi z}$ dont les valeurs correspondent à 23% de la valeur de $e_{\sigma z}$. Les valeurs utilisées pour les calculs sont tirées de la référence 26 et sont : $e_{\pi xy} = 2800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma xy} = 12400 \text{ cm}^{-1}$, $B = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 2400 \text{ cm}^{-1}$ 16
- Figure 1.7.** Schéma de la structure des complexes plan-carrés avec des ligands de type dithiocarbamate. Les substituants R et R' ont été variés, et le centre métallique M est soit le nickel(II), le palladium(II) ou le platine(II). 21
- Figure 1.8.** Niveaux énergétiques des orbitales pour une configuration électronique d^1 calculés par AOM, avec une valeur de $e_{\pi} = 0$ (gauche), $e_{\pi} = -2800$ (milieu), et $e_{\pi} = 2800$ (droite). La valeur a été choisie en fonction de la valeur pour un composé plan-carré de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, tirée de la référence 26. 22

| | |
|--|----|
| Figure 1.9. Schéma de la distribution électronique dans les états fondamental (gauche) et excité (droite)..... | 24 |
| Figure 1.10. Niveaux énergétiques calculés par AOM pour un composé plan-carré avec une configuration électronique d^8 et une valeur de $\epsilon_\pi = 2800$ | 26 |
| Figure 1.11. Représentation graphique de l'évolution de la force d'oscillateur, l'intégrale de l'intensité de la transition, en fonction de la température en utilisant une fréquence de vibration de 300 cm^{-1} | 28 |
| Figure 1.12. Spectres de luminescence calculés en variant la population thermique des niveaux vibrationnels pour représenter une basse température (rouge) et une haute température (bleu). | 29 |
| Figure 2.1. Évolution opposée des maxima de luminescence (E_{max}) à température variable pour des composés de platine(II), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ (carrés bleu pleins) et $[\text{Pt}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ (carrés bleu vides) et leur analogues de palladium(II), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ (cercles rouge pleins) et $[\text{Pd}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ (cercle rouge vides). | 49 |
| Figure 2.2. (a) Luminescence spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ crystals measured at 5, 25, 50, 75, 100, 125, and 150 K (dark to light). (b) Luminescence spectra of $[\text{Pt}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ crystals measured at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (dark to light). | 63 |
| Figure 2.3. (a) Luminescence spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ crystals measured at 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100, and 150 K (dark to light). (b) Luminescence spectra of $[\text{Pd}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ crystals measured at 80, 100, 125, 150, 175, and 200 K (dark to light). | 64 |
| Figure 2.4. Schematic view of a luminescence transition illustrating the most important parameters defining the variation of the luminescence maxima in Table III. The solid and dashed arrows show the effect of ΔQ , the offset along the normal coordinate on the luminescence maxima (E_{max}) for two different emitting states defined by the solid and dashed harmonic potential energy wells, respectively. The E_{max} for an emitting state with a higher ΔQ value (dashed arrow) occurs at lower energy than for an emitting state with a small offset ΔQ (solid arrow). The energy of the electronic origin transition (E_{00}) is identical for both emitting states shown, as illustrated by the double-headed arrow (dot-dashed line)..... | 66 |
| Figure 2.5. (a) Calculated luminescence spectra fitted to experimental bands of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ at temperatures of 5, 25, 50, 75, 100, 125, and 150 K (dark to light). The inset shows calculated (dotted line) and experimental (solid line, measured at 5 K) luminescence | |

spectra. (b) Calculated luminescence spectra fitted to experimental bands of (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄] at temperatures of 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 150, and 175 K (dark to light). The inset shows calculated (dotted line) and experimental (solid line, measured at 10 K) luminescence spectra. All spectra are set to identical maximum intensities for comparison. . . 69

Figure 2.6. (a) Variation of the luminescence maxima E_{\max} with temperature. Solid and open squares denote (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], respectively, and solid and open circles represent (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄] and [Pd{(CH₃)₂DTC}₂], respectively. (b) Variation of the offset ΔQ with temperature. Solid and open squares represent (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], respectively, solid and open circles represent (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄] and [Pd{(CH₃)₂DTC}₂], respectively, and triangles denote K₂[PdBr₄]. Dashed and solid lines show trends for platinum(II) and palladium(II) complexes, respectively. 70

Figure 3.1. Square-planar dithiocarbamate complexes of platinum(II) show luminescence band maxima with opposite shifts as temperature varies and with shifts varying by a factor of 4 as pressure varies. 72

Figure 3.2. Molecular structure of [Pt(dopDTC)₂] (top) and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] (bottom). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. 77

Figure 3.3. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of [Pt(dopDTC)₂]. Intermolecular distances between Pt and H from the pyridyl substituent and between the two metal centers are represented in green. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. 78

Figure 3.4. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. Intermolecular distance between Pt and H from the methyl substituent is represented in green. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. 78

Figure 3.5. (a) Luminescence spectra of [Pt(dopDTC)₂] crystals. Temperature-dependent spectra are shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 223 K (red to purple). (b) Luminescence spectra of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] crystals. Temperature-dependent spectra are shown at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (red to purple). The inset shows the evolution of the maxima from luminescence spectra for each temperature. Red squares are for [Pt(dopDTC)₂], and blue dots are for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. 81

Figure 3.6. (a) Luminescence spectra of [Pt(dopDTC)₂] crystals. Pressure-dependent spectra are shown at 2, 4, 12, 17, 21, 34, and 43 kbar (red to pink). (b) Luminescence spectra of

[Pt{(CH₃)₂DTC}₂] crystals. Pressure-dependent spectra are shown at 5, 6, 8, 11, 13, 19, 22, 23, 24, 25, 27, and 33 kbar (red to pink). The inset shows the evolution of the maxima from luminescence spectra for each pressure. Red squares are for [Pt(dopDTC)₂], and blue dots are for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]...... 83

Figure 3.7. Evolution of the full width at half-maximum of the temperature-dependent luminescence spectra (a) and of the pressure-dependent luminescence spectra (b) of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] (blue circles) and [Pt(dopDTC)₂] (red squares). For temperature-dependent data, [Pt(dopDTC)₂] tendency is fixed at the average value of the maxima, which is 2885 ± 36 cm⁻¹. For pressure-dependent data, [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt(dopDTC)₂] tendencies are fixed at the average values of the maxima, which are 4285 ± 42 and 2480 ± 25 cm⁻¹, respectively. 86

Figure 4.1. Opposite shift of the luminescence maxima of two d⁸-configured *bis*(pyridylalkenolato)palladium(II) complexes, [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] is observed at variable pressure. 92

Figure 4.2. Schematic structures of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂]. 95

Figure 4.3. (a) Luminescence spectra of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] at 80 K, 100 K, 125 K, and 293 K. (b) Luminescence spectra of [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] at 80 K, 100 K, 125 K, and 293 K. The 293 K spectrum was measured with higher laser intensity..... 99

Figure 4.4. (a) Luminescence spectra of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] at 3, 6, 10, 19, 24, and 27 kbar (red to purple). (b) Luminescence spectra of [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] at 6, 13, 15, 19, 20, and 21 kbar (red to blue). Intensities of band maxima are set to identical height. 100

Figure 4.5. (a) Luminescence band maxima at variable temperature. Open and solid dots represent [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] (red) and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] (blue), respectively. Slopes are -0.9 ± 0.1 cm⁻¹/K and +7.2 ± 0.7 cm⁻¹/K for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂], respectively. (b) Luminescence band maxima at variable pressure. Open and solid dots represent [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] (red) and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] (blue), respectively. Slopes are +13 ± 2 cm⁻¹/kbar and -15 ± 7 cm⁻¹/kbar for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂], respectively. 101

Figure 4.6. Calculated energy levels (DFT, PBEPBE/Lan12dz) for single molecules (gas phase) of [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] (left) and [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] (right). The HOMO level is presented at the same height in the two compounds and both energy axes cover a range of 4.1 eV..... 103

| | |
|---|-----|
| Figure 4.7. LUMO (top) and HOMO (bottom) for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ visualized with an isovalue of 0.02 atomic units. | 104 |
| Figure 4.8. Representations of the HOMO with an isovalue of 0.02 atomic units for two complexes of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (a) and for two complexes of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (b). Hydrogen atoms are omitted for clarity. The dotted line illustrates the intermolecular alignment of the Pd centered orbitals with those of a neighbouring ligand..... | 108 |
| Figure 4.9. Representations of the LUMO with an isovalue of 0.02 atomic units for two complexes of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (a) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (b). Hydrogen atoms are omitted for clarity. | 109 |
| Figure 4.10. Schematic variation of HOMO and LUMO energies with increase of pressure or decrease of temperature. | 110 |
| Figure 5.1. The variable–pressure d-d luminescence spectra of crystalline <i>bis</i> -dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog is presented, showing different shifts in three pressure ranges between 1 bar and 85 kbar due to distinct interactions. | 111 |
| Figure 5.2. Molecular structure of $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 300 K. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability. | 114 |
| Figure 5.3. Luminescence spectra of (a) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure, 7, 12, 20, 27, 29, 37, and 39 kbar, and (b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure, 5, 13, 20, 24, 40, and 45 kbar. Asterisks denote ruby peaks used for calibration. | 115 |
| Figure 5.4. Luminescence maxima of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (blue squares) and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (red squares) at variable pressure..... | 116 |
| Figure 5.5. Schematic evolution of HOMO and LUMO energies with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (CD_3), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (CH_3) and for square-planar dithiocarbamate complexes without interactions (DTC)..... | 118 |
| Figure 6.1. The variable-pressure luminescence spectra of crystals of isostructural dithiocarbamate complexes of palladium(II) and platinum(II) show an E_{max} variation of 3000 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} and a negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values for the <i>bis-N</i> -benzyl- <i>N'</i> -3-methylpyridyldithiocarbamate (bmpDTC) complexes, unprecedented in the dithiocarbamate family. | 120 |
| Figure 6.2. Crystal structure of $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability. The $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ interaction is visualized by the green dotted line. | 125 |

| | |
|--|-----|
| Figure 6.3. Variable-pressure luminescence spectra of crystals of [Pt(bmpDTC) ₂] (a) and [Pd(bmpDTC) ₂] (b). Intensities of the spectra were set to the same height to better show variations of the luminescence maxima..... | 129 |
| Figure 6.4. Variations of luminescence maxima E_{\max} with pressure for [Pt(bmpDTC) ₂] (blue), with $\Delta E_{\max}/\Delta P$ of $-8 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ from 0 to 28 kbar and $-42 \pm 6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ from 28 to 49 kbar and [Pd(bmpDTC) ₂] (red), with $\Delta E_{\max}/\Delta P$ of $-2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ | 130 |
| Figure 6.5. Comparison of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ slopes for dithiocarbamate complexes of platinum(II) (left) and palladium(II) (right). Points represent luminescence maxima of Fig. 6.3. Lines are traced from $\Delta E_{\max}/\Delta P$ and E_{\max} at ambient pressure from the literature. | 131 |
| Figure 6.6. Comparison of Pt···H-C geometries for several platinum(II) complexes: [Pt(SCN) ₂ {(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂ } ₂] (a, b), [Pt(bmpDTC) ₂](c, d) and [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (e, f). Atoms in the [Pt(SCN) ₂ {(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂ } ₂] were hidden to clearly show the interactions in b). | 135 |
| Figure 7.1. Solid-state d-d luminescence spectra of isoelectronic <i>bis</i> (dimethyldithiocarbamato) complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II), including their deuterated analogs are presented. Variable-pressure spectroscopy, high-resolution X-ray diffraction and variable-pressure X-ray diffraction reveal clear differences in molecular electronic structure and intermolecular interactions..... | 138 |
| Figure 7.2. Luminescence spectra at 80 K and ambient pressure for [Ni{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (a, green), [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (b, red) and [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (c, blue). | 142 |
| Figure 7.3. Luminescence spectra at variable pressure for [Ni{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (a), [Ni{(CD ₃) ₂ DTC} ₂] (b), [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (c), [Pd{(CD ₃) ₂ DTC} ₂] (d), [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (e) and [Pt{(CD ₃) ₂ DTC} ₂] (f). Asterisks mark the ruby R-line used for pressure calibration. | 144 |
| Figure 7.4. Variable-pressure luminescence maxima E_{\max} of [M{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (a) and [M{(CD ₃) ₂ DTC} ₂] (b) complexes with pressure. Maxima for nickel(II) complexes are presented in green (solid lines for trends), for palladium(II) complexes in red (dotted lines) and platinum(II) in blue (dashed lines)..... | 145 |
| Figure 7.5 The perspective views of high resolution structures for [Ni{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (a), [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (b) and [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] (c). Ellipsoids are shown at 50% probability. | 149 |

Figure 7.6 Three different views of three molecules of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure (left) and 10 kbar (right). Horizontal and vertical lines (red) are drawn as guide to the eye. Hydrogen atoms are omitted for clarity. 158

Figure A10.1. Schéma des complexes principaux étudiés et comparés dans cette thèse. I

Figure A10.2. (a) Temperature-dependent luminescence spectra of $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ crystals shown at 8, 30, 50, and 100 K (from dark to light). Intensity of each spectrum is presented at the same height, to show more clearly the shift of the maxima. The inset shows evolution of the maxima with temperature. (b) Calculated spectra from temperature-dependent luminescence spectra of $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ are shown at 8, 30, 50, 100 K, and 150 K (from dark to light). II

Figure A10.3. Comparison of calculated (dotted line) and experimental (plain line) luminescence spectra for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ at (a) 25 K, (b) 50 K, (c) 75 K, (d) 100 K, (e) 125 K, and (f) 150 K. III

Figure A10.4. Comparison of calculated (dotted line) and experimental (plain line) luminescence spectra for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ at (a) 20 K, (b) 30 K, (c) 40 K, (d) 50 K, (e) 70K, (f) 100 K, (g) 150 K, and (h) 175 K. IV

Figure A10.5. Comparison of calculated (dotted line) and experimental (plain line) luminescence spectra for $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ at (a) 8 K, (b) 30 K, (c) 50 K, (d) 100 K, and (e) 150 K... V

Figure A10.6. (a) Temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystals shown at 80, 100, 125, 150, 175, and 200 K (from dark to light). Intensity of each spectrum is presented at the same height, to show more clearly the shift of the maxima. The inset shows evolution of the maxima with temperature. (b) Calculated spectra from temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 293 K (from dark to light). VI

Figure A10.7. (a) Temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystals shown at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (from dark to light). Intensity of each spectrum is presented at the same height, to show more clearly the shift of the maxima. The inset shows evolution of the maxima with temperature. (b) Calculated spectra from temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (from dark to light). VII

Figure A10.8. Luminescence spectra of PVA films. (a) Spectra of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ in a film, measured at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (dark to light). (b) Spectra of

(NH₄)₂[Pd(SCN)₄] in a film, measured at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (dark to light).

..... VIII

Figure A10.9. Temperature-dependent Raman spectra of [Pt(dopDTC)₂] from 80 K (bottom) to 293 K (top). The evolution of the frequencies of non-totally symmetric stretching of Pt-S₄ with temperature is represented on the right. Broadening of the band is observed with increase of temperature as well as a shift of -0.013 cm⁻¹/K for the 345 cm⁻¹ frequency and of -0.021 cm⁻¹/K for the 359 cm⁻¹ frequency. Frequencies at 293 K are 276, 345, 357, 412, 523, 680, 775, 858, 995, 1199, 1280, 1300, 1396, 1470, 1569, 1589, and 3055 cm⁻¹..... XII

Figure A10.10. Temperature-dependent Raman spectra of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] from 80 K (bottom) to 293 K (top). The evolution of the frequency of the non-totally symmetric stretching of Pt-S₄ with temperature is represented on the right. Broadening of the band and a shift of -0.014 cm⁻¹/K is observed for the 346 cm⁻¹ frequency with increase of temperature. Frequencies at 293 K are 199, 273, 345, 429, 443, 548, 570, 873, 898, 963, 1149, 1397, 1450, 1560, 1806, 2414, and 2780 cm⁻¹..... XIII

Figure A10.11. Crystal packing of [Pt(dopDTC)₂]. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

..... XIV

Figure A10.12. Crystal packing of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

..... XIV

Figure A10.13. Lateral (left) and in-plane (right) view of the intermolecular distance between Pt and H from the methyl substituent (green) in [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]...... XV

Figure A10.14. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] in spacefill view. XV

Figure A10.15. Superposition of absorption (293 K, 5.96 × 10⁻⁶ M in chloroform) and luminescence spectra (223 K, crystal) of [Pt(dopDTC)₂]. XVI

Figure A10.16. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. Intermolecular distance between Pt and C from the ethyl substituent is represented by green dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity. XVI

Figure A10.17. Crystal packing of [Pt(EDTC)₂].¹²⁹ Hydrogen atoms are omitted for clarity.

..... XVII

Figure A10.18. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of [Pt(EDTC)₂] in spacefill view. Hydrogen atoms are omitted for clarity..... XVII

Figure A10.19. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$.¹²⁹ Intermolecular distance between Pt and C from the ethyl substituent is represented by green dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.XVIII

Figure A10.20. Temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ shown at 80, 100, 125, 175, 180, 200, and 293 K (red to blue). Band maxima are set to identical height to illustrate the shift with temperature. XXVII

Figure A10.21. Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 293 K (dark to light)..... XXVII

Figure A10.22. Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 293 K (dark to light).....XXVIII

Figure A10.23. Pressure-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ shown at 6, 13, 15, 19, and 20 kbar (dark to light).XXVIII

Figure A10.24. Comparison between the experimental Raman spectrum of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (top) and the theoretical Raman spectrum calculated with DFT in the gas-phase (bottom, PBEPBE/Lan12dz). The vertical lines represent the calculated transitions. Their full-width-at-half-maximum was set to 8 cm^{-1} to yield the blue spectrum. The spectra were normalized and offset along the y-axis for clarity. XXIX

Figure A10.25. Comparison between the experimental Raman spectrum of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (top) and the theoretical Raman spectrum calculated with DFT in the gas-phase (bottom, PBEPBE/Lan12dz). The vertical lines represent the calculated transitions. Their full-width-at-half-maximum was set at 4 cm^{-1} to yield the blue spectrum. The spectra were normalized and offset along the y-axis for clarity.XXX

Figure A10.26. LUMO (top) and HOMO (bottom) for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ visualized with an isovalue of 0.02 atomic units. XXXI

Figure A10.27. Comparison between the experimental absorption spectrum in acetone of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (red) and the theoretical absorption spectrum calculated by TD-DFT in acetone by mean of the polarizable continuum model (PCM) (blue, PBEPBE/Lan12dz). The vertical black lines represent the calculated transitions with their oscillator strength given on the right axis. Their full-width-at-half-maximum was set at 1300 cm^{-1} to yield the blue spectrum. XXXII

Figure A10.28. Comparison between the experimental absorption spectrum in acetone of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (red) and the theoretical absorption spectrum calculated by TD-DFT in acetone by mean of the polarizable continuum model (PCM) (blue, PBEPBE/Lan12dz). The vertical black lines represent the calculated transitions with their oscillator strength given on the right axis. Their full-width-at-half-maximum was set at 1300 cm^{-1} to yield the blue spectrum.

.....XXXIII

Figure A10.29. Superposition of absorption (black solid line) and luminescence spectra (red solid line) of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$XXXIV

Figure A10.30. Systematic views of intermolecular packing of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ complex (left) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (right). Shortest intermolecular distance is represented on top figure for both compounds. Atom labels are from published cif files (room temperature).

.....XXXIV

Figure A10.31. View of intermolecular packing including $\text{Pd}\cdots\text{H-C}$ interaction (red) in $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ complex.....XXXV

Figure A10.32. Spacefill views of intermolecular packing of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ complex (left) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (right).....XXXV

Figure A10.33. Experimental (top) and calculated¹⁵¹ (bottom) powder XRD patterns for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$XXXVI

Figure A10.34. Experimental (top) and calculated¹⁵¹ (bottom) powder XRD patterns for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$XXXVII

Figure A10.35. Packing and $\text{M}\cdots\text{H-C}$ interaction (red) in the crystal structure.XLIII

Figure A10.36. Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure.XLIII

Figure A10.37. Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure.XLIII

Figure A10.38. Evolution of Raman shifts with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The C-H modes are enlarged in the top figure. Dotted lines outline pressure regions where changes occur in luminescence spectroscopy.XLIV

Figure A10.39. Evolution of Raman shifts with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The C-D modes are enlarged in the top figure. Dotted lines outline pressure regions where changes occur in luminescence spectroscopy.XLV

Figure A10.40. Superposition of calculated (lower trace) and experimental (upper trace) Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$XLVI

| | |
|---|--------|
| Figure A10.41. Superposition of calculated (lower trace) and experimental (upper trace) Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. | XLVI |
| Figure A10.42. Luminescence spectra at variable pressure of crystals of $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ from 0 kbar (red) to 44 kbar (purple). Intensities were measured as shown. | XLVIII |
| Figure A10.43. FWHM at variable pressure for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ (blue) and $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ (red). FWHM at variable pressure is not shown above 30 kbar for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$, as the noise level contributes too significantly in the measure of the width. | XLVIII |
| Figure A10.44. Raman spectra at variable pressure for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$. The inset shows a zoom of the 200-500 cm^{-1} region to illustrate the shifts of peaks towards higher frequency and broadening with pressure. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell. | XLIX |
| Figure A10.45. Raman spectra at variable pressure for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$. The inset shows a zoom of the 200-500 cm^{-1} region to illustrate the shifts of peaks towards higher frequency and broadening with pressure. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell. | L |
| Figure A10.46. Raman spectra at variable temperature for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$. The inset shows a zoom of the 200-500 cm^{-1} region to illustrate the absence of variations of the peak pattern with temperature that could indicate a phase transition. | LI |
| Figure A10.47. Raman spectra at variable temperature for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$. The inset shows a zoom of the 200-500 cm^{-1} region to illustrate the absence of variations of the peak pattern with temperature that could indicate a phase transition. | LII |
| Figure A10.48. Variation of the asymmetric stretching frequency of the C-S bonds as conditions are varied in Raman spectroscopy for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ (red) and $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ (blue). | LIII |
| Figure A10.49. Luminescence spectra at variable temperature for a) $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, c) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, d) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, e) $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and f) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, presented at 80 K (red), 100 K, 125 K, 150 K, 175 K, 200 K, 223 K, and 293 K (pink). | LIV |
| Figure A10.50. Evolution of luminescence maxima with temperature for complexes with the a) CH_3 substituents and b) CD_3 substituents. Complexes with Ni(II) are presented in green, with Pd(II) are in red and Pt(II) are in blue. | LV |

Figure A10.51. Raman spectra at variable pressure for a) $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell.LVI

Figure A10.52. Raman spectra at variable pressure for a) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell. LVII

Figure A10.53. Raman spectra at variable temperature for a) $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ LVIII

Figure A10.54. Raman spectra at variable temperature for a) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$LIX

Figure A10.55. Evolution of Raman peaks with pressure for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The top figure shows a zoom in the $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region. LX

Figure A10.56. Evolution of Raman peaks with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The top figure shows a zoom in the $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region.LXI

Figure A10.57. Evolution of Raman peaks with pressure for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The top figure shows a zoom in the $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region. LXII

Figure A10.58. ORTEP representation of structure at high-resolution for $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a), $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b) and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (c). Ellipsoids are shown at 50% probability. LXIII

Figure A10.59. Diffraction pattern of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure. LXVIII

Figure A10.60. Structures of two neighbour complexes of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure. Intermolecular $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ distances are shown in green.LXIX

Figure A10.61. Comparison of the crystal packing in spacefill view for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure (left) and 10 kbar (right).LXIX

Figure A10.62. Results of AOM calculations, showing the relative energy of the d orbitals as the S-M-S angle ($^\circ$) is varied in a square-planar structure. LXX

Figure A10.63. Calculated energy levels for HOMO, LUMO and LUMO +1 orbitals shown for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (green), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (red) and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (blue). Calculated energy for deuterated species are the same as the non-deuterated one. DFT calculations were performed using Gaussian 09 package (Gaussian Inc.). Ground-state geometry optimization was performed starting from the crystal structures on a single complex in the gas-phase using the

B3LYP exchange-correlation functional. The basis sets used were LANL2DZ (Pt) / 6-31+G* (S) / 6-31G (C, H, N).LXXI

Figure A10.64. Two different views of the LUMO+1 of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ visualized with an isovalue of 0.02 atomic units.LXXI

Figure A10.65. Comparison of calculated and experimental Raman spectra for a) $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$LXXII

Figure A10.66. Comparison of calculated and experimental Raman spectra for a) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ LXXIII

Liste des sigles

| | |
|--|---|
| α, β | Angles de valence les plus grands du centre de coordination pour un complexe ML_4 |
| ΔQ | Différence de coordonnées normales entre les puits de potentiel de l'état électronique fondamental et de l'état électronique excité |
| Δ_{oct} | Différence énergétique entre HOMO et LUMO pour un complexe en géométrie octaédrique |
| Δ_{sq} | Différence énergétique entre HOMO et LUMO pour un complexe en géométrie plan-carré |
| ε | Coefficient d'absorption molaire, exprimé en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| θ | Angle L-M-L de la géométrie tétraédrique pour un complexe ML_4 |
| μ | Moment dipolaire |
| $\bar{\nu}$ | Nombre d'onde (en cm^{-1}) |
| π | Orbitale moléculaire de type π |
| π^* | Orbitale moléculaire de type π antiliante |
| σ | Orbitale moléculaire de type σ |
| σ^* | Orbitale moléculaire de type σ antiliante |
| τ_4 | Index géométrique entre la géométrie parfaite plan-carré et tétraédrique pour les complexes ML_4 |
| Ψ_v' | État vibrationnel initial |
| Ψ_v'' | État vibrationnel final |
| ω_{eff} | Fréquence moyenne des modes de vibration spécifiques |
| ${}^1A_{1g}, {}^3B_{1g}, {}^3B_{2g},$ ${}^3E_g, {}^1B_{1g}, {}^1A_{2g},$ 1E_g | Étiquettes des différents états électroniques pour le groupe de symétrie D_{4h} |
| Å | Ångström |
| A | Amplitude du champ électrique oscillant de l'onde incidente |
| AOM | Modèle de recouvrement angulaire (« <i>angular overlap model</i> ») équivalent à la théorie du champ des ligands |
| ATR | Réflexion totale atténuée (« <i>attenuated total reflection</i> ») |

| | |
|--|--|
| B | Paramètre de Racah définissant l'interaction électron-électron |
| bipy | Bipyridine |
| bmpDTC | N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate |
| c | Vitesse de la lumière ($2.99 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$) |
| C | Paramètre de Racah définissant l'interaction électron-électron |
| CCD | Dispositif à transfert de charge (« <i>charge coupled device</i> ») |
| cit | 2-oxidopropane-1,2,3-tricarboxylate |
| cm | Centimètre |
| d-d | Transition électronique entre deux orbitales d du métal |
| D _{4h} | Groupe de symétrie pour une géométrie plan-carré |
| DAC | Cellule à enclumes de diamant (« <i>diamond-anvil cell</i> ») |
| DFT | Théorie fonctionnelle de la densité (« <i>density functional theory</i> ») |
| dieten | N,N'-diethylethylenediamine |
| DMSO | Dimethylsulfoxyde |
| dopDTC | Di-(o-pyridyl)dithiocarbamate |
| dpg | Biphenylglyoximato |
| dppm | 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane |
| DRX (ou XRD) | Cristallographie par diffraction des rayons X |
| DTC | Dithiocarbamate |
| E ₀₀ | Origine électronique |
| e _π | Paramètre AOM décrivant la liaison π |
| e _σ | Paramètre AOM décrivant la liaison σ |
| e _g , t _{2g} | Étiquettes de symétrie des orbitales d pour la géométrie octaédrique |
| e _g , a _{1g} , b _{1g} , b _{2g} | Étiquettes de symétrie des orbitales d pour la géométrie plan-carré |
| E _{max} | Maximum de la bande de luminescence (unités en cm ⁻¹) |
| en | Éthylènediamine |
| f | Force d'oscillateur |
| FWHM | Largeur de la bande à mi-hauteur (« <i>full-width-at-half-maximum</i> ») |
| GuH | Cation guanidinium |
| h | Constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) |

| | |
|-----------------------------|---|
| HOMO | Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (« <i>highest occupied molecular orbital</i> ») |
| HSaloxF | 3-fluorosalicylaldoxime |
| HSaloxMeO | 3-méthoxysalicylaldoxime |
| IR | Infrarouge |
| k | Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) |
| LC | Transition électronique entre deux états du ligand (« <i>ligand centered</i> ») |
| LED | Diode électroluminescente (« <i>light-emitting diode</i> ») |
| LF | Champ des ligands (« <i>ligand-field</i> ») |
| LMCT | Transfert de charge du ligand au métal (« <i>ligand-to-metal charge transfer</i> ») |
| LUMO | Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie (« <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> ») |
| M | Molaire, ou mol/L |
| MeDTC | Diméthylthiocarbamate |
| MC | Transition électronique entre deux orbitales du métal (« <i>metal centered</i> ») |
| MLCT | Transfert de charge du métal au ligand (« <i>metal-to-ligand charge transfer</i> ») |
| MMLCT | Transfert de charge entre une orbitale mixte métal-métal et une orbitale du ligand (« <i>metal-metal-to-ligand charge transfer</i> ») |
| <i>n</i> -Bu ₄ N | Tétrabutylammonium |
| niox | 1,2-cyclohexanedionedioximato |
| nm | Nanomètre |
| nmpH | <i>N</i> -methyl-2-phenylethanaminium |
| NbzipzH ₂ | 1-phenylpiperazine-1,4-diium |
| OA | Orbitale atomique |
| O _h | Groupe de symétrie pour une géométrie octaédrique |
| OLED | Diode électroluminescente organique (« <i>organic light-emitting diode</i> ») |
| OM | Orbitale moléculaire |

| | |
|----------------|---|
| ox | Oxalate |
| P | Pression |
| PBEPBE | Fonctionnelle d'échange-corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof |
| PCM | Modèle de continuum polarisable (« <i>polarizable continuum model</i> ») |
| pH | Potentiel hydrogène |
| phen | Phénantroline |
| POP | Dihydrogène diphosphite |
| PPN | <i>bis</i> (triphenylphosphine)iminium |
| PVA | Poly(vinylalcool) |
| Py | Pyridine |
| q | Charge du ligand |
| r | Distance noyau-électron du métal |
| R | Distance métal-ligand |
| R _v | Moment de transition |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire |
| S | Spin électronique |
| T | Température |
| TD-DFT | Théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (« <i>time-dependent density functional theory</i> ») |
| thpy | 2-(2-thienyl)pyridine |
| tht | Tetrahydrothiophène |
| ttcn | 1,4,7-trithiacyclononane |
| UV-vis | Ultraviolet au visible |
| V | Volume |

« The mind is not a vessel to be filled, but a fire to be kindled. » -Plutarque

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Christian Reber pour l'opportunité d'expérience en recherche dans son groupe, ainsi que pour tout ce qu'il m'a appris au fil des travaux que j'ai pu effectuer. Son temps, sa patience, ses profondes connaissances et son humour ont été des atouts inestimables pour pouvoir mener à bien l'ensemble des projets présentés dans cette thèse.

Je tiens ensuite à remercier les divers collaborateurs avec qui j'ai eu la chance de travailler, soit Philippe Guionneau, Dominique Luneau, Daniel Leznoff, Sanjay Mathur, Mathieu Marchivie et Michel R. Probert, ainsi que leurs étudiants, soit Ryan J. Roberts, Debbie Le, Lisa Czypiel et Elodie Tailleur. Un merci spécial à Philippe Guionneau pour l'opportunité d'un stage de recherche et à Elodie pour m'avoir grandement aidée à fonctionner en France. *Also, a special thank to Mike R. Probert, his group, Nathalie Johnson and Vania Andrea Artigas Salinas, as well as Paul Waddell, for their time and their help in the measurement of high-pressure x-ray structures, and as well for introducing me to the Newcastle Christmas market.*

Un gros merci à tous les stagiaires dont leur excellent travail m'a permis de produire des publications dans cette thèse, soit Pierre Libiouille, Elodie Tailleur, Hudson Lynn et Ferial Rahmani. Merci aussi à tous mes collègues du groupe Reber qui ont su m'aider et me divertir au fil des saisons, que ce soit l'instant d'un été ou de plusieurs années : Nicolas Desmarais-Bélanger, Joe Harris, Valérie Lefebvre, Pierre-Olivier Roy, Camille Sonnevillle, Ellen Connelly, Peter Cooper, Alexandre Rodrigue-Witchel, Yan Suffren, Mourad Intissar, Anthony Lannes, Thomas Rossi et Alex Radtke. *To all the visiting students: Jérôme Tisaun, Constance Lecourt, Kasper Steen Pedersen, Sven Otto, Max Schütz, Silvia B. Medina Tato, Andrea Pannwitz, Phillippe El-Akl, Djamila Guettas, Frédéric Guégan and Daniela Olea: thanks for the interesting conversations and friendship, I was lucky to meet such nice people as you guys!*

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.

En terminant, un merci hors de ce monde pour tous ceux qui ont su m'accompagner durant le défi que constitue les études supérieures. Merci à toute mon incroyable famille, à mes amis irremplaçables et au meilleur compagnon que j'aurais pu souhaiter avoir à mes côtés.

Introduction

1.1 La spectroscopie de complexes inorganiques

1.1.1 Couleur et luminescence

Y a-t-il plus fascinant qu'un coucher de soleil, la panoplie de couleurs s'étirant dans le ciel changeant? Les couleurs ont, depuis toujours, joué un rôle significatif au sein de l'existence humaine, influençant le quotidien tantôt au niveau émotif, tantôt au niveau pratique. Mais d'où viennent les couleurs? Lorsque la lumière blanche, soit un ensemble d'ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'ondes, entre en contact avec la matière, elle interagit avec cette dernière. La matière peut alors absorber une quantité spécifique d'énergie de la lumière blanche selon sa nature, ce qui correspond à des couleurs distinctes. Les couleurs qui n'ont pas été absorbées par la matière lui donne ensuite sa coloration. Ainsi, la couleur observée est due à l'absorption de la ou des couleur(s) complémentaire(s) par la matière. À titre d'exemple, une carotte apparaît orange parce qu'elle absorbe du mauve au bleu. Or, qu'est-ce qui fait que la carotte soit orange et non pas une autre couleur? Comme l'œil humain est sensible à la variation de couleur, il nous permet d'analyser au quotidien la nature même de la matière qui nous entoure, œuvrant comme un spectromètre biologique. Cette capacité à observer des variations de couleurs ouvre aussi la porte à une foule de questionnements sur la corrélation entre la nature de la matière et ses propriétés optiques dans le spectre du visible.

Un bon nombre des couleurs croisées au quotidien sont issues de la fabrication humaine, que ce soit dans l'encre des affiches publicitaires ou dans la teinture des textiles. Ces encres et teintures sont fabriquées à partir de molécules colorées, extraites de produits naturels ou synthétisés au laboratoire.¹ Pour qu'une molécule soit colorée, et donc qu'elle absorbe des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde se trouve dans le domaine du visible, plusieurs facteurs entrent en jeu, comme la présence de certains groupements d'atomes. Pour les molécules organiques, le principal facteur est la présence de liaisons conjuguées. Plus il y a de liaisons conjuguées, plus la molécule absorbe à basse énergie, atteignant le domaine du visible dès sept liaisons conjuguées. En effet, la chaîne linéaire $C_{14}H_{16}$ avec sept liaisons conjuguées absorbe le mauve, soit de 380 à 450 nm, et apparaît jaune. La molécule de bêta-carotène, quant

à elle, contient 11 liaisons conjuguées. Elle absorbe donc à plus haute longueur d'onde que pour la molécule $C_{14}H_{16}$, soit entre 400 et 500 nm, donnant la coloration orange typiquement observée pour une carotte.

Une autre importante classe de composés colorés est les composés inorganiques.¹ Ces composés contiennent un centre métallique dont la nature et le degré d'oxydation jouent aussi un rôle dans la couleur observée. Par exemple, le sang contient un complexe inorganique avec un centre métallique de fer(II), appelé hème, qui est responsable du transport d'oxygène par l'hémoglobine. Ce complexe a une géométrie de type pyramide à base carrée, permettant à l'oxygène de venir se lier au fer et, par le fait même, de changer la géométrie en octaèdre. Ce changement de structure et l'arrivée de l'oxygène amène le fer(II) à s'oxyder en fer(III). Ce changement de degré d'oxydation provoque une variation de la longueur d'onde d'absorption du complexe, et donc d'un changement de couleur, passant d'un bleu foncé au rouge typique de la couleur du sang. Des complexes inorganiques de structure plus simple peuvent aussi être responsables d'une variation intense de couleur. Le saphir et le rubis sont tous deux cristaux d'oxyde d'aluminium contenant des impuretés d'ions métalliques dont la nature donne lieu à des colorations différentes.² Pour le saphir, les impuretés forment des complexes octaédriques d'oxyde de titane(IV) et de fer(II), donnant la couleur bleue, alors que pour le rubis, ce sont des complexes octaédriques d'oxyde de chrome(III) qui donnent la coloration rouge.

Le rubis et le saphir montrent aussi des propriétés de luminescence, comme c'est le cas de beaucoup d'autres complexes inorganiques.³ La luminescence est la capacité à émettre de la lumière suite à une irradiation lumineuse. Exposé à un rayonnement d'une longueur d'onde de l'ordre du visible, le rubis émet de la lumière rouge, à 694 nm.⁴ Dans le cas du saphir, la luminescence couvre l'intervalle de 650 à 1100 nm, et l'intensité est telle qu'il est utilisé comme source laser.⁴ La couleur de l'émission est aussi spécifique à la nature des molécules, des exemples ayant été recueillis pour l'ensemble domaine spectral du visible.⁵ Cette propriété ouvre la voie à de multiples applications, par exemple, pour des dispositifs lumineux (« *light-emitting diodes* » LED)⁶⁻⁸ requérant moins d'énergie que les traditionnelles ampoules de tungstène, ou, encore, pour capter l'énergie de la lumière blanche du soleil et la convertir en énergie utilisable.^{9, 10}

Pour ces applications, il est important de pouvoir contrôler la longueur d'onde et l'intensité de la luminescence du complexe inorganique utilisé. Ces deux caractéristiques dépendent des éléments chimiques le constituant, de la configuration électronique du métal et de sa structure.¹¹ La compréhension de l'effet de ces divers facteurs sur la luminescence est donc essentielle au développement du domaine. Présentement, la variation du « design » moléculaire, soit la variation de la nature chimique des ligands, est la stratégie la plus utilisée pour étudier les propriétés de luminescence des complexes inorganiques.^{6, 12} La plupart des études expérimentales présentent une caractérisation de molécules ayant un centre métallique identique et un squelette moléculaire similaire, mais des ligands différents, dans le but de rationaliser l'effet sur l'intensité ou la longueur d'onde d'émission. Les effets de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs sont aussi étudiés dans le but d'optimiser les propriétés de luminescence en vue d'une application spécifique.

Un autre volet de la littérature se penche sur l'effet des conditions environnantes sur les propriétés de luminescence, par exemple l'effet de pression ou de température. Ces facteurs affectent d'avantage l'environnement intermoléculaire des complexes, qui a aussi une influence définie sur la longueur d'onde d'émission et l'intensité. En effet, plusieurs études montrent des phénomènes de mécanochromisme,^{13, 14} thermochromisme,¹⁵ vapochromisme,^{16, 17} chimiochromisme,¹⁸ etc. pour des complexes inorganiques. Ces phénomènes sont observés pour des systèmes spécifiques, où le changement des propriétés de luminescence sont tantôt dues à des variations dans les types d'interactions intermoléculaires des centres métalliques, tantôt à un changement de leur nombre de coordination, ou, même encore, de leur degré d'oxydation. Or, peu de tendances générales ont été tirées de ces exemples, la littérature se concentrant davantage à expliquer les phénomènes de changement de couleur d'émission observés pour chaque système spécifique. Des applications sont aussi proposées pour des sondes ou senseurs de tout genre, par exemple de température, de pression, de solvant volatils, d'oxygène, de gaz carbonique, de cations, d'anions ou de pH.¹⁹ La présence d'analytes biologiques peut aussi influencer l'émission de certains complexes inorganiques, propriété qui est exploitée pour l'élaboration de marqueurs biologiques.^{20, 21}

Dans le but d'une approche plus globale pour comprendre l'influence des divers facteurs sur les propriétés de luminescence, des études théoriques sont aussi réalisées. Des modèles

simples ou plus complexes ont été établis en vue d'expliquer la relation entre la structure moléculaire et l'énergie d'émission.^{22, 23} Les modèles arrivent à bien interpréter les propriétés par rapport à la structure moléculaire d'un complexe seul. Or, les aspects intermoléculaires sont plus difficiles à tenir en compte réalistiquement, rendant difficile l'interprétation à conditions variables. Pour améliorer constamment ces modèles, l'apport de données expérimentales de luminescence sur des complexes simples est crucial. La spectroscopie se présente comme un outil efficace pour caractériser expérimentalement les propriétés optiques de complexes inorganiques. La combinaison de données expérimentales à des modèles théoriques simples constitue une approche efficace pour relier les changements des propriétés de luminescence observés à la structure énergétique des composés. À l'aide de cette corrélation, il est possible de tirer des tendances générales en choisissant des systèmes représentatifs. Ainsi, d'autres facteurs, tels l'effet de la nature du centre métallique, des changements structuraux et des interactions intermoléculaires peuvent être étudiés.

1.1.2 Quelques notions théoriques de spectroscopie

Principe de spectroscopie vibrationnelle et électronique

La spectroscopie est une méthode d'analyse permettant d'étudier les rayonnements électromagnétiques diffusés, absorbés ou émis par la matière. Dépendamment de l'énergie du rayonnement électromagnétique visé, différentes techniques existent. Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie électronique de luminescence est majoritairement utilisée. La spectroscopie vibrationnelle Raman est aussi présentée, mesurée surtout dans le but de confirmer l'absence de transition de phases dans les divers systèmes étudiés.

Une onde électromagnétique (ou photon) peut interagir avec la matière de diverses façons, amenant l'observation de plusieurs phénomènes. Si l'énergie du photon incident correspond à la différence d'énergie entre deux états quantiques, il peut y avoir absorption par la molécule de l'énergie du photon. Une transition électronique d'absorption se produit lorsque l'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau électronique excité. Cela est schématisé à la Figure 1.1 par la flèche grise (1). C'est sur ce principe que la spectroscopie d'absorption se base. Suite à l'absorption du photon, la molécule peut perdre l'énergie supplémentaire par deux mécanismes possibles. Le premier mécanisme est

par l'émission d'un autre photon, phénomène appelé luminescence, représenté schématiquement à la Figure 1.1 par une flèche bleue (2). C'est ce phénomène qui est principalement étudié dans le cadre de cette thèse. Un deuxième phénomène possible est par désactivation non-radiative par laquelle la molécule perd son énergie sans émettre de photon, représenté schématiquement par les flèches orange (3).

Si le photon incident a une énergie inférieure au niveau électronique excité de plus basse énergie, la molécule n'absorbera pas l'énergie, mais la diffusera de manière élastique. Ce phénomène se nomme diffusion de Rayleigh, qui est représentée schématiquement par la flèche verte (4a) à la Figure 1.1. L'énergie du photon incident est représentée par la ligne pointillée, nommée état virtuel. Une diffusion non-élastique peut aussi se produire, où la lumière diffusée est à une énergie différente qu'initialement. Ce phénomène, appelé diffusion Raman, est plus rare, se produisant avec une probabilité de 0.0001%. Si la molécule se trouve à un niveau vibrationnel de plus haute énergie suite à la diffusion non-élastique, le phénomène est appelé un décalage Stokes, présenté à la flèche 4b sur le schéma. Si la molécule se trouvait déjà dans un niveau vibrationnel de plus haute énergie et que la diffusion non-élastique la ramène à un niveau vibrationnel de plus basse énergie, il s'agit d'un décalage anti-Stokes, représenté par la flèche 4c. L'intensité de la diffusion Raman anti-Stokes est moins importante que celle de la diffusion Raman Stokes à cause de la population plus importante dans les niveaux vibrationnels de basse énergie. C'est cette dernière qui est mesurée en spectroscopie vibrationnelle dans le cadre de cette thèse. L'énergie vibrationnelle est retrouvée en soustrayant l'énergie du photon incident et l'énergie diffusée suite à une diffusion Raman.

Si un photon incident d'une énergie de l'ordre de l'infrarouge (IR), soit correspondant à l'énergie séparant le niveau vibrationnel fondamental et le niveau vibrationnel excité, interagit avec la matière, une absorption vibrationnelle s'ensuit. Ce phénomène est présenté schématiquement à la Figure 1.1 par la flèche rouge (5). Dans cette thèse, on s'intéresse aux modes de vibrations de complexes inorganiques, comprenant des liens métal-ligand de basse énergie. Comme la technique de la spectroscopie Raman requiert un détecteur d'énergie visible, il est plus facile de détecter les vibrations de basse énergie qu'avec un détecteur infrarouge utilisé en spectroscopie IR, ce dernier n'ayant pas une bonne sensibilité dans cette région. C'est

pourquoi la spectroscopie Raman est préférée comme spectroscopie vibrationnelle dans cette thèse par rapport à la spectroscopie IR.

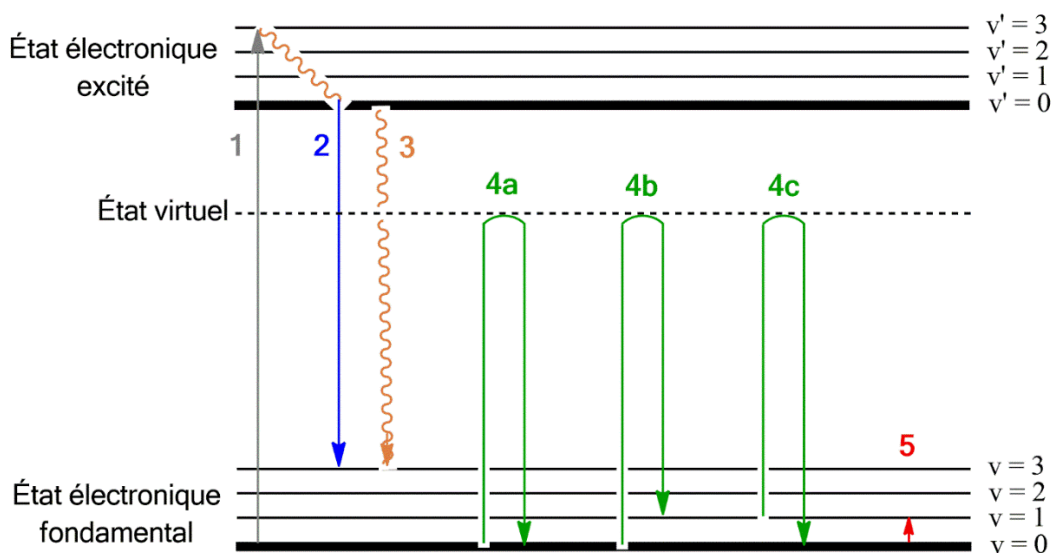


Figure 1.1. Schéma de transitions impliquées dans l’absorption (1), la luminescence (2), la relaxation non-radiative (3), la diffusion de Rayleigh (4a), la diffusion Raman Stokes (4b), la diffusion Raman anti-Stokes (4c) et l’absorption infrarouge (5).

Règles de sélection

Les règles de sélection sont dérivées des principes de mécanique quantique et permettent de déterminer l’intensité des bandes ou des pics dans les spectres expérimentaux. Si la transition est interdite selon ces règles de sélection, la théorie prédit une intensité nulle et la transition n’est pas visible dans les spectres. Comme les règles de sélection sont différentes en spectroscopie IR et en spectroscopie Raman, les modes de vibration visibles dans leurs spectres respectifs ne sont pas nécessairement les mêmes. Pour qu’un mode de vibration soit visible en spectroscopie infrarouge, le moment de transition R_v doit être non nul, selon l’équation:²⁴

$$R_v = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \Psi_v'^* x \Psi_v'' dx + \dots \quad (1)$$

où Ψ_v' est l’état vibrationnel initial et Ψ_v'' est l’état vibrationnel final, x est le déplacement de la distance internucléaire de l’équilibre, μ est le moment dipolaire électrique et e réfère à la configuration d’équilibre. Ainsi, pour que la transition soit permise, il doit y avoir un changement de moment dipolaire durant la transition. Pour un complexe de symétrie plan-carré

D_{4h} possédant 5 atomes, la formule $3N-6$, où N est le nombre d'atomes, prédit 9 modes normaux de vibration. Les modes de vibrations possibles sont étiquetés: a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} , a_{2u} , b_{2u} et 2 e_u , la dégénérescence totale donnant bien 9. La parité « g » indique que l'orbitale moléculaire impliquée ne change pas si une opération d'inversion est effectuée sur la molécule tandis que « u » indique qu'il y a un changement de signe. Selon la table des caractères de cette symétrie, la fonction associée au moment dipolaire électrique possède les caractères e_u ou a_{2u} . En calculant le produit direct pour chaque mode de vibration (Ψ_v') en utilisant le mode d'étirement totalement symétrique a_{1g} comme état initial (Ψ_v''), on voit que les modes de vibration a_{2u} et e_u ont une intensité non-nulle.

En Raman, pour qu'un mode de vibration soit visible, la polarisabilité (α) doit varier pendant la vibration, selon l'équation:²⁴

$$R_v = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e A \int \Psi_v'^* x \Psi_v'' dx + \dots \quad (2)$$

où Ψ_v' est l'état vibrationnel initial, Ψ_v'' est l'état final, x est le déplacement de la distance internucléaire de l'équilibre, e réfère à la configuration d'équilibre et A est l'amplitude du champ électrique oscillant de l'onde incidente. Selon la table des caractères de la symétrie D_{4h} , la fonction associée à la polarisabilité possède les caractères a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} ou e_g . Le produit direct montre que seulement les modes de vibration a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} ont une intensité non-nulle en spectroscopie Raman pour un complexe de géométrie D_{4h} . Comme cette géométrie possède un centre d'inversion, les modes de vibration ne sont actifs que dans une des deux techniques de spectroscopie vibrationnelle, jamais les deux à la fois. Le mode b_{2u} est invisible dans les deux spectroscopies.

Les transitions électroniques sont aussi régies par des règles de sélection qui déterminent leur intensité, dépendant principalement du moment dipolaire électrique. Deux règles sont pertinentes pour les transitions entre deux orbitales d , soit les transitions électroniques étudiées dans cette thèse. La première est la règle de Laporte, ou de parité, qui indique que seules les transitions montrant un changement de parité sont permises, soit de « g » à « u » ou de « u » à « g ». Le moment dipolaire électrique étant de parité « u », il doit y avoir des parités différentes dans l'état électronique initial et l'état électronique final pour éviter que leur recouvrement soit nul. La deuxième règle de sélection indique que le spin doit être le même à l'état fondamental

et à l'état excité ($\Delta S = 0$). La multiplicité de spin est déterminée à partir du nombre d'électrons célibataires contenus dans l'état. Un état sans électron célibataire est un singulet, donc avec une multiplicité de spin de 1, résultante de $(2S+1)$. Un état avec un électron célibataire est un triplet, avec une multiplicité de spin de 3. Une transition d'un état singulet à singulet est permis, tandis qu'une transition d'un état singulet à triplet est interdite. Ces règles de sélections déterminent l'intensité des spectres électroniques par apports aux attentes de la mécanique quantique. Dans le cadre de cette thèse, les spectres électroniques de luminescence sont au cœur des analyses, mais ce sont les facteurs influençant l'énergie maximale et la forme des spectres qui sont davantage étudiées que ceux qui influencent leur intensité.

1.1.3 Transitions électroniques

Principe de Franck-Condon

Un modèle plus complet de la transition électronique est représenté à la Figure 1.2. Les états électroniques fondamental et excité sont représentés par deux puits d'énergie potentielle. Le puits de l'état électronique excité est à plus haute énergie que le puits de l'état fondamental. Ces puits sont selon une certaine coordonnée normale (Q) associée à une vibration selon la géométrie de la molécule. On définit la différence entre le minimum des deux puits de potentiel en coordonnées normales comme ΔQ . L'énergie de la transition la plus basse est appelée E_{00} et correspond à une transition entre $v = 0$ de l'état fondamental et $v' = 0$ de l'état excité. Chaque niveau vibrationnel est associé à une fonction d'onde, comme schématisé à la Figure 1.2.

Le principe de Franck-Condon indique que, comme les électrons ont une masse négligeable comparée à celle des noyaux, une transition électronique se produit plus rapidement que le mouvement des noyaux qui en découle. Ainsi, la redistribution électronique ne provoque pas de changement dans la position nucléaire durant la transition. Il est donc possible de représenter la transition électronique comme une flèche verticale dans le schéma des puits de potentiel, comme vu à la Figure 1.2. En absorption, la fonction d'onde du niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique fondamental est donc amenée dans le puits de potentiel de l'état électronique excité situé à la même distance internucléaire que celle qu'initialement. La transition de plus grande intensité est celle qui montre le meilleur recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles de l'état fondamental et excité. Dans l'exemple de la Figure 1.2, cette

transition est entre le niveau $v = 0$ de l'état fondamental à $v' = 2$ de l'état excité, le recouvrement des fonctions d'onde étant représenté par la zone hachurée en gris dans le schéma de droite de la Figure 1.2. La transition verticale de cette fonction d'onde coupe plusieurs niveaux vibrationnels dans l'état électronique excité, qui se produisent aussi avec une certaine probabilité, ayant un recouvrement partiel. Moins le recouvrement des fonctions d'onde de l'état fondamental et excité est bon, moins la transition sera intense dans le spectre expérimental. Par exemple, à la Figure 1.2, les transitions électroniques passant $v = 0$ à $v' = 1$ et de $v = 0$ à $v' = 5$ montrent des recouvrements partiels, ce qui résulte en une intensité plus faible dans les spectres.

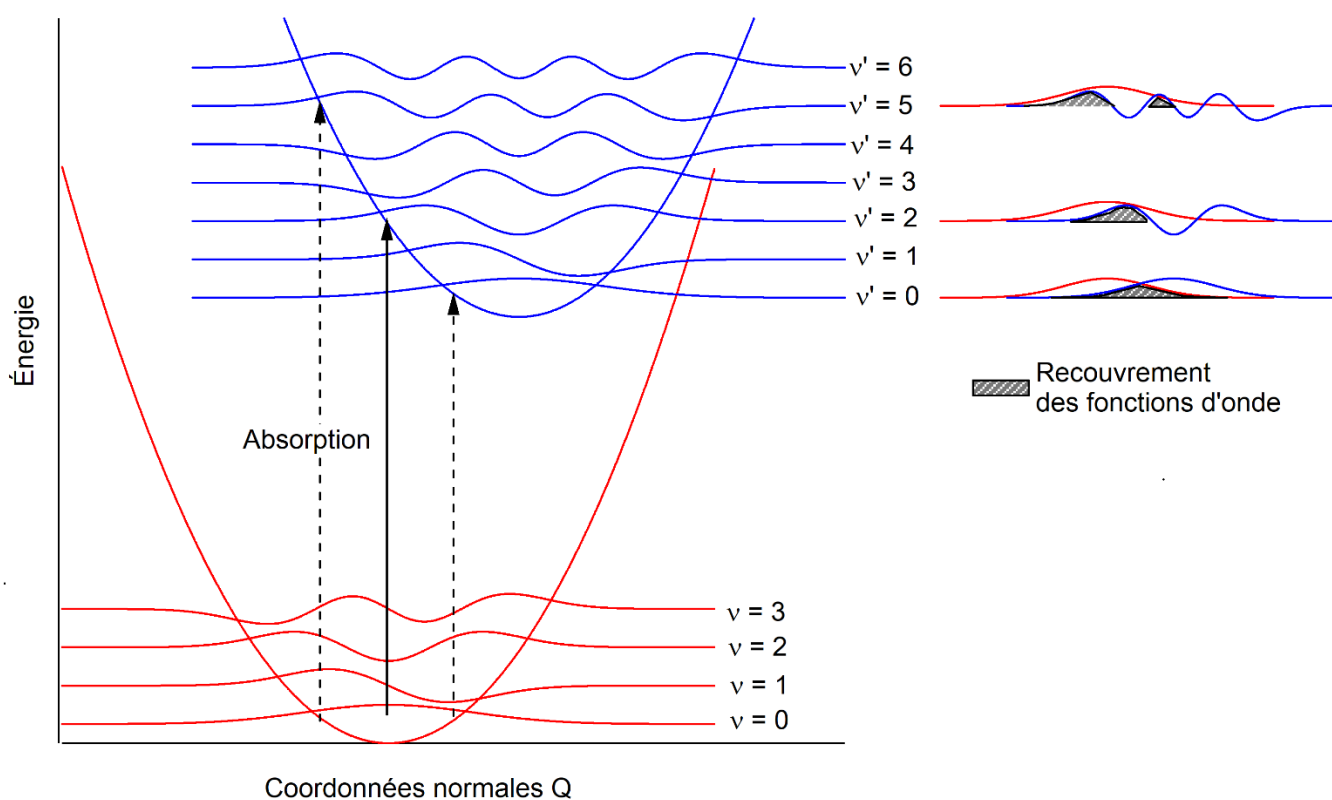


Figure 1.2. Représentation schématique du recouvrement des fonctions d'ondes lors d'une transition électronique d'absorption. Le recouvrement à l'état excité est représenté sur la figure de droite, en gris hachuré.

En luminescence, le mécanisme est le même, cette fois en commençant au niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état excité. Ainsi, les spectres d'absorption et de luminescence de la même transition électronique sont une image miroir l'un de l'autre, avec les mêmes facteurs de Franck-Condon. Les spectres résultants en fonction de l'intensité, représentés

schématiquement à la Figure 1.3, sont obtenus en considérant le facteur de fréquence. Le facteur de fréquence évolue linéairement pour l'absorption, tandis qu'il évolue au cube pour la luminescence, donnant des intensités relatives plus importantes pour les transitions de luminescence près de la transition de plus basse énergie, entre $\nu = 0$ à $\nu' = 0$, où les spectres se recouvrent. Une grande différence en coordonnées normales entre les puits de potentiel de l'état fondamental et excité (ΔQ) engendre une grande différence d'énergie entre le maximum de la bande d'absorption et celui de la bande de luminescence. Cette valeur de différence d'énergie est appelée un déplacement de Stokes.

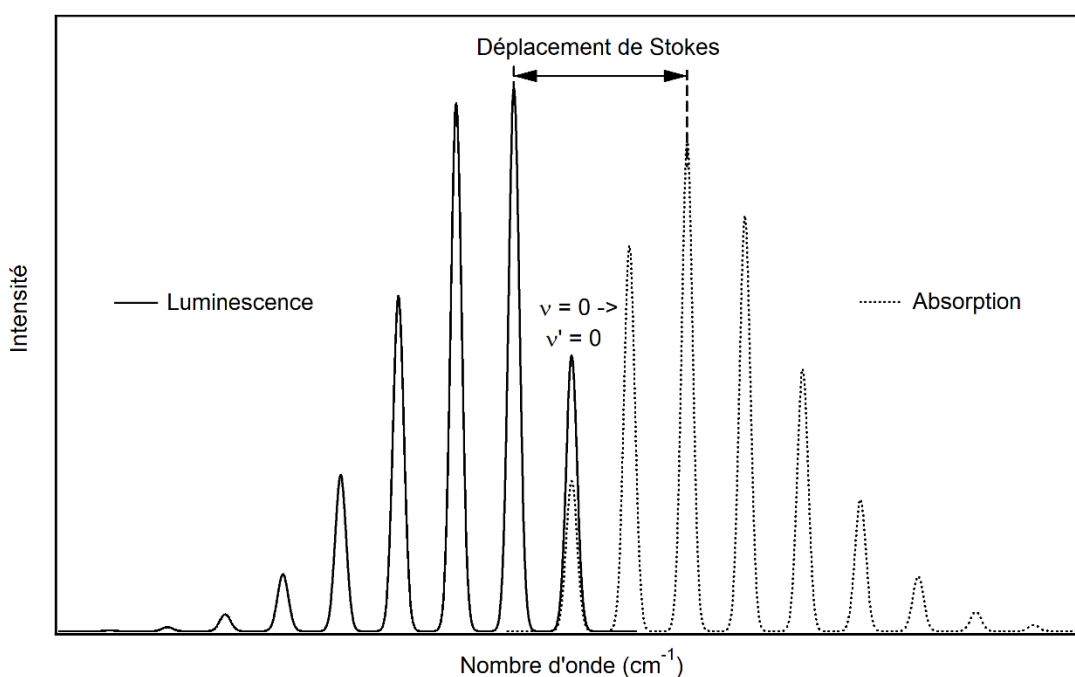


Figure 1.3. Représentation de la superposition des spectres calculés de luminescence et d'absorption.

Il est possible de mesurer expérimentalement chaque transition entre les divers niveaux vibrationnels constituant le spectre d'absorption ou de luminescence expérimental à très basse température pour certains complexes. Le patron résultant des transitions électroniques entre les différents niveaux vibrationnels est appelé progression vibronique. Un exemple est pour les composés $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ où les progressions vibroniques peuvent être clairement observées à 10 K et 5 K, respectivement.²⁵ À plus haute température, la largeur des spectres englobent les transitions individuelles, donnant une seule bande large.

Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaire est utilisée pour construire la structure électronique des molécules. Elle décrit les liaisons covalentes entre deux atomes par un recouvrement de leurs orbitales atomiques (OA), ce qui forme une paire d'orbitales moléculaires (OM), une de type liante et une de type non liante. Pour que la liaison ait lieu, il faut que les géométries des orbitales atomiques des atomes liants soit complémentaires, permettant un recouvrement orbitalaire axial (liaison de type σ) ou parallèle (liaison de type π). Chaque orbitale moléculaire possède une énergie spécifique qui reflète la stabilisation ou la déstabilisation induite par la formation des liens. En ajoutant les électrons de valence dans ces orbitales, la structure électronique est complétée.

Pour les complexes inorganiques, les électrons de valence sont généralement dans les orbitales moléculaires de caractère d. Les niveaux d'énergies formés par les orbitales moléculaires peuvent avoir un caractère provenant majoritairement du métal ou des ligands. Cela amène la possibilité de plusieurs types de transitions électroniques, selon quelles orbitales sont en jeu. Un exemple est présenté à la Figure 1.4 pour la géométrie octaédrique avec des liaisons métal-ligand de type σ uniquement. À gauche sont les orbitales atomiques (OA) du métal et à droite sont les orbitales atomiques des six ligands le long des liens métal-ligand de la structure octaédrique. Les électrons de valence du complexe formé se trouvent dans le niveau des orbitales d non-liantes (noté n-l M) et les orbitales plus basses en énergie que ces dernières sont remplies en électrons. Les principales transitions sont la transition centrée sur le métal (« *metal centered* » MC) en rouge (1) dans la Figure 1.4, la transition de transfert de charge de métal à ligand (« *metal-to-ligand charge transfer* » MLCT) en bleu (2), la transition de transfert de charge de ligand à métal (« *ligand-to-metal charge transfer* » LMCT) en rose (3) et la transition centrée sur les ligands (« *ligand centered* » LC) en vert (4). La transition MC est aussi appelée transition d-d, soit entre deux orbitales d du métal, et est celle de plus basse énergie pour cet exemple. Ce sont ces transitions qui sont davantage détaillées dans cette thèse.

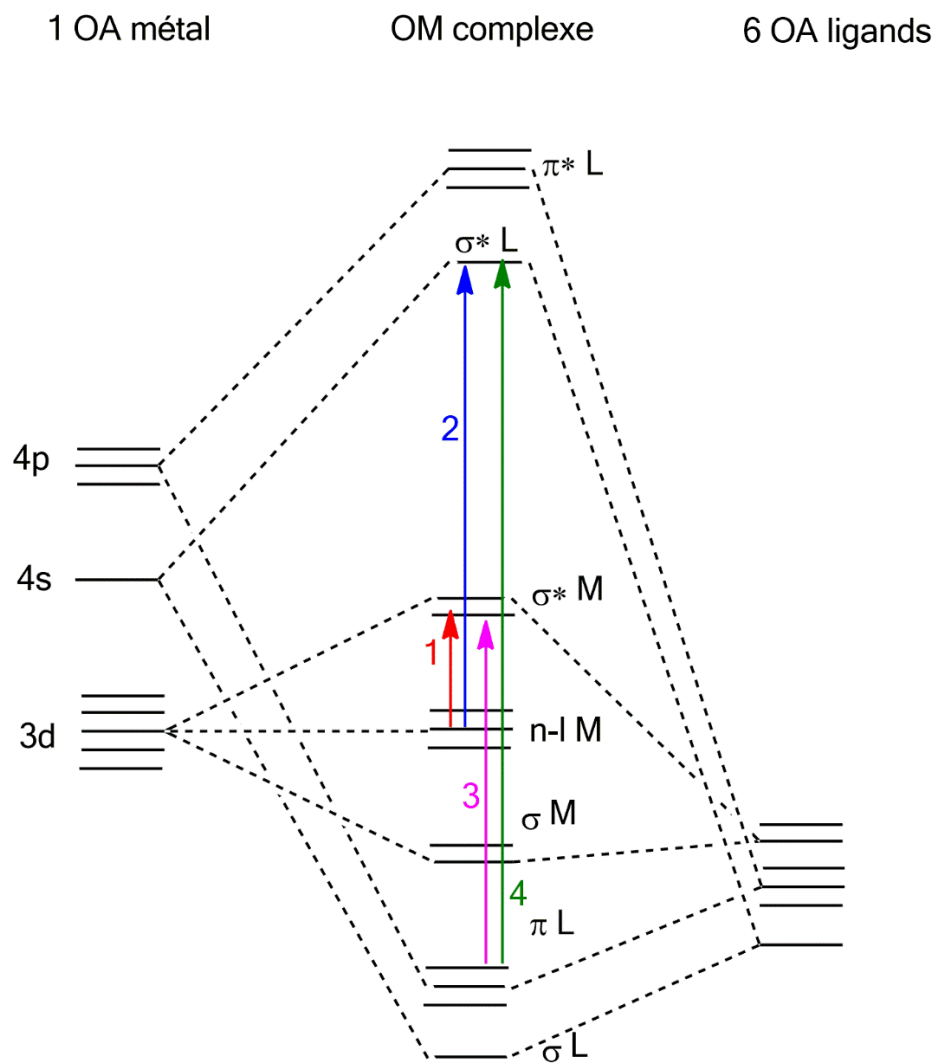


Figure 1.4. Diagramme approximatif des orbitales moléculaires (OM) dans un complexe octaédrique avec des liaisons métal-ligand de type σ avec les six ligands. La flèche rouge représente une transition de type MC (1), la flèche bleue de type MLCT (2), la flèche rose de type LMCT (3) et la flèche verte de type LC (4). Les niveaux regroupés sont dégénérés et ont été empilés verticalement pour des raisons graphiques.

1.1.4 Modèles pour les transitions d-d

Théorie du champ des ligands

Un modèle utilisé pour interpréter l'énergie des transitions électroniques de type d-d est la théorie du champ des ligands. La théorie du champ des ligands découle de la théorie du champ cristallin qui considère les ligands comme des charges ponctuelles, en interaction électrostatique avec le centre métallique. L'approche purement électrostatique ne concorde pas avec les données expérimentales ayant permis de construire la série spectrochimique, montrée plus bas, et ne tient pas compte de l'effet néphélauxétique, soit de l'augmentation de la taille des orbitales d une fois le métal lié en complexe. Dans la théorie du champ des ligands, ces effets sont tenus en compte en utilisant la covalence des liens métal-ligand, ainsi que la symétrie. La géométrie des ligands qui entourent le métal affecte l'énergie des orbitales moléculaires du complexe. Pour la géométrie octaédrique de symétrie O_h , les liens métal-ligand principaux sont issus de liaisons σ , et, donc, les orbitales d impliquées dans les liaisons σ sont affectées énergétiquement par la formation du complexe. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} forment des liaisons σ et des interactions σ^* avec les ligands, donnant une paire de niveaux énergétiques. Les niveaux impliqués dans les liaisons σ sont plus bas en énergie, tandis que les niveaux impliqués dans des interactions σ antiliantes sont plus hauts en énergie. La LUMO, soit l'orbitale moléculaire vide en électron de plus basse énergie, est constituée des deux niveaux énergétiques dégénérés constitués des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} formant des interactions σ^* (σ^*M dans la Figure 1.4). Ce niveau est étiqueté e_g . Les orbitales d_{xz} , d_{yz} , et d_{xy} , qui n'ont que des contributions hors des axes de liaison, peuvent faire des liaisons de recouvrement parallèle, donc de type π . Les trois orbitales dégénérées sont au niveau énergétique t_{2g} et constituent la HOMO du système, soit l'orbitale moléculaire occupée en électrons de plus haute énergie ($n-1 M$ dans la Figure 1.4). Si les ligands peuvent faire des liaisons π , l'énergie des orbitales moléculaires sont affectées et la HOMO a un caractère π^* . La différence énergétique entre HOMO et LUMO, ou entre t_{2g} et e_g , est appelée Δ_{oct} en géométrie octaédrique et s'écrit en unité de $10Dq$. Un schéma qualitatif est présenté à gauche de la Figure 1.5.

Pour la géométrie plan-carré, le groupe de symétrie est D_{4h} , où l'axe z est défini comme l'axe perpendiculaire au plan ML_4 . La géométrie plan-carré est qualitativement décrite comme

une géométrie octaédrique dont le lien sur l'axe z est étiré à l'infini, les orbitales ayant un caractère z étant stabilisés graduellement, comme représenté au centre de la Figure 1.5. L'orbitale d_z^2 est fortement stabilisée en géométrie plan-carré par rapport à la géométrie octaédrique, passant de σ^* à non liante et devenant le niveau a_{1g} . Les orbitales d_{xz} et d_{yz} sont aussi stabilisées du même ordre de grandeur en restant dégénérées, perdant du caractère π^* et devenant le niveau e_g . La transition de plus basse énergie dans la géométrie plan-carré présentée à la Figure 1.5 est entre la HOMO, soit le niveau b_{2g} et la LUMO, soit le niveau b_{1g} . L'écart énergétique est quelque fois étiquetée Δ_{sq} .

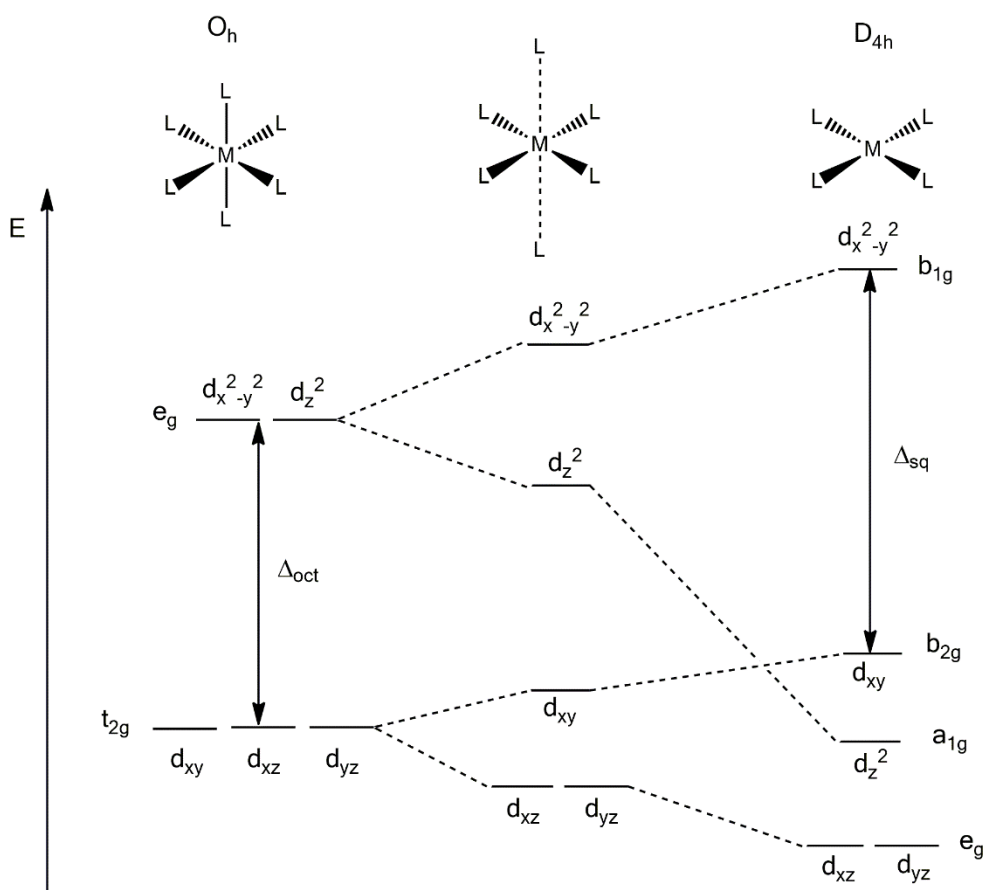


Figure 1.5. Schéma qualitatif des énergies relatives des orbitales d pour la géométrie octaédrique (gauche), pour une structure octaédrique avec une élongation sur l'axe z (milieu) et pour une géométrie plan-carré (droite).

« Angular Overlap Model » (AOM)

La théorie du champ des ligands permet de bien considérer la géométrie de la molécule étudiée. Une approche équivalente pour décrire les niveaux d'énergie est le modèle AOM (« *angular overlap model* »). Ce modèle considère les orbitales d, ainsi que la géométrie, avec l'avantage de pouvoir étudier quantitativement des structures différentes que celles des situations idéales. Un autre avantage est qu'il prend en compte les liaisons de type σ et π en paramétrisant les liaisons métal-ligand en termes d'interaction covalente de type σ et π , donnant des valeurs quantitatives. L'énergie des orbitales d est décrite par les deux paramètres e_σ et e_π , qui sont dérivés des données expérimentales. Le paramètre e_σ est toujours positif, puisque les orbitales d forment des interactions σ antiliantes avec les orbitales des ligands dans la LUMO, ce qui augmente l'énergie du niveau. La valeur de e_π peut varier de négative à positive dépendant du type de ligand : un ligand donneur π déstabilise le niveau t_{2g} donnant une valeur e_π positive, alors qu'un ligand accepteur π la stabilise, donnant une valeur e_π négative. La valeur du paramètre e_σ est plus grande que la valeur de e_π , et a un impact plus important dans la séparation énergétique des orbitales. Les valeurs sont caractéristiques à un ion métallique ou un ligand spécifique. L'énergie des niveaux électroniques est déterminée en additionnant ces termes d'interaction en tenant compte des contraintes géométriques par une matrice décrivant le recouvrement angulaire. Le niveau e_g est décrit par $3e_\sigma$ et le niveau t_{2g} par $2e_{\pi_x} + 2e_{\pi_y}$.²⁶ Avec des longueurs de liaison métal-ligand équivalente, l'écart énergétique dans un composé octaédrique est décrit par l'expression $\Delta_{oct} = 3e_\sigma - 4e_\pi$. On peut décrire quantitativement la géométrie plan-carré avec ces paramètres à partir de la géométrie octaédrique en considérant que l'axe Z a des valeurs de e_{σ_z} et de e_{π_z} nulles, obtenant ainsi les niveaux énergétiques présentés à la Figure 1.6. Le changement de géométrie affecte les orbitales d ayant une contribution sur l'axe Z. Comme la contribution de e_{σ_z} est plus importante que celle de e_{π_z} , la d_z^2 est plus fortement stabilisée lorsque ces paramètres ont une valeur de 0. La d_{xz} et d_{yz} sont aussi stabilisés, mais de manière moins prononcée comme elles dépendent du paramètre e_{π_z} .

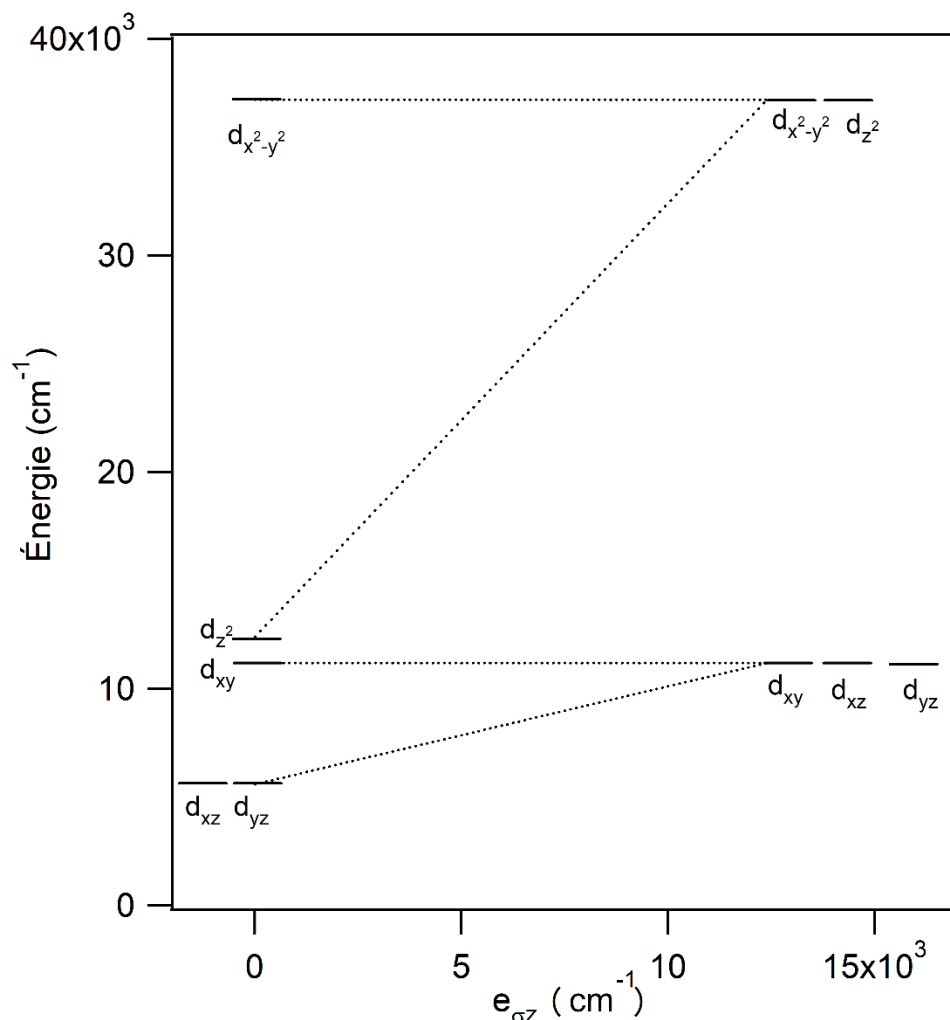


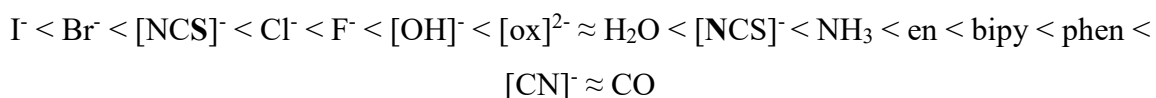
Figure 1.6. Niveaux d'énergie des orbitales d calculées par AOM pour un changement de géométrie plan-carré (gauche) à octaédrique (droite) en configuration électronique d^1 . L'évolution de l'énergie des orbitales est la même selon $e_{\pi z}$ dont les valeurs correspondent à 23% de la valeur de $e_{\sigma z}$. Les valeurs utilisées pour les calculs sont tirées de la référence 26 et sont : $e_{\pi xy} = 2800 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma xy} = 12400 \text{ cm}^{-1}$, $B = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 2400 \text{ cm}^{-1}$.

Pour la théorie du champ des ligands et l'approche AOM, le changement de géométrie entraîne une importante variation dans l'ordre énergétique des orbitales d. Ces approches permettent une vision simplifiée de l'effet des liaisons métal-ligand et des géométries sur la structure électronique, ce qui est utile en première approximation, et permettent de décrire généralement un bon nombre de systèmes. Des études plus modernes de la théorie du champ des ligands existent aussi, utilisant la DFT (« *density functional theory* ») pour obtenir les paramètres LF (« *ligand-field* »).²⁷ Cela permet d'avoir un calcul plus complet, en considérant

plus rigoureusement l'approche quantique de liaison métal-ligand, mais la méthode est plus lourde, rendant l'interprétation des résultats plus complexe. La DFT permet un calcul complet pour une structure optimisée seule, or, il est difficile d'obtenir une tendance généralisée avec cette méthode. L'utilisation de modèles plus simples, comme l'approche AOM et la théorie du champ des ligands se prête mieux à cet objectif.

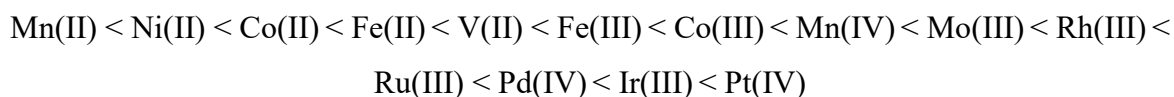
Série spectrochimique

Outre la géométrie, la nature des ligands a un effet considérable sur l'énergie de transition. Pour déterminer l'effet des ligands sur l'énergie de transition de plus basse énergie, la série spectrochimique est utilisée. Cette série a été construite à partir de complexes de géométrie octaédrique,²⁸ et est bien établie. Elle constitue un ordre déterminé empiriquement qui classe les ligands selon leur aptitude à produire un champ Δ_{oct} bas ou élevé, donnant l'ordre suivant²⁹ :



Les ligands produisant des bas champs sont à gauche de la série et de nature π donneur. Ces ligands ont plusieurs paires d'électrons disponibles pour former des liaisons π avec les orbitales du métal en plus d'une liaison σ initialement. Typiquement, ce type de liaison va déstabiliser le niveau t_{2g} comportant les orbitales moléculaires faisant des liaisons de type π^* , réduisant la différence d'énergie Δ_{oct} . Les ligands halogénures sont un exemple typique, ayant chacun trois paires d'électrons disponibles pour des liaisons. Ensuite, viennent les ligands pouvant simplement faire une liaison de type σ , nommés donneur σ . Ils ont seulement une paire d'électrons libre pour former une liaison σ avec les orbitales du métal. L'exemple classique est le NH_3 , n'ayant qu'une paire libre provenant de l'atome d'azote. Finalement, les ligands à l'extrémité droite de la série produisent des hauts champs, et sont des ligands de type accepteur π . Ces ligands ont une orbitale vide de basse énergie pouvant accepter des électrons d pour former des liaisons π . Cela stabilise les orbitales moléculaires du niveau énergétique t_{2g} , augmentant la valeur de Δ_{oct} . Pour que la série spectrochimique soit valide, une structure constante d'un composé à l'autre est impliquée, avec les mêmes longueurs de liaisons et angles L-M-L.

Une série spectrochimique beaucoup moins utilisée existe pour l'effet de la variation des métaux,³⁰ donnant l'ordre suivant :



Cette série moins bien connue est davantage pertinente dans le cadre du travail présenté, la variation de métaux étant étudiée. Généralement parlant, les métaux de la rangée 3d donnent une moins grande valeur de Δ_{oct} que les rangées 4d et 5d. Les liens métal-ligand sont plus forts avec les métaux 4d et 5d que 3d dû à leur orbitales de plus grande taille, amenant une différence d'énergie plus importante. Aussi, la valeur de Δ_{oct} augmente avec le degré d'oxydation du métal, les ions chargés gardant la longueur des liens métal-ligand courtes. La série spectrochimique s'applique aussi pour les complexes plan-carrés, comme la LUMO est constituée de l'orbitale $\sigma^* d_{x^2-y^2}$ provenant du niveau e_g de la géométrie octaédrique et que la HOMO est constitué d'une orbitale provenant du niveau t_{2g} de la géométrie octaédrique comme montré à la Figure 1.6.

1.2 Complexes de géométrie plan-carré

1.2.1 Luminescence pour une configuration électronique d^8

Les composés de géométrie plan-carré de configuration électronique d^8 sont une classe reconnue de luminophores.⁵ Ces composés montrent un bon rendement quantique de photoluminescence et leurs énergies d'émission peuvent s'étendre sur tout le spectre du visible.³¹ À travers les nombreux exemples recensés, il est possible d'établir des corrélations entre l'énergie d'émission et la structure moléculaire des composés. L'effet de la variation chimique des ligands a été étudié extensivement.⁵ D'autres effets, bien que moins explorés, ont aussi une influence sur l'énergie d'émission de composés plan-carrés moléculaires, tels que l'environnement cristallin du complexe et le choix du métal, et sont étudiés dans le cadre de cette thèse.

Comme la géométrie plan-carré offre de l'espace perpendiculaire au plan ML_4 , l'environnement a un impact plus marqué sur les propriétés de luminescence des composés

adoptant cette géométrie que pour les composés de géométrie octaédrique. L'espace perpendiculaire au plan ML_4 amène la possibilité de propriétés d'auto-assemblage pour les complexes plan-carrés.⁵ Différentes structures supramoléculaires sont observables pour des composés plan-carrés de platine(II), passant de chaînes simples à des assemblages en trois dimensions.³¹ Par exemple, un composé plan-carré de platine(II) avec des ligands de type terpyridine ne montre pas de luminescence en solution, mais devient émissif une fois auto-assemblé en gel.³²

Pour les interactions intermoléculaires spécifiques, les plus étudiées sont de type π - π ou métal-métal.³¹ Plusieurs études ont montré que des interactions entre deux métaux voisins causent une émission vers les plus basses énergies,³¹ notamment pour des complexes plan-carrés de platine(II).³³ Il existe aussi des exemples pour les composés de palladium(II), comme le composé cyclométallé [Pd(-carboxy-6-phenyl-2,2'-bipyridine)Cl] qui montre une interaction Pd...Pd et des interactions π - π entre les ligands dans sa structure cristalline.³⁴ L'émission en phase solide à température pièce à 650 nm (15400 cm^{-1}) est attribuée à soit une transition MMLCT (transfert de charge entre une orbitale mixte métal-métal et une orbitale du ligand) ou une transition $\pi\pi^*$ (entre des orbitales mixtes de ligands). Pour les composés de nickel(II) de géométrie plan-carré, quelques études rapportent des interactions de type Ni...H-C,³⁵⁻³⁷ sans toutefois comparer l'effet sur les spectres de luminescence. C'est un complexe plan-carré de nickel(II) avec une interaction intramoléculaire de type Ni...H-C qui est utilisé comme modèle expérimental en vue de comprendre si ces faibles interactions sont de nature attractives ou répulsives.³⁸ Des exemples de ces interactions ont aussi été recensés pour des composés de platine(II) et de palladium(II),³⁷ possibles grâce à la géométrie plan-carré. Les interactions M...H-C sont de plus en plus étudiées en littérature puisqu'elles sont d'intérêt pour l'activation C-H en catalyse organométallique,³⁹⁻⁴² la polymérisation des oléfines⁴³⁻⁴⁵ et les assemblages supramoléculaires.⁴⁶ La présence de ces interactions amène une distance M...H spécifique en cristallographie et un déplacement RMN spécifique⁴⁷ si elles sont intramoléculaires, mais leur effet sur la luminescence n'a presque pas été exploré.

La nature du centre métallique a aussi un effet considérable sur l'énergie de luminescence pour les composés plan-carrés. Quelques comparaisons entre complexes isostructuraux avec des métaux différents ont montré que l'énergie d'émission des composés de

platine(II) est plus élevée que pour les composés de palladium(II),^{25, 48, 49} en accord avec la série spectrochimique. Les exemples en littérature sont d'ailleurs plus fréquents pour les composés de platine(II) que de palladium(II),^{5, 10} comme l'émission de ces derniers est moins intense. Les composés de palladium(II) montrent une désactivation non-radiative causée par une transition d-d basse en énergie, qui est moins présente pour les analogues de platine(II) dû à un couplage spin-orbite plus fort pour le métal 5d.³⁴ L'étude des propriétés de luminescence des composés de palladium(II) s'est néanmoins faite de manière plus extensive depuis les quelques vingt dernières années dans le domaine des matériaux luminescents,⁵⁰ des composés montrant une bonne intensité aidée par des interactions³⁴ influençant les orbitales frontières de la transition. Pour les composés de nickel(II), aucune étude ne se trouve en littérature quant à la luminescence avec ce métal peu importe le type de transition, dû à leur intensité extrêmement faible, les rendant peu intéressants pour des applications de dispositif émetteur de lumière.

La nature des ligands, du métal et l'environnement cristallin influencent les propriétés de luminescence simultanément. L'énergie de luminescence est déterminée par l'effet dominant, ce qui peut parfois mener à des tendances contre-intuitives. C'est le cas dans l'exemple des composés $[M(L^1)_2(\mu\text{-dppm})](\text{ClO}_4)_2$ ($L^1 = 6\text{-phenyl-2,2'-bipyridine}$), montrant une émission en phase solide à 77 K.⁵¹ Le maximum de luminescence pour le composé de platine(II) se trouve à 640 nm ($15\,600\text{ cm}^{-1}$), soit à plus basse énergie que pour l'analogue de palladium(II), dont le spectre montre une double émission à 526 nm ($19\,000\text{ cm}^{-1}$) et 553 nm ($18\,000\text{ cm}^{-1}$). L'émission du composé de platine(II) est influencée par la contribution d'une interaction platine(II)⋯platine(II), ce qui n'est pas le cas du composé de palladium(II), créant l'ordre énergétique inattendu des deux composés. Contrairement aux multiples études de variation des ligands, peu de comparaison systématique ont été réalisées entre les effets de la variation des métaux ou de l'environnement cristallin et leur impact sur l'émission des complexes.

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs composés des métaux de configuration électronique d^8 de nickel(II), de palladium(II) et de platine(II) et des ligands bidentates de type dithiocarbamate sont étudiés. La structure générale de ces complexes est schématisée à la Figure 1.7. La structure de ces composés est relativement simple, permettant une application des modèles théoriques simples, dans l'optique d'une corrélation entre structure et énergie. La variation des substituants en périphérie des ligands donne accès à des empilements cristallins

diversifiés, pouvant mener à des interactions de type $M \cdots H-C$, sans toutefois changer la nature chimique des liaisons métal-ligand. L'émission de ces complexes est issue d'une transition d-d, dont l'intensité est faible comparée aux transitions de types LC ou MLCT dominants dans la littérature des complexes luminescents. Ce choix est motivé par une volonté de compréhension plus fondamentale des propriétés de luminescence, contrairement à une optimisation d'intensité en vue d'applications spécifiques. Les transitions d-d permettent une analyse orientée sur le centre métallique, plus adaptée pour une comparaison des effets de changement de métaux et de l'environnement cristallin du métal.

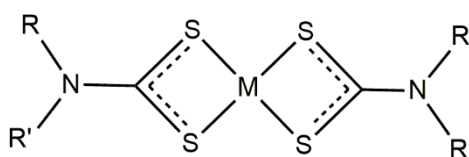


Figure 1.7. Schéma de la structure des complexes plan-carrés avec des ligands de type dithiocarbamate. Les substituants R et R' ont été variés, et le centre métallique M est soit le nickel(II), le palladium(II) ou le platine(II).

1.2.2 Transitions électroniques de type d-d

Structure électronique

Les transitions d-d sont majoritairement responsables de la coloration des complexes de métaux de transition,²⁹ particulièrement pour les composés de configuration électronique d^8 en géométrie plan-carré. Comme les liens métal-ligand sont faibles, l'énergie séparant les orbitales d est basse, soit dans le domaine du visible (400-750 nm, $13300-25000 \text{ cm}^{-1}$). La géométrie plan-carré comprenant un centre d'inversion, un changement de parité doit être observé lors d'une transition pour que cette dernière soit permise par la règle de sélection de Laporte, ce qui n'est pas le cas des transitions d-d. Ainsi, ces transitions montrent de petits coefficients d'absorption molaire (ϵ), variant de 0 à $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et une intensité de luminescence faible.²⁹

Plusieurs transitions d-d existent dans la géométrie plan-carré, les orbitales n'étant pas dégénérées en deux niveaux énergétiques, comme c'est le cas pour la géométrie octaédrique avec le niveau e_g et t_{2g} . Ainsi, trois transitions d-d sont possibles, soit des niveaux e_g , a_{1g} et b_{2g} vers b_{1g} . L'ordre énergétique des orbitales d de la géométrie plan-carré peut être calculée par l'approche AOM en fonction des deux paramètres e_σ et e_π . Les résultats obtenus sont présentés

à la Figure 1.8 en considérant des ligands σ donneur (gauche), π accepteur (milieu) et π donneur (droite) pour une configuration électronique d^1 :

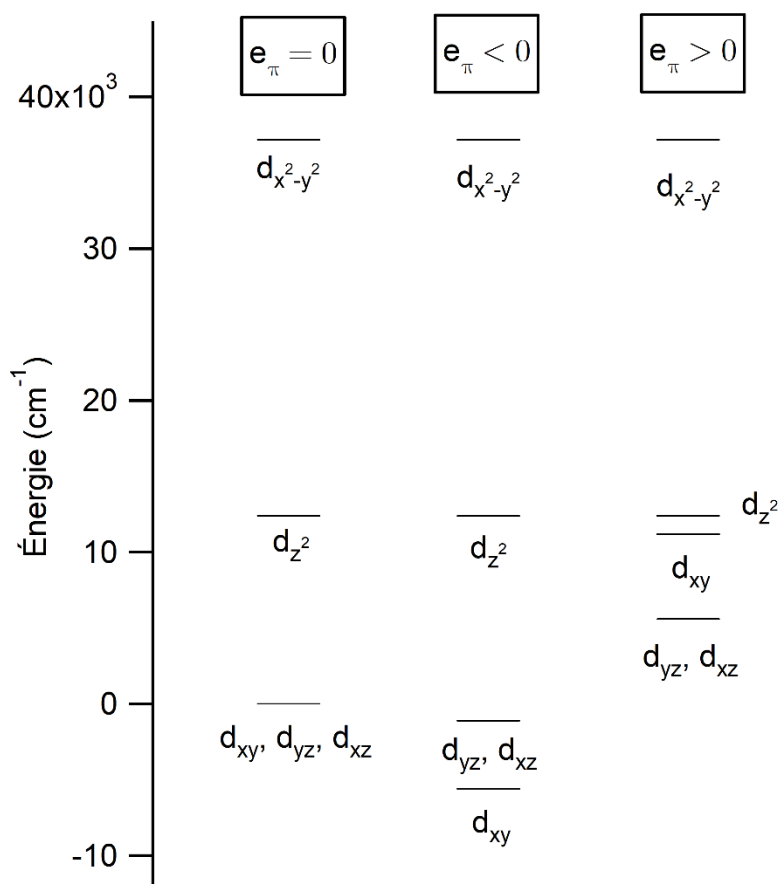


Figure 1.8. Niveaux énergétiques des orbitales pour une configuration électronique d^1 calculés par AOM, avec une valeur de $e_\pi = 0$ (gauche), $e_\pi = -2800$ (milieu), et $e_\pi = 2800$ (droite). La valeur a été choisie en fonction de la valeur pour un composé plan-carré de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, tirée de la référence 26.

Dans les trois cas, la LUMO est constituée de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Elle est de caractère σ^* , comme dans le cas d'une structure octaédrique, et équivalente à $3e_\sigma$ dans les paramètres AOM. Le calcul AOM théorique prédit que la HOMO est constituée de la d_{z^2} , qui est essentiellement non-liante comme la presque totalité de son occupation électronique se trouve sur l'axe z. Elle est décrite par le paramètre e_σ et ne varie pas avec la nature π donneur ou accepteur des ligands. Les niveaux subséquents sont décrits seulement par des paramètres e_π . Le niveau constitué de d_{xz} et d_{yz} est décrit par $2e_\pi$ et le niveau d_{xy} est décrit par $4e_\pi$. Si les ligands ne sont que donneur sigma, le facteur e_π est nul et les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} deviennent dégénérées, comme montré

dans le schéma de gauche de la Figure 1.8. Si les ligands sont accepteurs π , l'énergie des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} est stabilisée, la d_{xy} plus fortement puisqu'elle est affectée par plus de ligands, comme montré dans le schéma au centre. Si les ligands sont donneurs π , les niveaux de plus basse énergie sont déstabilisés, se rapprochant de la HOMO, comme vu à la droite de la Figure 1.8. Ainsi, dépendant de la force des ligands, la contribution π dans les liaisons métal-ligand peut varier, et l'ordre énergétique des orbitales aussi. Il est plausible de considérer que des complexes plan-carrés montrent une HOMO différente de d_{z^2} , dépendant des ligands.⁵² Un exemple d'une configuration différente est calculée par DFT pour un composé plan-carré de $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Dans ce complexe, la transition de plus basse énergie est entre le niveau de la $d_{x^2-y^2}$ et des d_{xz} et d_{yz} .⁵³ En vue du caractère π donneur du ligand SCN^- , il est plausible que ces orbitales soient de plus haute énergie que la d_{z^2} non-liante. L'énergie de l'orbitale d_{z^2} peut aussi être influencée par une contribution sur l'axe z de la molécule. Un ligand volumineux ou un environnement cristallin favorable peuvent amener de la densité électronique sur cet axe, ce qui a une influence sur son énergie.

Dans le cadre de cette thèse, la plupart des composés étudiés ont des ligands de type dithiocarbamate. Les atomes liants sont des soufres et les ligands sont de type donneur π , donnant une valeur non-nulle de e_π en calculs AOM. En se basant sur la littérature et les calculs théoriques effectués par DFT,^{52, 53} l'ordre énergétique représentatif de ces composés est montré à la Figure 1.9. Si 8 électrons d sont placés, la configuration électronique obtenue est représentée à gauche dans la Figure 1.9. L'état excité est représenté à droite de la Figure 1.9.

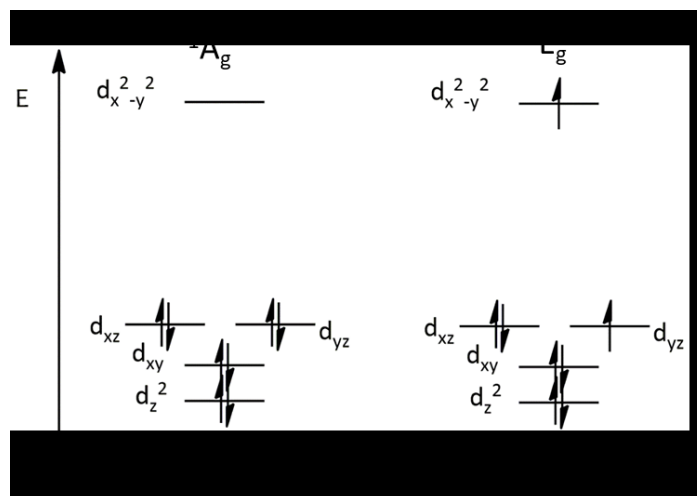


Figure 1.9. Schéma de la distribution électronique dans les états fondamental (gauche) et excité (droite).

Dans la configuration électronique fondamentale, tous les électrons sont pairés, et donc l'état est singulet. La transition électronique vers le niveau excité de plus basse énergie amène la promotion d'un électron dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. La configuration électronique résultante a deux électrons célibataires, donnant à l'état excité une multiplicité de spin de trois. La transition de plus basse énergie est donc entre le niveau fondamental 1A_g et le niveau excité 3E_g . Cela est différent de la géométrie octaédrique, qui a un triplet comme état fondamental et un singulet comme état excité.

Lors de cette transition, le spin n'est pas conservé. Combiné au fait que la règle de Laporte n'est pas non plus respectée, une intensité nulle est théoriquement attendue pour cette transition. Or, il est tout de même possible de mesurer des spectres de luminescence expérimentalement. L'intensité mesurée est due aux niveaux vibrationnels de parité u qui sont accessibles lors des transitions. Ces modes de vibration sont asymétriques, ce qui permet de détruire momentanément le centre d'inversion de la molécule, rendant permise la transition. Ce phénomène est appelé transition vibronique, où l'intensité est gagnée par les transitions issues du peuplement thermique de niveaux vibrationnels de parité u. Un autre facteur contribuant à l'intensité est le couplage spin-orbite qui permet un mélange des états de différentes multiplicités près en énergie. Le couplage est plus fort pour les métaux de la rangée 4d et 5d à cause de la plus grande taille des orbitales, ce qui fait que l'intensité de luminescence est plus forte pour les composés de platine(II) et de palladium(II) que de nickel(II).

Les transitions d-d dans les complexes plan-carrés peuvent être étudiées dans le but de corréler structure et énergie. À partir de la structure du composé, il est facile de faire des liens avec l'énergie de transition mesurée, les orbitales d se visualisant bien. La transition de plus faible énergie est rarement étudiée en absorption faute d'une faible intensité,⁵³ la luminescence restant la technique la mieux adaptée pour la mesurer. Plusieurs exemples existent pour des composés plan-carrés avec des ligands de type halogénures, mesurés sur des cristaux.^{49, 54, 55} La forme et l'énergie maximale de la transition sont affectées par des changements structuraux. En utilisant le modèle AOM, il est possible de calculer l'effet de variations structurales subtiles sur les niveaux d'énergie. Contrairement aux descriptions de géométries fixes montrées à travers la théorie du champ des ligands, il est possible d'avoir accès à des structures intermédiaires. Par exemple, l'angle L-M-L peut être varié afin de voir l'impact de cette variation structurale sur l'énergie des orbitales d. Les résultats du calcul AOM pour une configuration électronique d^8 sont présentés à la Figure 1.10. Plus d'états électroniques sont observables qu'en d^1 , comme plus de combinaisons de distribution électronique sont possibles. Les niveaux ont été étiquetés à partir de la symétrie D_{4h} , en considérant la structure électronique calculée avec $e_{\pi} = 2800$, présentée à droite de la Figure 1.8.

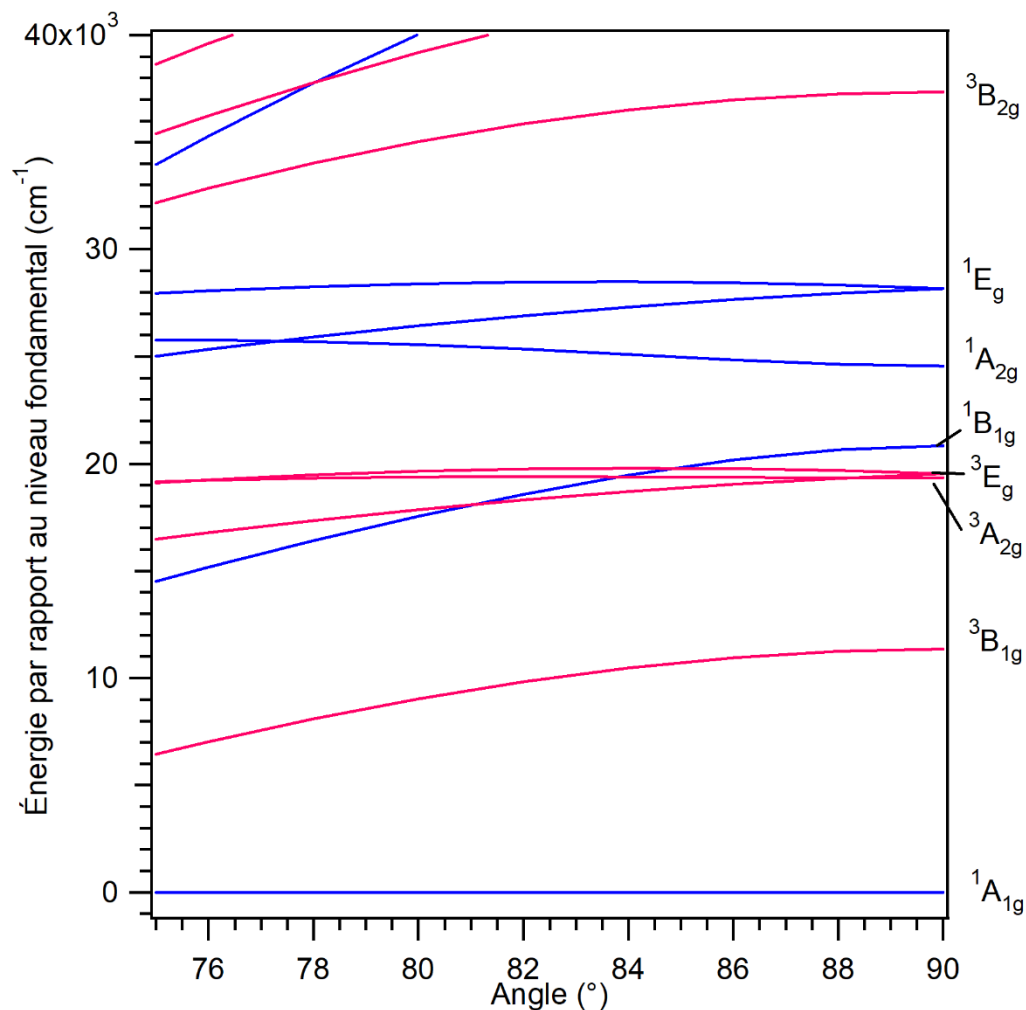


Figure 1.10. Niveaux énergétiques calculés par AOM pour un composé plan-carré avec une configuration électronique d^8 et une valeur de $e_\pi = 2800$.

Les niveaux triplets sont en rose et les singulets, en bleu. En variant l'angle de 75° à 90° , l'énergie relative de tous les niveaux est affectée. Cette figure montre qu'une diminution de l'angle L-M-L induit une diminution d'énergie de la transition de plus basse énergie. Ce résultat est intéressant, puisque peu d'études expérimentales existent pour décrire une variation d'angle continue, les études se concentrant davantage à comparer des géométries fixes. Des ligands bidentés peuvent mener la géométrie plan-carré à adopter un angle L-M-L de 75° , comme c'est le cas dans les travaux présentés. Or, l'impact de ce changement angulaire sur l'énergie d'émission n'a pas été systématiquement étudié expérimentalement en littérature, comme le montre la section 1.3.

1.3 État de la littérature

Plusieurs spectres de luminescence des composés de géométrie plan-carré et de configuration électronique d^8 sont publiés.^{5, 16} Très souvent, les études portent sur les applications de matériaux luminescents, dont l'intérêt principal des spectres est de connaître l'énergie et l'intensité d'émission. Les transitions étudiées sont alors celles de transfert de charge. Dans le cadre de cette thèse, ce sont les transitions d-d qui sont étudiées et sont présentées dans les sections suivantes. Une bonne portion de la littérature s'intéresse à ces spectres à conditions variables. Varier les conditions, par exemple la température ou la pression, permet de tirer plus d'information sur les propriétés intrinsèques de luminescence des composés qu'avec un spectre à des conditions fixes. Le but est d'imposer des variations continues sur les systèmes et observer comment ces derniers réagissent pour en tirer de l'information sur les facteurs qui influencent les propriétés de luminescence. Observer le comportement sur une gamme complète de variation permet une caractérisation expérimentale quantitative de ces effets.

1.3.1 Effet de température sur les spectres de luminescence

À température variable, la loi de distribution de Boltzmann prédit un changement de population des divers niveaux vibrationnels, selon l'équation :

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad (3)$$

où k est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), N_i est le nombre de molécule d'énergie E_i dans un échantillon de N molécules en équilibre à la température T (en K). À haute température, il y a une augmentation de la population dans les niveaux à plus haute énergie. Pour un complexe de géométrie plan-carré avec un centre d'inversion, plus de niveaux de parité u sont alors peuplés, amenant plus d'intensité pour les transitions impliquant ces niveaux. On parle alors de gain d'intensité vibronique dans les spectres.⁵⁶ La force d'oscillateur (f) est l'intégrale de l'intensité et est reliée à la température absolue par l'expression:^{57, 58}

$$f(T) = f(0) \coth\left(\frac{h(c\bar{\nu})}{2kT}\right) \quad (4)$$

Où $f(0)$ est la force d'oscillateur à 0 K, h est la constante de Planck (6.626×10^{-34} J·s), $\bar{\nu}$ est la fréquence de la transition à un niveau vibrationnel de parité u (en cm^{-1}), c est la vitesse de la lumière (2.99×10^{10} $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), k est la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) et T est la température (en K). Un exemple graphique est présenté à la Figure 1.11 pour une fréquence de vibration de 300 cm^{-1} .

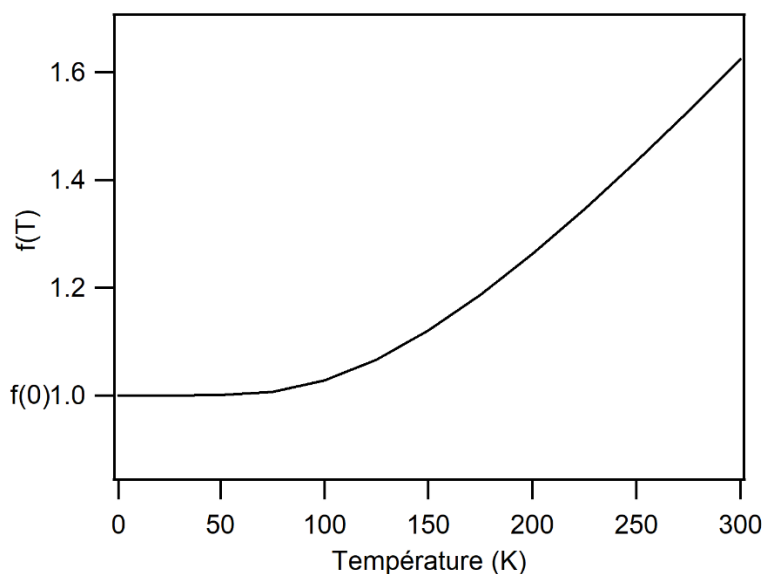


Figure 1.11. Représentation graphique de l'évolution de la force d'oscillateur, l'intégrale de l'intensité de la transition, en fonction de la température en utilisant une fréquence de vibration de 300 cm^{-1} .

De 1 à 80 K, peu de variation de l'intensité se produit,⁵⁹ comme montré à la Figure 1.11. En augmentant la température davantage, la force d'oscillateur augmente et donc l'intégrale de l'intensité des spectres augmente. Or, le gain d'intensité ne se fait pas de manière homogène dans les spectres, la forme étant affectée. Les niveaux supérieurs à $\nu = 0$ de l'état fondamental sont plus occupés à haute température, ce qui fait que les transitions impliquant ces niveaux gagnent de l'intensité. Ainsi, dans les spectres d'absorption, un élargissement vers les plus basses énergies est observé à haute température. L'étude des spectres d'absorption à température variable du composé de *bis*(diéthylthiophosphato) de nickel(II) plan-carré montre bien l'augmentation de la force d'oscillateur avec la température.⁵⁹ En émission, c'est l'effet inverse qui est observé. L'accroissement de population thermique dans les niveaux vibrationnels de l'état électronique excité supérieurs à $\nu' = 0$ amène un gain d'intensité pour des transitions de

plus grande énergie. Ainsi, pour les spectres de luminescence, il y a élargissement vers les plus hautes énergies. Un exemple de spectres calculés est présenté à la Figure 1.12, où le changement d'intensité et de forme de spectre est visible. La largeur à mi-hauteur du spectre à haute température (bleu) est plus importante que celle du spectre à basse température (rouge). L'écart entre les deux spectres est plus prononcé du côté des hautes énergies (droite) que du côté des basses énergies (gauche), montrant l'élargissement non-symétrique des spectres.

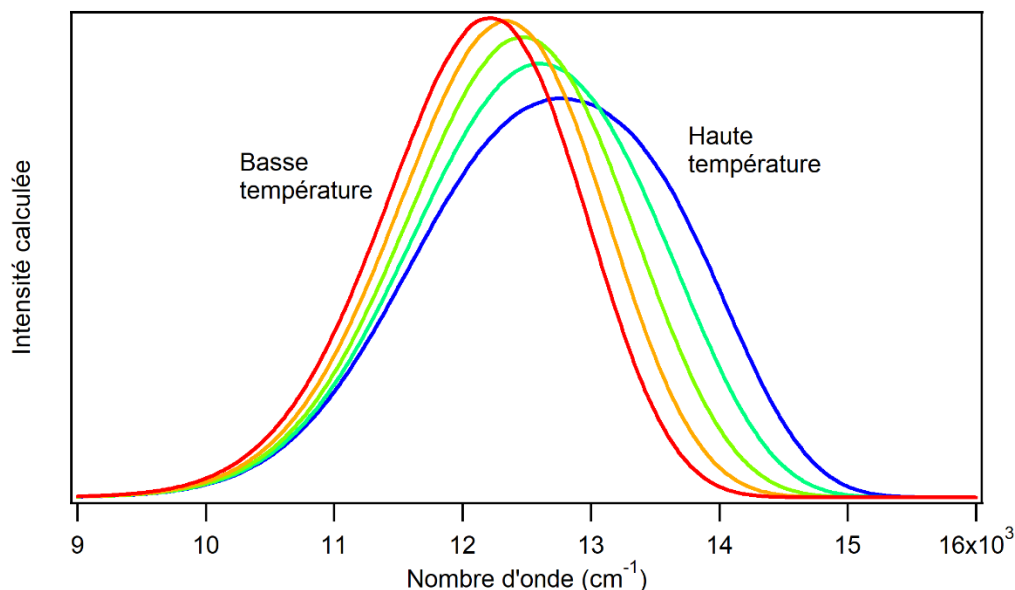


Figure 1.12. Spectres de luminescence calculés en variant la population thermique des niveaux vibrationnels pour représenter une basse température (rouge) et une haute température (bleu).

Une étude²⁵ sur les spectres de luminescence mesurés à très basse température présentant une évolution vibronique pour des complexes plan-carrés de type $[M(SCN)_4]^{2-}$ et $[M(SeCN)_4]^{2-}$ a montré que le mode majoritairement responsable de l'émission des spectres venait de l'élongation symétrique totale (A_{1g}). L'excitation d'un électron dans la LUMO, qui est une orbitale σ antiliante, provoque une élongation des liens M-L. Ainsi, la bande de luminescence de la transition d-d est large pour ces complexes plan-carrés montrant une déformation structurale entre l'état fondamental et excité. À haute température, il s'ensuit une faible intensité de luminescence et un court temps de vie, puisque l'augmentation de ΔQ entraîne plus de mécanismes de désactivation non-radiative, comme des niveaux vibrationnels de plus haute

énergie sont occupés dans l'état excité. Des variations au niveau du ΔQ de diverses vibrations sont aussi observées.²⁵

Des changements structuraux sont aussi induits à température variable. Une diminution de température entraîne un empilement cristallin plus compact. Par analogie, ces changements structuraux sont comparables à une augmentation de pression. Ce phénomène a été étudié pour un composé de $[\text{CuCl}_6]^{4-}$, où une déformation Jahn-Teller dans le système amène une élongation pour une liaison Cu-Cl dans le plan (de $+2.3 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$) et une compression des liens Cu-Cl hors plan (de $-0.8 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$) en augmentant la température. Comme ce qui avait été observé en augmentant la pression sur ce système, une diminution de température amène une diminution de la déformation Jahn-Teller, ce qui a été aussi suivi par spectroscopie d'absorption.⁶⁰ L'avantage d'utiliser la température variable pour induire un changement structural est que les structures cristallines à température variable sont considérablement plus faciles à mesurer que des structures cristallines à pression variable, permettant une corrélation entre structure et variation de l'énergie. Or, les changements structuraux sont légers, comme vu dans les valeurs d'élongation et de compression de l'exemple. Les variations structurales mesurées peuvent se trouver dans l'erreur expérimentale de la technique de diffraction des rayons X, rendant la comparaison impossible. Un autre désavantage est que les autres effets mentionnés dans cette section sont aussi présents lors des mesures, ce qui rend moins directe la corrélation entre la variation de structure et le déplacement des maxima de luminescence. Il s'avère impossible de séparer les effets structuraux des autres effets mesurés dans le déplacement des spectres de luminescence pour les composés avec un centre d'inversion, comme dans le cas des complexes plan-carrés.

Tableau I. Valeurs des déplacements des maxima de luminescence avec la température de composés plan-carrés de platine(II) et de palladium(II) tirés de la littérature.

| | Complexes | $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ (cm^{-1}/K) | Ref. |
|---------------|---|---|-------------|
| Pt(II) | $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ | +1.6 | 25 |
| | $[\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ | +2.3 | 61 |
| | $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$ | +4.5 | 48 |
| | $[\text{Pt}(\text{PDTC})_2]$ | +3.8 | 48 |
| | $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ | +2.9 | 53 |
| Pd(II) | $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ | -2.0 | 25 |
| | $(\text{K}\{18\text{-crown-6}\})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ | -2.5 | 53 |
| | $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ | -3.0 | 49 |
| | $[\text{Pd}(\text{EDTC})_2]$ | -7.1 | 48 |
| | $[\text{Pd}(\text{PDTC})_2]$ | -4.1 | 48 |

Pour les composés de platine(II) de géométrie plan-carré, plusieurs exemples montrent un déplacement des maxima vers les plus hautes énergies en augmentant la température, comme vu au Tableau I. Pour les composés plan-carrés de palladium(II), le déplacement des maxima de luminescence est plutôt vers les basses énergies. Ce constat avait été fait,⁴⁸ mais aucune justification n'avait été fournie pour expliquer le phénomène. Dans les complexes présentés au Tableau I, plusieurs sont isostructuraux, ne montrant qu'une variation au niveau du métal. Compte-tenu des ressemblances entre le palladium(II) et le platine(II), notamment au niveau de leur configuration électronique et de leur rayon ionique de 0.60 Å et de 0.64 Å,⁶² respectivement, il est surprenant de constater que les déplacements de leur énergie maximale de luminescence évolue dans des directions opposées.

1.3.2 Effet de pression sur les spectres de luminescence

L'effet de pression sur les spectres de luminescence est un sujet central dans cette thèse, ainsi cette section est davantage détaillée que celle pour l'effet de température. L'effet de la pression sur l'énergie du champ cristallin a été étudié théoriquement et expérimentalement en détail, un exemple classique étant pour des oxydes cristallins.^{63, 64} En mesurant les spectres d'absorption de ces composés et les paramètres de maille cristalline à pression variable, il est possible de relier quantitativement l'énergie du champ cristallin (Δ_{oct} , soit la transition étiquetée 1 dans la Figure 1.4) et la distance métal-ligand (R). L'équation⁶⁵ qui décrit cette relation pour les composés octaédriques est semi-quantitative et montre qu'en diminuant la distance métal-ligand, donc la longueur de liaison, l'énergie de la transition augmente :

$$(E_1 - E_2) = \frac{5}{3} q \frac{r^4}{R^5} \quad (5)$$

où $E_1 - E_2$ est l'énergie de la transition la plus basse en énergie (soit la transition étiquetée 1 dans la Figure 1.4), q est la charge du ligand, r est la distance noyau-électron du métal et R est la distance métal-ligand. Comme q et r ne changent pas de manière significative⁶⁶ en fonction de la pression, l'énergie de la transition varie en fonction de $1/R^5$, amenant une importante variation d'énergie pour un petit changement structural. Généralement, l'augmentation de pression diminue la longueur des liens métal-ligand. Ainsi, l'énergie de la transition augmente avec la pression, donnant des valeurs positives de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$. Comme la LUMO est σ antiliante, une compression des liens déstabilise davantage cette orbitale que la HOMO, de type non-liante ou π^* dépendant des ligands. Une compression des liens métal-ligand entraîne donc une augmentation de la différence énergétique entre les niveaux e_g et t_{2g} . Typiquement, cette variation structurale n'induit pas d'élargissement dans les spectres de luminescence ou d'absorption, ces derniers gardant une largeur à mi-hauteur constante. Les exemples expérimentaux tirés de la littérature montrent que la valeur de cette variation change légèrement en fonction du complexe étudié, pouvant se rendre jusqu'à $1/R^6$. Beaucoup de travaux se sont concentrés à affiner cette relation et assigner la bonne valeur d'exposant à ce facteur. Cela ne fait pas partie des buts de cette thèse, qui est davantage axée sur les effets des divers changements structuraux, par exemple la déformation de l'angle L-M-L, et des interactions intermoléculaires à pression variable.

Un exemple extensivement caractérisé est le NiO, un sel métallique avec le même empilement cristallin que NaCl, donnant un complexe octaédrique avec un centre métallique de nickel(II) et six atomes d'oxygène comme ligands, le $[\text{NiO}_6]^{10-}$. Les valeurs de dimension de maille cristalline mesurée à pression variable⁶³ peuvent être reliées au changement de longueur de liaison du lien Ni-O, en tenant compte du nombre Z d'atomes par maille. Ainsi, il est possible de corréler le changement de longueur de liaison induit par la pression à la variation de l'énergie de transition induite par la pression,⁶⁷ donnant une valeur de $-3200 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$. Ce type d'étude a aussi été réalisé plus récemment avec des calculs théoriques de type *ab initio*,⁶⁸⁻⁷⁰ pour des modèles octaédriques de métaux dopés dans des matrices cristallines. Les valeurs obtenues pour des systèmes octaédriques similaires se trouvent dans le même ordre de grandeur, soit $-6666 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$, $-2778 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$, $-3333 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$, $-5000 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$, $-4500 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$ et $-4122 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$ pour les complexes $[\text{CrF}_6]^{3+}$, $[\text{CrI}_6]^{3+}$, $[\text{CrBr}_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_6]^{3+}$ et $[\text{VCl}_6]^{3+}$.⁶⁸⁻⁷⁰ Ces corrélations sont bien établies pour des systèmes où la pression agit directement sur la longueur de liaison. Pour les composés moléculaires, les structures à pression variable sont rares en littérature dû aux divers défis expérimentaux que leur mesure présente.⁷¹ Un exemple est pour deux composés plan-carrés de nickel, soit le *bis*(3-fluoro-salicylaldoximato)nickel(II) et le *bis*(3-méthoxysalicylaldoximato)nickel(II), dont les structures cristallines, ainsi que les spectres d'absorption, ont été mesurées à pression ambiante et à 60 kbar.⁷² Une corrélation entre la compression des liens Ni-N et Ni-O et l'évolution de la bande d'absorption à plus basse énergie donne une valeur très approximative de $-38\ 000 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$, soit dix fois plus élevée que dans l'oxyde du nickel ou les calculs théoriques. Cette différence considérable montre le besoin de plus de données expérimentales sur les composés moléculaires, afin de pouvoir affiner les modèles au-delà des sels inorganiques. Pour les composés moléculaires, les distances intermoléculaires sont beaucoup plus considérables que pour ces derniers. Cela est observable avec la compression de la maille cristalline à 70 kbar, ce qui donne une diminution de 20% pour le *bis*(3-méthoxysalicylaldoximato)nickel(II), alors que ce n'est que 2.9% pour l'oxyde du nickel. La structure cristalline du NiO étant beaucoup plus compacte, elle ne permet pas une compression de la maille cristalline aussi importante que pour le composé moléculaire. Cette diminution importante du volume pour les complexes moléculaires peut entraîner plusieurs autres variations structurales à considérer que seulement la compression des liens métal-ligand.⁷³ L'effet de ces déformations sur l'énergie de transition de plus basse énergie n'est pas

caractérisé. De plus, l'environnement cristallin pouvant différer d'un composé à l'autre, l'effet de pression est moins prévisible que pour les sels inorganiques. L'application de pression sur les composés moléculaires induit une grande variation d'énergie des spectres de luminescence pour un petit changement de longueur de liaison. Cette faible variation de R peut d'ailleurs se trouver à l'intérieur de l'incertitude des mesures en DRX à pression variable, ce qui rend difficile la corrélation expérimentale entre l'énergie et la compression des liens métal-ligand. Or, la variation de l'énergie tend dans la même direction que pour l'oxyde du nickel, à savoir une augmentation de l'énergie quand la longueur de liaison diminue, la même logique s'appliquant pour les orbitales moléculaires frontières.

Pour des composés moléculaires montrant une transition d-d, quelques d'études de luminescence ou d'absorption à pression variable existent, sans la comparaison avec des structures à pression variable. Les valeurs des déplacements des maxima des 27 composés recensés en littérature sont présentées au Tableau II. L'évolution de l'énergie en fonction de la pression est linéaire pour tous les composés à basse pression. À haute pression, une perte drastique d'intensité est souvent observée, causée par des défauts induits dans la structure cristalline permettant plus de mécanismes de désactivation non-radiative par transfert d'énergie. Généralement parlant, les valeurs montrent des déplacements des maxima de luminescence vers les plus hautes énergies, dû à diverses raisons qui seront explicitées dans les prochains paragraphes.

Pour les géométries octaédriques, des valeurs positives de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ sont attendues à cause de la compression des liens métal-ligand. Comme vu au Tableau II, les valeurs varient de +8 à +20 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ indépendamment du métal étudié, en accord avec la relation $1/R^5$. Ainsi, l'effet de compression des liens métal-ligand amène une plage de valeur plutôt restreinte pour les composés octaédriques, indépendamment de la nature du métal. Un seul composé montre une valeur plus importante de +47 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, soit un composé de vanadium(III) entouré de six ligands Cl dopé dans une matrice. Dans ce cas, la transition d-d se trouve à l'équilibre thermique entre la forme singulet et triplet, ayant un important couplage spin-orbite. À basse pression, les auteurs déduisent que la luminescence mesurée est principalement de l'état triplet, pouvant être mesuré entre 0 et 18 kbar. Une approche théorique a permis de montrer que la différence entre les puits de potentiel de l'état fondamental et excité diminuait à mesure que la pression

augmentait.⁷⁴ Cela favorise un déplacement plus important du maximum de luminescence vers les hautes énergies, expliquant la valeur plus importante de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ que pour les composés précédents, où seulement la compression des liens métal-ligand domine.

Des exemples de géométrie tétraédrique déformée existent. Leur transition de plus basse énergie, étant entre des niveaux d'énergie différents de ceux en géométrie octaédrique, ne mène pas aux mêmes attentes quant au déplacement en fonction de la pression. Pour le composé $(\text{NbzpipzH}_2\text{Cl})_2[\text{CuCl}_4]$ appartenant au groupe de symétrie D_{2d} , soit intermédiaire entre la géométrie tétraédrique et plan-carré, la compression des liens n'entraîne presque aucun effet, comme attendu. Comme les orbitales frontières sont la d_{xy} et la $d_{x^2-y^2}$ et sont toutes deux faiblement antiliantes, elles vont se déstabiliser d'une façon similaire avec la pression. Pour $[\text{GuH}]_4[\text{Cu}_2(\text{cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le complexe contient deux centres métalliques de cuivre pontés par des atomes d'oxygène. La valeur du déplacement est de $+10 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Contrairement aux exemples en géométrie octaédrique, ce déplacement n'est pas dû à la compression des liens métal-ligand, mais bien à un réarrangement structural. Un changement de géométrie graduel entre la forme tétraédrique déformée (D_{2d}) et une forme pentacoordinée (C_{4v}), dû à la formation d'un lien intramoléculaire supplémentaire sur le métal, cause l'augmentation de l'énergie de transition.

Deux autres composés de cuivre ont été étudiés à pression variable, mais de géométrie plan-carré, les valeurs étant $+15$ et $+17 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Étant donné que la transition électronique de plus basse énergie dans la géométrie plan-carré est entre des orbitales ayant la même étiquette de symétrie que la géométrie octaédrique, des valeurs positives de même grandeur sont attendues. La LUMO, de type σ^* est davantage déstabilisée par la compression des liens métal-ligand que la HOMO, qui est non-liante ou antiliante. Ainsi, les valeurs sont attribuées à la compression des liens métal-ligand, comparable aux valeurs pour la géométrie octaédrique.

L'application de pression amène aussi des changements significatifs au niveau des propriétés de luminescence des composés plan-carrés de configuration électronique d^8 .⁷⁵ Pour des cristaux de complexes plan-carrés de platine(II) et de palladium(II) montrant une émission d-d, un déplacement du maximum de luminescence vers les plus hautes énergies est mesuré à pression variable pour une série d'exemples, variant légèrement plus que pour les composés octaédriques, soit de $+6$ à $+29 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Globalement, les valeurs pour les composés plan-

carrés parfaits, soit avec des angles de 90° dans le plan, sont plus élevées (de +12 à +29 cm⁻¹/kbar) que pour les composés avec des ligands bidentate (+6 à +15 cm⁻¹/kbar). Le K₂[Pt(SCN)₄] fait exception à la règle, mais, selon la partie expérimentale de l'article original, l'intensité n'a pas été corrigée sur les spectres publiés. La valeur du déplacement $\Delta E_{\max}/\Delta P$ est similaire pour des composés analogues de platine(II) et de palladium(II), les métaux ne montrant pas de différence systématique comme dans le cas des spectres à température variable.

Tableau II. Valeurs des déplacements d'énergie des transitions d-d en fonction de la pression pour des complexes sous forme solide de géométrie octaédrique, tétraédrique ou plan-carré.

| Complexes | Plage de linéarité (kbar) | $\Delta E_{\max}/\Delta P$ (cm ⁻¹ /kbar) | Réf. |
|---|---------------------------|---|--------|
| Géométrie octaédrique | | | |
| [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ | 0 - 70 | +20 | 66, 76 |
| [Ni(H ₂ O) ₆]SO ₄ | 0 - 70 | +20 | 66 |
| NiO | 0 - 100 | +8 | 63, 67 |
| NiCl ₂ | 0 - 90 | +12 | 76 |
| NiBr ₂ | 0 - 60 | +15 | 76 |
| CoCl ₂ | 0 - 100 | +13 | 76 |
| CoBr ₂ | 0 - 60 | +12 | 76 |
| Al ₂ O ₃ :Ti ³⁺ , V ³⁺ , Ni ²⁺ , Ni ³⁺ , Cr ³⁺ | 0 - 50 | +10 | 64, 77 |
| MgO:Ti ³⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Co ²⁺ | 0 - 90 | +10 à +20 | 64 |
| Cs ₂ NaYCl ₆ :V ³⁺ | 0-18 | +47 | 74 |
| Géométrie tétraédrique déformée | | | |
| [GuH] ₄ [Cu ₂ (cit) ₂]·2H ₂ O | 0 - 65 | +10 | 78 |
| (NbzpipzH ₂ Cl) ₂ [CuCl ₄] | 0 - 30 | ≈ 0 | 33, 79 |
| Géométrie plan-carré | | | |
| (nmpH) ₂ [CuCl ₄] | 0 - 40 | +17 | 79 |
| (BF ₄) ₂ [Cu(dieten) ₂] | 0 - 50 | +15 | 79 |
| Géométrie plan-carré avec métaux d⁸ | | | |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SCN) ₄] | 0 - 30 | +29 | 25 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SeCN) ₄] | 0 - 30 | +25 ± 2 | 25 |

| | | | |
|---|--------|---------|--------|
| [Pd(EDTC) ₂] | 0 - 50 | +9 | 48 |
| [Pd(PDTC) ₂] | 0 - 50 | +13 | 48 |
| [Pd(ttcn)Cl ₂] | 0 - 30 | +6 | 80 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SCN) ₄] | 0 - 30 | +24 | 25 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SeCN) ₄] | 0 - 30 | +12 | 25 |
| K ₂ [PtCl ₄] | 0 - 57 | +20 | 55, 81 |
| K ₂ [Pt(SCN) ₄] | 0 - 57 | +10 ± 3 | 81 |
| [Pt(EDTC) ₂] | 0 - 30 | +15 | 48 |
| [Pt(SCN) ₂ {(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂ } ₂] | 0 - 35 | -99 ± 6 | 82 |
| [Pt(ttcn)Cl ₂] | 0 - 30 | -20 | 80 |

Comme les valeurs des déplacements de l'énergie de la transition d-d à pression variable restent dans une plage restreinte, causé par la compression des liens métal-ligand, il est possible d'identifier des contributions supplémentaires impliquant le métal par une déviation de la valeur de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ de cette plage. Comme montré, la géométrie a un impact important sur les valeurs des déplacements de l'énergie de la transition d-d, d'où pourquoi la plupart des études du genre se basent aussi sur la structure pour rationaliser leurs observations. Or, un aspect moins couvert est celui des interactions intermoléculaires. C'est le cas du [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂] et du [Pt(ttcn)Cl₂], qui montrent une variation de l'énergie de transition négative en fonction de la pression, comme vu au Tableau II. Dans les deux cas, une interaction intermoléculaire est présente dans leur environnement cristallin, ce qui est discuté dans la section 1.3.3.

1.3.3 Effet des interactions intermoléculaires sur les spectres de luminescence

Quelques exemples de systèmes présentant des interactions intermoléculaires étudiés à pression variable sont présentés en littérature principalement pour des complexes plan-carrés de platine(II). Ces interactions amènent des déplacements du maximum de luminescence vers les basses énergies, donc un $\Delta E_{\max}/\Delta P$ négatif, lorsque la pression est augmentée.

Le système M_x[Pt(CN)₄] • nH₂O est un des exemples classiques, où il y a des interactions intermoléculaires de type métal-métal.⁸³ Dans la structure cristalline, les platines s'empilent en

motif de colonne l'un par rapport à l'autre, permettant un recouvrement des orbitales d_{z^2} de deux centres métalliques. En augmentant la pression sur des échantillons cristallins, un fort déplacement du maximum de luminescence vers les basses énergies est mesuré, variant de -140 à -320 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ dépendamment des contre ions (cations M) et du nombre de molécules d'eau présentes dans l'empilement cristallin. La distance intermoléculaire entre les platines varie entre 3.67 Å et 3.15 Å⁸⁴ pour permettre une interaction. Une corrélation entre la distance métal-métal (R) et l'énergie de luminescence a été établie expérimentalement de ces résultats. Les interactions métal-métal étant plus fortes à basses distances intermoléculaires, le maximum de luminescence est plus bas en énergie à haute pression.

Un autre exemple est pour le composé [Pt(2-2'bipyridine)Cl₂] montrant une valeur de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ de -158 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ et des distances métal-métal variant de 3.45 Å à 3.25 Å.⁸⁵ La valeur est comparable à ce qui est observé pour les composés portant des ligands cyano, montrant une évolution de l'énergie similaire. À 17.5 kbar, un changement de phase se produit, amenant un changement drastique de la valeur de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ de +10 à +40 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, augmentant la largeur des spectres de 70%, et diminuant considérablement l'intensité des spectres. L'émission provient alors d'un autre type de transition, soit centré sur le ligand, changement provoqué par un changement de phase.

Un autre exemple d'interaction métal-métal est celui des composés avec des ligands chélate de type glyoximes. Quelques études se penchent sur ce type de composés avec des substituants variables, montrant des interactions platine-platine.⁸⁶⁻⁸⁸ Une étude intéressante compare les spectres d'absorption mesurés pour des composés de nickel(II), palladium(II) et platine(II) avec des ligands diméthylglyoximes, observant l'effet du centre métallique.⁸⁹ Plusieurs comportements sont observés quant au déplacement de l'énergie de la transition la plus basse et la longueur de liaison. De 0 à 50 kbar, un déplacement de la transition vers les basses énergies est mesuré pour les trois complexes, mais la valeur absolue de la pente évolue dans l'ordre platine(II) > palladium(II) > nickel(II), avec des valeurs de -260, -113 et -84 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁸⁷ Les distances métal-métal sont de 3.233 Å, 3.253 Å, 3.25 Å. Or, pour le composé de platine(II), une valeur positive de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ est ensuite mesurée pour les pressions de 50 à 110 kbar, alors que pour les analogues de nickel(II) ou de palladium(II) seulement une pente moins abrupte, mais toujours négative, est mesurée dans cette région de pression. L'ordre de la valeur

des pentes a aussi été observé pour d'autres composés, soit pour la série avec des ligands 1,2-cyclohexanedionedioximato ($[M(\text{niox})_2]$) et la série avec des ligands biphenylglyoximato ($[M(\text{dpg})_2]$), donnant des valeurs de -82, -113 et -240 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ et -130, -194 et -300 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour les composés avec nickel(II), palladium(II) et platine(II), respectivement.⁸⁷ Ces études montrent que des différences sont observables pour les différents métaux impliqués dans des liaisons intermoléculaires de type métal-métal.

Peu d'exemples montrent d'autres types d'interactions intermoléculaires impliquant le métal et leur influence sur l'énergie d'émission à pression variable. Pour ce qui est des transitions d-d, deux composés seulement ont été mesurés. Premièrement, le $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$,⁸⁰ où la pente de l'évolution du maximum de luminescence mesurée a une valeur négative de -20 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$. Dans ce complexe, la conformation du ligand amène un soufre à être positionné au-dessus du métal dans la structure cristalline, permettant une interaction axiale $\text{Pt}\cdots\text{S}$ avec une distance de 3.01 Å. Le déplacement vers les basses énergies est causé par une déstabilisation plus intense de la σ^* HOMO qui a une contribution d_{z^2} que la LUMO, dû à l'interaction sur la d_{z^2} . Finalement, un exemple d'interaction $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ est présent dans le complexe $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$.⁸² Pour ce complexe, un hydrogène d'un groupement bipyridine d'une molécule voisine est situé directement au-dessus du centre métallique, bien aligné avec son orbitale d_{z^2} . La distance $\text{Pt}\cdots\text{H}$ est de 3.41 Å. L'application de pression amène une variation de l'énergie de luminescence de -99 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁸²

Il est à noter que les valeurs des pentes pour les composés comportant des interactions $\text{Pt}\cdots\text{H}$ et $\text{Pt}\cdots\text{S}$ restent plus faibles dans l'absolu que les valeurs pour les complexes avec des interactions métal-métal de platine(II), possiblement dû au fait que ces interactions sont moins fortes. Or, la présence d'interactions influence l'énergie de la transition de la même façon, soit vers les basses énergies. Les interactions intermoléculaires ont un effet considérable sur le déplacement de l'énergie de transition à pression variable pour les composés plan-carrés de configuration électronique d^8 , les valeurs déviant fortement de ce qui est attendu de la compression des liens métal-ligand uniquement.

1.4 Objectifs

Des diverses observations de la littérature, plusieurs effets montrent un impact significatif sur la luminescence des complexes en forme cristalline à température ou pression variable.

Premièrement, à travers les exemples de spectres de luminescence à température variable de la littérature, des comportements opposés du déplacement des maxima de luminescence pour des complexes avec des métaux de même groupe sont observés. Étant donné que ces composés ont des structures identiques avec les mêmes longueurs de liaisons et que les métaux ont une répartition électronique identique, il est surprenant de constater que la luminescence n'évolue pas de la même façon à température variable. Les autres comparaisons entre complexes isostructuraux montrent que l'énergie maximale de la luminescence est plus basse pour les composés de palladium(II) que ceux de platine(II) aux conditions ambiantes. Or, ces comparaisons n'expliquent pas pourquoi une telle différence de comportement est mesurée à température variable. La différence provient vraisemblablement d'un effet de la nature du métal jusqu'alors non caractérisé. La variation de température a donc été utilisée dans l'objectif de pouvoir caractériser l'effet du centre métallique sur les spectres de luminescence et de globalement mieux comprendre les différences observées.

Deuxièmement, les études à pression variable montrent une corrélation entre la compression isostatique des liens métal-ligand et la différence d'énergie HOMO-LUMO. Les études détaillées portent surtout sur des sels inorganiques avec des métaux s'entourant de six ligands en géométrie octaédrique. L'espace intermoléculaire étant limité, une pression isostatique n'entraîne théoriquement pas de déformation des complexes en tant que tel, l'empilement étant compact. Or, pour les composés moléculaires, l'application de pression n'a pas nécessairement un effet aussi direct, les distances intermoléculaires étant importantes. Plus de types de déformations peuvent être induites dans la structure en appliquant de la pression que pour les sels inorganiques. À part la compression des liens métal-ligand, peu d'effet de changement structuraux ont été corrélés à l'énergie d'émission. Quelques exemples montrent les effets drastiques sur l'énergie de la transition induits par des changements de phase, soit un réarrangement complet dans la structure cristalline. Or, les modifications structurales légères et

continues n'ont pas été grandement explorées quant à leur effet sur les spectres de luminescence. Pour induire ces changements, la pression est majoritairement utilisée et la spectroscopie de luminescence permet de mesurer les variations au niveau de la structure électronique. Les pentes du déplacement des maxima des complexes plan-carrés, listées à la section 3.2, montrent un certain intervalle. Les valeurs varient entre +6 et +29 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour les complexes de palladium(II) et de platine(II), et tous ces déplacements ont été attribués à la compression des liens métal-ligand. Or, en comparant un complexe à l'autre, il est constaté que d'autres différences structurales sont présentes, par exemple l'ouverture de l'angle L-M-L qui varie si le ligand est bidentate ou non. Il est possible de concevoir que la pression induit une variation de l'angle L-M-L d'un ligand bidentate alors que les longueurs de liaisons diminuent, ce changement s'ajoutant à l'effet de compression des liens métal-ligand. Peu de caractérisations et comparaisons ont été effectuées dans ce sens, à savoir quel impact avait ces changements structuraux sur la luminescence. En variant la structure de manière continue, il est possible de quantifier l'effet des changements structuraux sur les spectres de luminescence, ce qui est un objectif en vue d'élargir les connaissances pour les complexes moléculaires.

Finalement, l'étude des systèmes montrant des interactions intermoléculaires à pression variable montre des changements importants par rapport aux composés sans interaction. Bien que les effets d'interactions métal-métal semblent être bien compris et caractérisés, peu d'information expérimentale se trouve en littérature pour les autres types d'interactions. Seulement un exemple d'interaction de type $M \cdots H-C$ a été étudié avec la spectroscopie de luminescence à pression variable. Ces interactions étant assez présentes chez les complexes plan-carrés de configuration électronique d^8 , il est intéressant de se demander quel impact la présence de ces interactions a sur les propriétés de luminescence. De plus, comme ce type d'interactions attire de plus en plus d'intérêt pour leur importance dans divers domaines, une caractérisation détaillée s'avère pertinente. La nature même de ces interactions étant peu comprise et difficile à reproduire avec des modèles théoriques, l'apport de données expérimentales est nécessaire. L'objectif est donc d'utiliser la spectroscopie de luminescence à conditions variables pour caractériser et quantifier l'effet des interactions $M \cdots H-C$ dans des composés plan-carrés de configuration électronique d^8 , en variant la structure intramoléculaire

et intermoléculaire. Comme la nature du centre métallique joue un rôle important pour les interactions métal-métal, le but est aussi de caractériser leur effet sur les interactions $M\cdots H-C$.

Pour réaliser ces objectifs, la structure de plusieurs complexes plan-carrés de configuration électronique d^8 , dont les métaux et l'environnement cristallin sont variés, est mesurée par la diffraction des rayons X. En combinant les informations recueillies sur leur structure et leurs spectres de luminescence à température ou pression variable, des corrélations sont ainsi établies. Des modèles théoriques simples sont aussi corrélés avec les résultats spectroscopiques, pour rationaliser les observations mesurées et établir des tendances générales. En utilisant la variation de pression et de température sur ces systèmes, l'objectif est de caractériser trois aspects qui sont peu explorés ou manquants en littérature : l'effet du centre métallique 3d, 4d ou 5d, l'effet de la variation structurale et l'effet des interactions intermoléculaires de type $M\cdots H-C$ sur la luminescence. L'aspect quantitatif de cette approche amène de nouvelles informations par rapport à l'importance de ces effets et permet d'établir des corrélations à partir des données présentes en littérature.

1.5 Contenu

À travers les chapitres centraux de cette thèse, des effets influençant les propriétés de luminescence autre que la variation de ligand sont caractérisés. L'effet du centre métallique sur la luminescence est exploré systématiquement en comparant pour la première fois les spectres luminescence de complexes plan-carrés de nickel(II), de palladium(II) et de platine(II). Les résultats montrent des caractéristiques intrinsèques aux métaux à considérer pour comprendre les propriétés de luminescence de complexes plan-carrés. L'impact des variations de structure induites en température et de la variation de l'angle L-M-L sont présentés pour la première fois, ces facteurs n'étant pas présentement considérés pour l'interprétation de l'énergie de luminescence. L'effet de la présence d'interactions intermoléculaires de type $M\cdots H-C$ sur les spectres luminescence est nouvellement caractérisé à l'aide de la spectroscopie de luminescence à pression variable, une approche jusqu'alors inexplorée pour l'étude de ce type d'interaction. Les résultats détaillés ont aussi permis d'établir les facteurs déterminant la force des interactions $M\cdots H-C$ à travers les divers systèmes. Ces nouvelles données expérimentales sur ce type

d'interaction faible d'intérêt grandissant constituent une aide considérable pour l'avancement de modèles théoriques plus adéquats. Les structures schématisées des complexes importants présentés dans cette thèse sont montrées à la Figure A10.1 de l'annexe.

Dans le chapitre 2, une analyse des effets du centre métallique sur les spectres de luminescence à température variable est présentée. Ce travail a été effectué suite à l'observation des déplacements opposés des maxima des spectres de luminescence de composés isostructuraux de platine(II) et de palladium(II) en littérature. Pour étudier ces différences, une paire de complexes isostructuraux avec des ligands *bis*-diméthylthiocarbamate ($[\text{Pt}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ et $[\text{Pd}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$) a été synthétisée, puis comparée à une autre paire de complexes avec des ligands thiocyanate ($[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$) dont les spectres ont été tirés de la littérature. Un modèle quantitatif, comme illustré à la Figure 1.2, a été utilisé avec un nombre minimal de paramètres afin de reproduire les spectres de luminescence expérimentaux à chaque température. Les paramètres théoriques et leurs évolutions avec la température ont été quantifiés. En les comparant, des différences significatives dans l'évolution du paramètre exprimant la séparation des puits de potentiel de l'état fondamental et excité sont observées entre les composés de palladium(II) et de platine(II). Ce chapitre a été publié sous l'article « *Why do the luminescence maxima of isostructural palladium(II) and platinum(II) complexes shift in opposite directions?* »⁹⁰ dans la revue canadienne de chimie, *Canadian Journal of Chemistry*. Ces travaux ont permis d'identifier et de quantifier le facteur responsable des différences entre les spectres de luminescence à température variable des deux centres métalliques, une comparaison qui n'avait jamais été effectuée.

Dans les exemples du chapitre 2, les principaux facteurs responsables de l'énergie et la forme des spectres de luminescence à température variable se rapportent exclusivement à la structure électronique des complexes et aux effets de population thermique. Or, l'effet des changements structuraux de l'état fondamental induits par la température n'avait pas pu être quantifié, les autres effets dominant entièrement les spectres de luminescence. Comme l'impact des changements structuraux induits par la température sur la luminescence n'est pas étudié en littérature pour des composés plan-carrés, cette étude est le sujet du troisième chapitre. Deux composés plan-carrés de platine(II) avec des ligands de type dithiocarbamate comportant des substituants en périphérie des ligands sont comparés dans ce chapitre. Les substituants choisis

sont des groupements *o*-pyridyl ([Pt(dopDTC)₂]) et des groupements méthyle ([Pt({CH₃)₂DTC)₂]), les deux composés présentant les mêmes centres métalliques avec les mêmes atomes liants, de type PtS₄. L'encombrement stérique des substituants du composé [Pt(dopDTC)₂] induit une légère déformation dans le plan-carré, détruisant le centre d'inversion. Ainsi, pour ce composé, la transition électronique d-d est plus permise que pour le composé avec les substituants méthyle. Ce composé est le premier exemple expérimental où l'effet des changements structuraux de l'état fondamental induits par variation de température est mesuré et quantifié dans ses spectres de luminescence. Contrairement à la comparaison effectuée par spectroscopie d'absorption pour le composé [CuCl₆]⁴⁻ en littérature,⁶⁰ l'effet de population thermique est absent du déplacement des maxima des spectres de luminescence, donnant une corrélation plus directe. Pour amplifier les changements structuraux imposés, la variation de la pression a ensuite été utilisée. La compression des liens métal-ligand cause un déplacement caractéristique des maxima de luminescence vers les plus hautes énergies pour le composé [Pt(dopDTC)₂], ajoutant un exemple de plus à la tendance attendue, comme vu au Tableau II. Or, le composé [Pt({CH₃)₂DTC)₂] présente un déplacement des maxima de luminescence à pression variable beaucoup plus prononcé vers les hautes énergies. Une corrélation avec la structure cristalline a permis d'attribuer ce déplacement à une interaction de type M··H-C sur le centre métallique, provenant de molécules voisines dans la structure cristalline. Ce composé constitue le second exemple d'interaction M··H-C étudié avec l'approche de la spectroscopie de luminescence à pression variable. Ce chapitre apparaît dans l'article « *Interpreting effects of structure variations induced by temperature and pressure on luminescence spectra of platinum(II) bis(dithiocarbamate) compounds* », ⁹¹ publié dans *Inorganic Chemistry*.

Hormis les exemples d'interactions intermoléculaires de type métal-métal, seulement un autre exemple d'interaction de type M··H-C avait été rapporté sur des spectres de luminescence à pression variable. Comme il s'agit aussi d'un composé plan-carré de platine(II), le [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂],⁸² il n'y avait pas d'exemple de ce type d'interaction pour les composés de palladium(II). Le quatrième chapitre aborde donc l'effet d'interactions intermoléculaires de type Pd··H-C sur les spectres de luminescence de complexes plan-carrés de palladium(II), constituant le premier exemple avec un complexe de palladium(II). Les spectres de luminescence de deux composés avec des ligands bidentates pyridylalkenolato

comportant des substituants différents (CH_3 et C_3F_7) y sont comparés à pression et à température variable. Les structures mesurées par diffraction des rayons X publiées préalablement révèlent que l'empilement cristallin et l'encombrement stérique du composé avec le substituant fluoré (C_3F_7) empêchent des interactions intermoléculaires de type $\text{Pd}\cdots\text{H-C}$. Elles sont cependant présentes pour le composé avec des substituants CH_3 . En mesurant les spectres de luminescence à conditions variables, une corrélation entre la présence d'interactions $\text{Pd}\cdots\text{H-C}$ et l'évolution de l'énergie de transition a été établie. Les données expérimentales ont permis de construire un schéma théorique simple pour expliquer l'effet des interactions de type $\text{M}\cdots\text{H-C}$. Des calculs DFT montrent également l'effet de ces interactions sur les orbitales calculées des deux composés, en accord avec les observations sur les spectres expérimentaux. Cette étude montre que les interactions de type $\text{M}\cdots\text{H-C}$, bien que faibles, ont un impact énergétique important sur les orbitales moléculaires impliquées dans ces dernières. Cela constitue un nouvel ajout pour l'élaboration de modèles théoriques plus complets pour ces interactions. Ces travaux sont décrits dans le chapitre 4 et publiés sous le titre de « *Temperature and pressure variations of d-d luminescence band maxima of bis(pyridylalkenolato)-palladium(II) complexes with different ligand substituents: opposite-signed trends* »⁹² dans *Dalton Transactions*.

La tendance expérimentale mesurée pour le composé de palladium(II) présentant une interaction $\text{M}\cdots\text{H-C}$ dans le chapitre 4 est similaire à celle rapportée en littérature pour le composé de platine(II) $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$, c'est-à-dire qu'elle amène un déplacement des maxima vers les basses énergies. Or, les résultats diffèrent fortement de la tendance mesurée pour le composé de platine(II) avec des ligands diméthylthiocarbamate ($[\text{Pt}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$) présentée au chapitre 2, qui montre un déplacement prononcé des maxima vers les hautes énergies. Pour investiguer cette différence et s'assurer qu'elle n'était pas simplement due à un effet du centre métallique, les spectres de luminescence de l'homologue de palladium(II) avec des ligands diméthylthiocarbamate ($[\text{Pd}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$) ont été étudiés et sont présentés au chapitre 5. Pour caractériser l'effet de l'interaction intermoléculaire de type $\text{Pd}\cdots\text{H-C}$, le même composé a aussi été synthétisé avec les ligands deutérés, permettant un léger changement dans la nature des atomes en interaction, mais sans altérer l'empilement cristallin et briser cette dernière. Les résultats à pression variable montrent un effet surprenant comparativement à la tendance attendue. Pour le composé non-deutééré, trois pentes de

l'évolution des maxima de luminescence sont observées à mesure que la pression est variée, alors que tous les exemples en littérature ne montrent qu'une pente. À l'aide de la structure mesurée, qui a permis d'évaluer les contraintes de l'environnement cristallin, chaque pente est attribuée à un changement structural dominant pour chaque intervalle de pression. Ainsi, la sensibilité des résultats de luminescence a permis d'établir une nouvelle corrélation détaillée entre les changements subtils de l'environnement cristallin et l'énergie de transition. Grâce aux pentes mesurées pour le composé deutéré, il a aussi été possible de montrer que l'interaction est significativement plus grande lorsqu'elle implique un deutérium, ce qui constitue une nouvelle observation. Les détails des résultats sont présentés dans le chapitre 5 et publiés dans la communication « *Characterization of Pd^{II}-H-C interactions in bis-dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog by luminescence spectroscopy at variable pressure* »⁹³ dans *Dalton Transactions*.

Un facteur important présenté dans les résultats du chapitre 5 est que la possibilité de mouvement du groupement interacteur a un effet considérable sur les spectres de luminescence. Dans le cas du [Pd({CH₃})₂DTC]₂, l'hydrogène interagissant avec le métal est sur un méthyle, ce qui amène une possibilité de réarrangement positionnel du lien C-H plus importante que si l'hydrogène se trouvait sur un groupe aromatique fixé dans le plan du ligand. En vue de ces résultats, il fallait vérifier si la possibilité de mouvement des atomes impliqués dans les interactions M^{II}-H-C influence de façon systématique les spectres de luminescence. Ayant des données spectroscopiques pour des composés montrant une interaction M^{II}-H-C pour un lien C-H fixé dans un cycle aromatique et pour un lien C-H sur un méthyle pouvant effectuer des rotations, une situation intermédiaire en termes de mouvements est un composé dont l'interaction provient d'un CH₂. Ainsi, les analogues de platine(II) et de palladium(II) avec des ligands N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate (bmpDTC) ont été synthétisés, une interaction M^{II}-H-C d'un groupement CH₂ ayant été identifiée dans la structure cristalline de l'analogue de palladium(II).³⁷ Dans ce sixième chapitre, les spectres de luminescence à condition ambiante de ces composés sont d'abord comparés à ceux d'autres complexes ayant des ligands dithiocarbamate. La variation importante de l'énergie des maxima de luminescence au sein de complexes ayant des structures et des atomes liants identiques a permis d'établir une corrélation entre l'énergie de transition et les différences d'environnement cristallin, amenant

des données quantitatives sur ces observations. Dans cette étude, les différences structurales, l'effet d'interactions intermoléculaires et l'alignement des atomes interagissant sont corrélés aux différentes énergies d'émission. Ensuite, les tendances à pression variable sont comparées, permettant de bien caractériser l'effet des interactions intermoléculaires sur les différents systèmes. Ces travaux sont publiés dans l'article « *Large d-d luminescence energy variations in square-planar bis(dithiocarbamate) platinum(II) and palladium(II) complexes with near-identical MS₄ motifs: a variable pressure study* », ⁹⁴ dans *Dalton Transactions* pour la collection célébrant 100 ans de chimie canadienne. Les principales conclusions montrent encore que la présence d'interactions affecte l'énergie de luminescence, mais aussi que leurs effets dépendent grandement de la possibilité de mouvement ainsi que de l'alignement initial des atomes en interaction dans la structure cristalline, constituants de nouveaux facteurs à considérer. Les résultats montrent clairement que la variation de l'énergie au sein des différents composés de platine(II) est plus importante que celle dans les composés de palladium(II), pourtant isostructuraux autant au plan intramoléculaire qu'intermoléculaire. Cette observation est nouvelle par rapport à la littérature, les résultats à pression variable montrant des déplacements des maxima de luminescence semblables pour les composés de platine(II) et de palladium(II), ces derniers étant issus de la compression des liens métal-ligand, comme vu au Tableau II.

Les résultats du chapitre 6 confirment que la nature du métal a une influence significative sur le maximum de luminescence, surtout lorsqu'il y a présence d'interactions intermoléculaires impliquant le métal. Une comparaison systématique entre les métaux des rangées 3d, 4d et 5d s'avère donc importante pour permettre une compréhension globale de ces effets. Or, aucun exemple ne se trouvait en littérature sur la luminescence de composés de nickel(II), encore moins une étude à pression variable. Ainsi, pour le septième chapitre, l'analogue de nickel(II) avec des ligands diméthylthiocarbamate ($(\{CH_3\}_2DTC)_2$) a été synthétisé, pour compléter la série déjà amorcée. Déjà, les légères différences structurales imposées par le plus petit rayon ionique du nickel(II) influencent l'angle L-M-L et montrent des effets significatifs sur les spectres de luminescence, ce qui n'est pas tenu en compte en littérature. Les analogues deutérés des composés de nickel(II), palladium(II) et platine(II) ont aussi été inclus, en vue d'obtenir de l'information supplémentaire sur les interactions intermoléculaires de type M...H-C et M...D-C. Comme la deutération a montré des différences marquées dans l'étude du composé de

palladium(II) présentée au chapitre 5, des structures à haute résolution ont été mesurées pour tous les composés afin d'obtenir les positions réelles des atomes d'hydrogène et de deutérium. Ces structures montrent que la variation induite dans les spectres par la deutération n'est pas due à une différence positionnelle, mais est plutôt liée à la nature des atomes interagissant, ce qui constitue un ajout intéressant à la littérature. Aussi, la corrélation entre le mouvement moléculaire des atomes impliqués dans les interactions et les variations dans les spectres de luminescence a été établie et appuyée à l'aide de structures à pression variable. Ces comparaisons sont rares en littérature, à cause de la difficulté expérimentale des mesures de structures à pression variable.⁷¹ Les mouvements moléculaires observés confirment la perte d'interaction M··H-C aux basses pressions, montrant la sensibilité de la luminescence aux changements structuraux légers. Les détails de l'étude sont présentés au chapitre sept, soumis comme article ayant comme titre « *Variation of M··H-C interactions in square-planar complexes of nickel(II), palladium(II) and platinum(II) probed by luminescence spectroscopy and X-ray diffraction at variable pressure* », à *Inorganic Chemistry*. Ce dernier chapitre dresse un portrait complet des effets de la nature des métaux pour les complexes plan-carrés luminescents, à travers leurs interactions intermoléculaires. Il constitue la première comparaison des métaux 3d, 4d et 5d autant pour leurs propriétés de luminescence que pour la force d'interaction de type M··H-C.

À travers ces six chapitres et les différents systèmes étudiés, il a été possible de construire une série de tendances globales décrivant et quantifiant le comportement de luminescence en considérant de nouveaux facteurs, à partir de données expérimentales. Cette thèse montre que, généralement, la nature du métal, la structure, ainsi que la présence d'interactions intermoléculaires sont trois facteurs significatifs, détaillés à travers ces chapitres. Pour les interactions intermoléculaires de type M··H-C, l'alignement et la possibilité de mouvement des atomes en interactions, en plus de la deutération doivent être considérés pour prévoir l'effet de l'interaction sur la luminescence des complexes. L'utilisation de la spectroscopie de luminescence à pression variable pour caractériser le mouvement intermoléculaire des atomes et la force d'interaction de type M··H-C est une approche nouvelle, qui a montré des résultats plus concluants qu'avec l'utilisation de la spectroscopie vibrationnelle à pression variable.³⁸

2. Why do the luminescence maxima of isostructural palladium(II) and platinum(II) complexes shift in opposite directions?

Stéphanie Poirier, Philippe Guionneau, Dominique Luneau and Christian Reber, *Canadian Journal of Chemistry*, 2014, 92, 958-964.

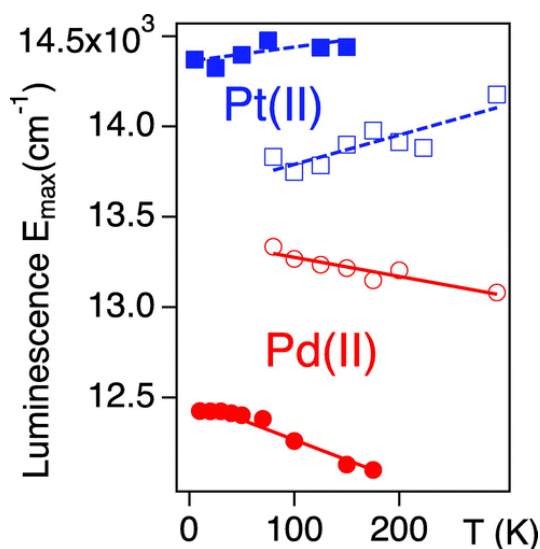


Figure 2.1. Évolution opposée des maxima de luminescence (E_{\max}) à température variable pour des composés de platine(II), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ (carrés bleu pleins) et $[\text{Pt}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ (carrés bleu vides) et leur analogues de palladium(II), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ (cercles rouge pleins) et $[\text{Pd}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ (cercle rouge vides).

J'ai été responsable de la synthèse des composés $[\text{M}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$. J'ai effectué toute la caractérisation spectroscopique et l'ensemble du traitement de données. J'ai rédigé avec Christian Reber l'entièreté de l'article. Les collaborateurs Philippe Guionneau et Dominique Luneau ont mesuré les structures cristallines des composés $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$ à plusieurs températures.

2.1 Abstract

Temperature-dependent luminescence spectra for a series of palladium(II) and platinum(II) complexes with thiocyanate and halide ligands, and dithiocarbamate ligands are presented. All complexes show broad d-d luminescence. Crystal structures are reported for (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] at 150 K and 250 K, for the palladium(II) dimethyldithiocarbamate ((CH₃)₂DTC) complex [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] at 150 and 300 K, and for its platinum(II) analog at 100 and 300 K. The structures of (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄], (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄], [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] show similar volume increases with temperature. In contrast, the luminescence band maxima of palladium(II) and platinum(II) complexes have opposite shifts with increasing temperature. (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄] shows a shift of $-2,0 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ and [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] a shift of $-1,1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, while both platinum(II) complexes have a positive shift of $+1,6 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Calculated luminescence spectra with adjustable parameters reproduce the experimental spectra. The variation of their parameters with temperature shows the origin of the different trends. Temperature-dependent luminescence spectra of [Pd(SCN)₄]²⁻ and [Pt(SCN)₄]²⁻ in polymer films of polyvinylalcohol (PVA) were made. No clearcut shifts of the maxima were observed for either compound, and their spectra are broader due to disordered environment.

Keywords: Palladium(II) complexes, platinum(II) complexes, temperature-dependent luminescence spectroscopy, calculated luminescence spectra

Des spectres de luminescence à température variable sont présentés pour une série de complexes de platine(II) et de palladium(II) ayant des ligands thiocyanates et halogénés, ainsi que des ligands dithiocarbamate chélatants. Tous les complexes présentés montrent de larges bandes de transition d-d en luminescence. Les structures cristallines à 150 K et 250 K sont présentées pour les complexes (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] et (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄], à 150 et 300 K pour le complexe de palladium(II) de diméthyldithiocarbamate ((CH₃)₂DTC) et à 100 K et 300 K pour l'analogie de platine(II). Les structures de (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄], (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄], [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] et [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] montrent une augmentation similaire du volume de la maille cristalline similaire avec l'augmentation de température. Malgré leurs ressemblances structurales, les divers complexes de platine(II) et palladium(II) présentent cependant des

décalages opposés des maxima des spectres de luminescence en fonction de la température. En effet, le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ montre un décalage vers les faibles énergies de $-2,0 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ et le complexe $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ un décalage correspondant de $-1,1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, tandis que les deux complexes de platine(II) montrent décalage des maxima vers les énergies plus élevées de $+1,6 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Des spectres de luminescence calculés à l'aide de paramètres ajustables ont permis de reproduire les spectres expérimentaux. La variation de ces paramètres ajustables permet d'expliquer l'origine des tendances différentes pour le décalage des maxima. Des spectres de luminescence à température variable ont aussi été mesurés pour des complexes de $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ dissout dans des films de polymères de polyvinyl alcool (PVA). Dans ces spectres, aucun décalage des maxima n'a été observé pour les complexes, et les spectres sont beaucoup plus larges dus à l'environnement désordonné dans lequel les complexes se trouvent.

Mots-clés : Complexes de palladium(II), complexes de platine(II), spectroscopie de luminescence à température variable, spectres de luminescence calculés

2.2 Introduction

Square-planar complexes of platinum(II) and palladium(II) with d^8 electron configuration have interesting luminescence properties^{10, 95-97} highly influenced by their environment.⁹⁸⁻¹⁰¹ Significant effects of temperature or pressure on the luminescence spectra have been previously reported for d-d transitions of square-planar complexes and have revealed interesting trends. Many of these isoelectronic complexes have very similar structure, and it can be expected that their luminescence behavior shows similar variations with temperature. Surprisingly, this is not the case: the luminescence maxima of palladium(II) compounds often show a shift to lower energy with increasing temperature, while platinum(II) compounds often show a shift to higher energy, as summarized in Table III for 11 complexes. For example, the diethyldithiocarbamate palladium(II) complex, $[\text{Pd}(\text{EDTC})_2]^{48}$ shows a shift of $-7,1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, while its platinum analog, $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]^{48}$, has a shift of $+4,5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ over approximately the same temperature range from 7 K to 150 K. The typical shift to lower energy was also observed in other palladium(II) compounds. $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{53}$ and $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]^{49, 102}$ have

slopes of -2,5 and -3,0 cm^{-1}/K , respectively. In contrast, a +2.9 cm^{-1}/K shift of the luminescence band maximum to higher energy is observed for $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]^{103}$. These values clearly illustrate a qualitative difference in behavior. Theoretical models were applied to calculate luminescence spectra to quantify these shifts with a small number of adjustable parameters and gain a better understanding of the differences.

In the following, we present a detailed investigation of the temperature-dependent luminescence spectra of two pairs of square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes: $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ / $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ / $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. Their crystal structures, determined at different temperature, are compared. Variable-temperature luminescence spectra of $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ dissolved in polyvinyl-alcohol (PVA) films are also discussed. The experimental spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystalline samples are presented for the first time in this work, while temperature-dependent spectra of $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complexes have been reported.²⁵ These compounds show opposite shifts of luminescence maxima for palladium(II) and platinum(II) analogs. Reported shifts are -2,0 cm^{-1}/K for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and +1,6 cm^{-1}/K for its platinum(II) analog.²⁵ For $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, the shift is -1,1 cm^{-1}/K for the palladium(II) complex and +1,6 cm^{-1}/K for the platinum(II) complex. The shapes of the luminescence spectra also change with temperature and help to rationalize the observed shifts of the maxima. For palladium(II) complexes, there is a significant broadening on the low-energy side of the spectra at higher temperature with much smaller changes on the high-energy side. This leads to the observed shift of the maxima to lower energies. The shift of the luminescence band maxima toward higher energies for platinum(II) complexes is due to the broadening of the band on the high-energy side, while the low-energy side of the band shows little change. Temperature-dependent Raman spectra show only very small frequency variations for all complexes, indicating an absence of phase transitions over the temperature range studied. Luminescence spectra for complexes in PVA films are significantly broader than those in crystals. The spectra of palladium(II) complexes again broaden more towards lower energy than those of the corresponding platinum(II) complexes, a qualitative trend similar to the spectra of crystalline samples.

Tableau III. Shifts of temperature-dependent d-d luminescence maxima for square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes. Temperature ranges are given.

| Complex | E_{\max} shift (cm^{-1}/K) | Temperature range (K) | Ref. |
|---|---|--------------------------|------|
| $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ | +1.6 | 5 - 150 | a |
| $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$ | +4.5 | 15 - 150 | b |
| $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | +1.6 | 80 - 293 | c |
| $[\text{Pt}(\text{PDTC})_2]$ | +3.8 | 78 - 150 | b |
| $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ | +2.9 | 83 - 296 | d |
| $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ | -2.0 | 10 - 175 | a |
| $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ | -2.5 | 7 - 70 | d |
| $[\text{K}_2\text{PdBr}_4]$ | -3.0 | 8 - 150 | e |
| $[\text{Pd}(\text{EDTC})_2]$ | -7.1 | 7 - 100 | b |
| $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | -1.1 | 80 - 293 | c |
| $[\text{Pd}(\text{PDTC})_2]$ | -4.1 | 15 - 70 | b |

^a Spectra from Grey and al.,²⁵ spectra and shifts calculated in this work.

^b Experimental spectra from Genre et al.,⁴⁸ spectra and shifts calculated in this work.

^c This work.

^d Levasseur-Thériault and Reber.⁸²

^e Spectrum at 8 K in Pelletier and Reber.⁴⁹ Spectra at 30, 50, 100 and 150 K from Pelletier,¹⁰² spectra and shifts calculated in this work.

2.3 Experimental section

2.3.1 Synthesis

All reagents and solvents were purchased at Sigma-Aldrich and used without further purifications.

2.3.2 Synthesis of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ compounds

0.5 g amount of hydrated PdCl_2 (or 0.1227 g of PtCl_2) was dissolved in a minimum (about 475 mL for PdCl_2 and 350 mL for PtCl_2) of dimethylsulfoxide. Two equivalents of the ligand (about 0.9092 g for PdCl_2 and 0.1487 g for PtCl_2) in the form of sodium

dimethyldithiocarbamate ($\text{Na}(\text{CH}_3)_2\text{DTC}$) were dissolved in a minimum (about 75 mL for PdCl_2 and 50 mL for PtCl_2) of ethanol 95%. A yellow powder (pale yellow powder for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$) immediately precipitates from the combined solutions. The powder is filtered, washed with diethyl ether, and collected with a yield of 69% for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and 54% for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The compounds are then dissolved in acetone for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and in dichloromethane for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ with heating. Single crystals were obtained by slowly cooling the solutions. Elemental analysis calculated for $\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Pd}$ (346.86): S 36.76, N 8.03, C 20.66 and H 4.04; found: S 36.86, N 7.78, C 20.93 and H 3.82. Elemental analysis calculated for $\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Pt}$ (435.52): S 29.31, N 6.40, C 16.47 and H 3.23; found: S 29.34, N 6.41, C 16.62 and H 3.14.

2.3.3 Synthesis of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ crystals

0.1 g of $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ was dissolved in 25 mL of water, with an excess of KSCN added. The solution is heated under reflux for 2 h. The solvent was evaporated by gentle heating and dark orange-red crystals were obtained. Crystals were then dissolved in a minimum of hot 1-butanol and the solution filtered to remove initial reactant. Orange-red crystals were obtained upon cooling. The same procedure was applied for synthesis of $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, using $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ and $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ as starting materials. The resulting crystals are brownish red.

2.3.4 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ films

An aqueous solution of 10% (m/v) of PVA (M.W.: 106 000-110 000) was prepared by stirring and heating at 70°C overnight to ensure homogeneity. For $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ films, 3 mg of the compound were added into 5 mL of PVA solution and stirred until complete dissolution. The mixture was then cast into a metal square mold (1 cm x 1 cm) tightly fixed on a glass microscope slide. The assembly is then put in a desiccator until complete dryness (approx. 5 h), resulting in a thin slightly orange-colored film. For $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ films, 10 mg of the complex and 5 mL of initial PVA solution were used, again leading to colored films.

2.3.5 X-ray diffraction

Single crystals X-ray diffraction data for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ complexes at 150 K and 250 K were collected with a Bruker SMART CCD diffractometer equipped with a normal focus molybdenum-target X-ray tube. The data were processed through the SAINT reduction software. The structural determination by direct methods and the refinement of atomic parameters based on full-matrix least squares on F^2 were performed using the shelx-97¹⁰⁴ programs within the wingx package.¹⁰⁵ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were geometrically positioned with isotropic thermal parameters. (CCDC 983341-983344). Crystal structure data for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ at 208 K were obtained from literature¹⁰⁶. Crystal data for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ are summarized in Table IV.

X-Ray data at 300 K and 150 K for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and 300 K and 100 K for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ were collected on suitable single crystals (pale yellow plates for both compounds) with a Bruker Microstar X8 diffractometer. Using Olex2,¹⁰⁷ the structure was solved with the SIR2008¹⁰⁸ structure solution program using Direct Methods and refined with the XL¹⁰⁴ refinement package using Least Squares minimization. Crystal data for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are summarized in Table V.

2.3.6 Spectroscopic measurements

The variable-temperature luminescence spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ have been published.²⁵ Luminescence and Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and complexes in PVA films were measured using a Renishaw 3000 imaging microscope with a CCD camera as detector and argon ion lasers. The excitation wavelength used was 488 nm for all luminescence and 785 nm for Raman spectra (488nm for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$). Temperature-dependent spectra were measured using a gas-flow microcryostat LINKAM system. All spectra were corrected by calibration with a tungsten lamp to adjust for system response.

2.4 Results

2.4.1 Crystal structures

Crystal structures were determined at 150 and 250 K for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, a compound for which a structure at 208 K has been published.¹⁰⁶ Structures at 150 K and 300 K were determined for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and at 100 and 300 K for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. Generally, higher temperature leads to an increase of unit cell dimensions and volumes because of thermal expansion. This trend is observed in each compound, as presented in Table VI. At identical temperatures, unit cell dimensions are similar for the platinum(II) and palladium(II) analogs. The parameter a has values of 13.0476(2) and 13.0262(2) Å at 150 K for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, respectively, with a small difference of 0.020 Å. Corresponding differences for parameters b and c are 0.010 and 0.005 Å, respectively, which are essentially negligible. For $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 300 K, the difference is also small for cell parameters a , b , c , namely 0.038, 0.159 and 0.031 Å, respectively. Unit cell volumes increase by approximately 2% per 100 K interval for all compounds. The crystal structure is therefore similar for palladium(II) and platinum(II) analogs and very similar trends occur for the two pairs of compounds.

Tableau IV. Crystallographic data for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$.

| | $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ | | | $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ | |
|--|---|---------------------|--|---|--|
| Empirical formula | C ₃₆ H ₇₂ N ₆ PdS ₄ | | | C ₃₆ H ₇₂ N ₆ PtS ₄ | |
| M (g mol ⁻¹) | 823.64 | | | 912.33 | |
| System | Monoclinic | | | Monoclinic | |
| Space group | $P2_1/n$ | | | $P2_1/n$ | |
| T (K) | 150(2) | 208(2) ^d | 250(2) | 150(2) | 250(2) |
| a (Å) | 13.0476(2) | 13.088(3) | 13.1618(2) | 13.0262(5) | 13.1284(5) |
| b (Å) | 12.4269(2) | 12.481(2) | 12.5433(2) | 12.4389(5) | 12.5580(5) |
| c (Å) | 13.5887(2) | 13.574(3) | 13.6042(2) | 13.5934(4) | 13.6055(4) |
| α (°) | | | | | |
| β (°) | 91.7900(10) | 91.494(15) | 91.285(2) | 91.853(2) | 91.3020(10) |
| μ (°) | | | | | |
| V (Å ³) | 2202.21(6) | 2216.6(8) | 2245.39(6) | 2201.41(14) | 2242.51(14) |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| $\rho_{\text{calcd.}}$ (g cm ⁻³) | 1.242 | 1.234 | 1.218 | 1.376 | 1.351 |
| μ (mm ⁻¹) | 0.64 | 0.64 | 0.63 | 3.41 | 3.35 |
| Crystal size (mm ³) | 0.1 × 0.1 × 0.1 | | 0.1 × 0.1 × 0.1 | 0.1 × 0.1 × 0.1 | 0.1 × 0.1 × 0.1 |
| Index ranges | -18 < h < 18 -17 < k < 17 -19 < l < 19 | | -15 < h < 18 -17 < k < 17 -19 < l < 19 | -16 < h < 16 -16 < k < 16 -16 < l < 17 | -17 < h < 17 -16 < k < 16 -17 < l < 17 |
| $F(000)$ | 880 | | 880 | 944 | 944 |
| θ range (°) | 2.74 to 30.03 | | 3.25 to 30.04 | 3.28-27.46 | 3.41-27.87 |
| Reflexions collected | 23 943 | | 20 590 | 16 521 | 19 878 |
| Independent reflections | 6433 | | 6546 | 4799 | 5335 |
| $R(\text{int})$ (%) | 2.0 | | 3.2 | 4.1 | 2.5 |
| Data/restraints/parameters | 6433/0/214 | | 6546/0/214 | 4799/0/214 | 5335/0/214 |
| GoF ^a on F^2 | 1.12 | | 1.05 | 1.08 | 1.14 |
| R_1^b [$I \geq 2\sigma(I)$] (%) | 2.06 | | 3.24 | 2.11 | 2.79 |
| wR_2^c (all data) (%) | 5.99 | | 8.15 | 5.77 | 8.13 |
| Largest diff. peak/hole (e Å ⁻³) | 0.41/-0.60 | | 0.37/-0.53 | 0.86/-0.98 | 0.72-1.48 |
| CCDC | 983341 | | 983342 | 983343 | 983344 |

^aGoF = $\{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)\}^{1/2}$, where n is the number of reflections and p is the total number of parameters refined.

$$^bR_1 = \sum \frac{\|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^c wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

^d Rohde et al.¹⁰⁶

Tableau V. Crystallographic data for [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂].

| Compound | [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | | |
|--|--|--|---|----------|
| Empirical formula | C ₆ H ₁₂ N ₂ PdS ₄ | C ₆ H ₁₂ N ₂ PtS ₄ | | |
| <i>M</i> (g mol ⁻¹) | 346.82 | 435.51 | | |
| System | Triclinic | Triclinic | | |
| Space group | <i>P</i> 1 | <i>P</i> 1 | | |
| <i>T</i> (K) | 150(2) | 300(2) | 100(2) | 300(2) |
| <i>a</i> (Å) | 6.4184(7) | 6.4732(14) | 6.3653(6) | 6.435(6) |
| <i>b</i> (Å) | 7.0443(7) | 7.0290(16) | 7.1320(8) | 7.188(6) |
| <i>c</i> (Å) | 7.5393(8) | 7.6785(18) | 7.5014(6) | 7.648(6) |
| <i>α</i> (°) | 65.083(5) | 65.627(13) | 63.929(5) | 63.69(2) |
| <i>β</i> (°) | 66.966(6) | 66.924(14) | 66.799(5) | 66.76(2) |
| <i>μ</i> (°) | 84.990(5) | 84.817(15) | 85.085(6) | 84.99(2) |
| <i>V</i> (Å ³) | 283.3(1) | 291.7(1) | 279.60(5) | 289.8(4) |
| <i>Z</i> | 1 | 1 | 1 | 1 |
| <i>p</i> calcd. (mg mm ⁻³) | 2.033 | 1.974 | 2.587 | 2.496 |
| <i>μ</i> (mm ⁻¹) | 19.760 | 19.188 | 30.108 | 29.049 |
| Crystal size (mm ³) | 0.1 × 0.08 × 0.02 | 0.1 × 0.08 × 0.02 | 0.16 × 0.05 × 0.03 | |
| Index ranges | -7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9 | -7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9 | -5 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6 -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9 | |
| <i>F</i> (000) | 172.0 | 172.0 | 204.0 | |
| <i>θ</i> range (°) | 6.961-69.981 | 6.878-71.021 | 6.951-69.792 | |
| Reflexions collected | 8614 | 1075 | 865 | |
| Independent reflections | 1065 | 760 | 596 | |
| <i>R</i> (int) (%) | 7.05 | 3.70 | 4.23 | |
| Data/restraints/parameters | 1065/0/64 | 760/0/64 | 596/0/44 | |
| GoF ^a on <i>F</i> ² | 1.029 | 1.18 | 1.232 | |
| <i>R</i> ₁ ^b [<i>I</i> >= 2σ(<i>I</i>)] (%) | 3.19 | 7.87 | 6.18 | |
| <i>wR</i> ₂ ^c (all data) (%) | 8.14 | 19.18 | 19.17 | |
| Largest diff. peak/hole (e Å ⁻³) | 0.76/-0.82 | 1.72/-1.23 | 3.77/-2.41 | |
| CCDC | 984538 | 990789 | 991266 | |

^aGoF = $\{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)\}^{1/2}$, where *n* is the number of reflections and *p* is the total number of parameters refined.

^b*R*₁ = $\sum \||F_o| - |F_c|\|/\sum |F_o|$.

^c*wR*₂ = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Tableau VI. Comparison of unit cell parameters and volumes for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄], (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄], [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] at different temperatures.

| Parameter | Temp. (K) | (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SCN) ₄] | (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SCN) ₄] | [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] |
|---------------------|-----------|---|---|---|---|
| | 100 | | | | 6.3653(6) 7.1320(8) 7.5014(6) 279.60(5) |
| | 150 | 13.0262(5) 12.4389(5) 13.5934(4) 2202.21(6) | 13.0476(2) 12.4269(2) 13.5887(2) 2201.41(14) | 6.4184(7) 7.0443(7) 7.5393(8) 283.27(5) | |
| a (Å) | 208 | 13.088(3) | | | |
| b (Å) | | 12.481(2) | | | |
| c (Å) | | 13.574(3) | | | |
| V (Å ³) | | 2216.6(8) | | | |
| | 250 | 13.1618(2) 12.5433(2) 13.6042(2) 2245.39(6) | 13.1284(5) 12.5580(5) 13.6055(4) 2242.51(14) | | |
| | 300 | | | 6.4732(14) 7.0290(16) 7.6785(18) 291.7(1) | 6.435(6) 7.188(6) 7.648(6) 289.8(4) |
| Δa (Å) | | | 0.020 | | 0.038 ^a |
| Δb (Å) | 150 | | 0.010 | | 0.159 ^a |
| Δc (Å) | | | 0.005 | | 0.031 ^a |
| % V increase | Δ 100 | 1.96 | 1.87 | 1.98 | 1.82 |

^aDifference of parameters at 300 K

Metal-ligand bond lengths are also similar for these compounds, as given in Table VII. [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] has the same space group and similar lattice parameters as [Pd{(CH₃)₂DTC}₂]. At 150 K, the Pd-S1 and Pd-S2 distances are 2.34 Å for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄], very similar to the corresponding values of 2.32 Å and 2.33 Å for [Pd{(CH₃)₂DTC}₂]. For (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] the Pt-S1 and Pt-S2 distances are 2.33 Å, again very similar to the palladium(II) complexes. The S-C distance of 1.68 Å is identical for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄] and its platinum(II) analog. The chelating nature of the (CH₃)₂DTC ligand leads to different S-M-S angles, with values of 75.51° for [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and 89.47° for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄]. Both structures show *trans* angles of 180° and the MS₄ fragments are perfectly planar, as expected for such d⁸-configured complexes. Overall, the platinum(II) and

palladium(II) analogs have identical structures and identical temperature-induced structural changes.

In contrast, significantly different M-S stretching frequencies have been reported for platinum(II) complexes compared with their palladium(II) analogs.²⁵ Frequencies are higher for platinum(II) complexes, with a values of 303 cm⁻¹ and 394 cm⁻¹ for (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], respectively, than for the palladium(II) analogs, where frequencies of 274 cm⁻¹ and 390 cm⁻¹ are observed for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄] and [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] respectively, indicative of different bond strengths despite their identical lengths.

Tableau VII. Selected bond length (Å) and angles (°) at different temperature for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄], (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄], [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]

| Bond (Å) and angle (°) | Temp. (K) | (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SCN) ₄] | (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SCN) ₄] | [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] |
|------------------------|-----------|---|---|---|---|
| M-S | 150 | 2.34 | 2.33 | 2.33 and 2.32 | 2.31 and 2.33 ^c |
| S-C | 208 | 1.68 | 1.68 | 1.73 ^b | 1.70 and 1.78 ^c |
| S1-M-S2 | | 89.47 (3) | | 75.51 ^b | 75.33 ^c |
| S1-M-S1 | 150 | 180 | | 180 | 180 ^c |

^b Bond length and angles at 150 K

^c Bond length and angles at 100 K

2.4.2 Temperature-dependent luminescence on crystals and Raman spectroscopy

Luminescence spectra are shown with maximum intensities set to identical values in Figs. 2.2 and 2.3 to illustrate the shifts of maxima and changes of band shape as temperature varies. An identical wavenumber scale was chosen for all spectra to allow easy comparison of the two pairs of palladium(II) and platinum(II) complexes.

In Fig. 2.2, the spectra of (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] show broader luminescence bands as temperature increases. Both the high- and low-energy sides of the spectra show this broadening. The band maxima shift to higher energy with increasing temperature, with a value of +1.6 cm⁻¹/K. The spectra of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] show a similar blue shift with increasing temperature. However, the broadening of the spectra with temperature is predominantly located on the high-

energy side of the spectra, with the low-energy side staying practically constant. Spectra are much broader for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ than for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$. The width at half-height at 150 K for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ is approximately 3400 cm^{-1} , while for the thiocyanate complex it is approximately 2400 cm^{-1} , lower by 1000 cm^{-1} . This difference does not affect the shift of the maxima and the broadening with increasing temperature. The same trend in width also occurs for the palladium(II) complexes, with $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ having a width at half-height of 2700 cm^{-1} , while $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ shows a width of 1800 cm^{-1} at 100 K.

The luminescence maxima shift to lower energy for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, with a slope of $-2.0\text{ cm}^{-1}/\text{K}$, in marked contrast to the platinum(II) analog. With this shift, a significant broadening of the spectra to lower energy is also present and very distinct for spectra measured at 100 K, 150 K and 175 K. The high-energy side of the spectra shows a much smaller change with temperature. In the middle part of Fig. 2.3, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ shows also a red shift of $-1.1\text{ cm}^{-1}/\text{K}$, with a significant broadening toward lower energy. A broadening toward higher energy is also noticeable, especially at 293 K, even though the effect on the low-energy side is more relevant.

Average maximum energies of the luminescence transition are lower for the palladium(II) complexes than for their platinum(II) analogs, with E_{max} values of 12328 cm^{-1} and 14421 cm^{-1} for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, respectively. This energy order holds for the methyldithiocarbamate complexes, with average E_{max} values of 13212 cm^{-1} for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and 13901 cm^{-1} for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. It is intriguing to note that the E_{max} value for platinum(II) complexes is higher for thiocyanate than for $(\text{CH}_3)_2\text{DTC}$ ligands, in contrast with the palladium(II) complexes, where the inverse order is observed. Two structural effects documented in Table VII need to be considered to rationalize this difference. First, the decrease of the S-M-S angle from 90° in thiocyanates to less than 76° in the $(\text{CH}_3)_2\text{DTC}$ complexes lowers the energy of σ^* LUMO ($d_x^2-y^2$) energy level, leading to a decrease of the luminescence energy, as observed for the platinum(II) complexes. Second, the overall M-S bond length difference, with the total length of all Pd-S bonds higher by 0.06 \AA for the thiocyanate complex than for the $(\text{CH}_3)_2\text{DTC}$ compound, has a higher value than for the platinum(II) complexes, where the difference is 0.04 \AA . The longer Pd-S bond lengths in $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ appear to lower the LUMO energy sufficiently to lead to lower-energy

luminescence maxima compared with $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. This comparison illustrates the limits of traditional comparisons based on the spectrochemical series without considering structural differences for the understanding of small differences of E_{max} values. The variable-temperature spectra document the different spectroscopic behavior of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ compared with $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ compared with $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. Both the broadening of the spectra and the shift of the maxima with increasing temperature are distinctly different from the palladium(II) complexes compared to their platinum(II) analogs.

Low temperature spectra for the thiocyanate complexes, at temperatures between 5 and 50 K, display resolved vibronic progressions. Multiple vibrational modes appear in the spectra, such as b_{2g} , b_{1g} , and a_{1g} metal-ligand modes,²⁵ corresponding to the nontotally symmetric bending mode, the non-totally symmetric stretching modes and the totally symmetric stretching mode. Resolved low-temperature structure allows a detailed comparison with theoretical models, as presented in the following. Luminescence spectra of PVA films containing $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ are given in Fig. A10.8 (annexe). Luminescence intensities for both compounds are scaled to allow comparison of band-shape variations and the wavenumber scale is extended in order to include all spectra. It is obvious that these spectra are much broader than the spectra measured on crystals and shown in Figs. 2.2 and 2.3. Shoulders appear in spectra of both compounds, even leading to a new maximum at higher energy for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, possibly due to a more highly allowed transition in an amorphous environment. Complexes in these films are disordered compared with their crystalline counterparts and the broadening is such that temperature effects on the bandshapes are masked, underlining the necessity of working on crystalline systems for the analysis presented here.

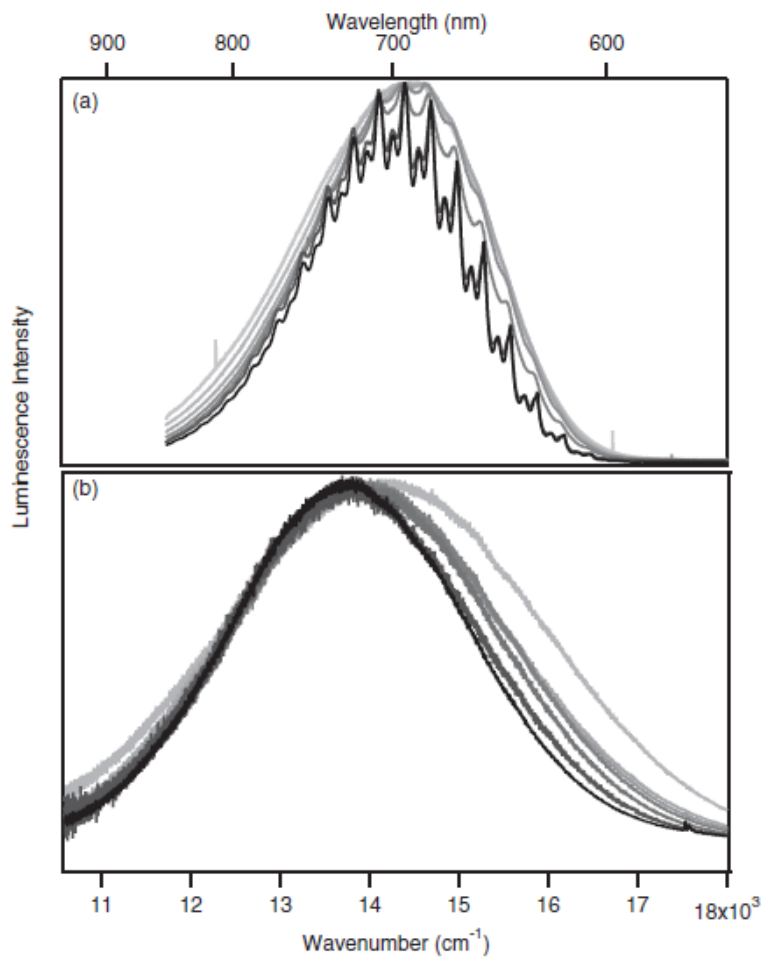


Figure 2.2. (a) Luminescence spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ crystals measured at 5, 25, 50, 75, 100, 125, and 150 K (dark to light). (b) Luminescence spectra of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystals measured at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (dark to light).

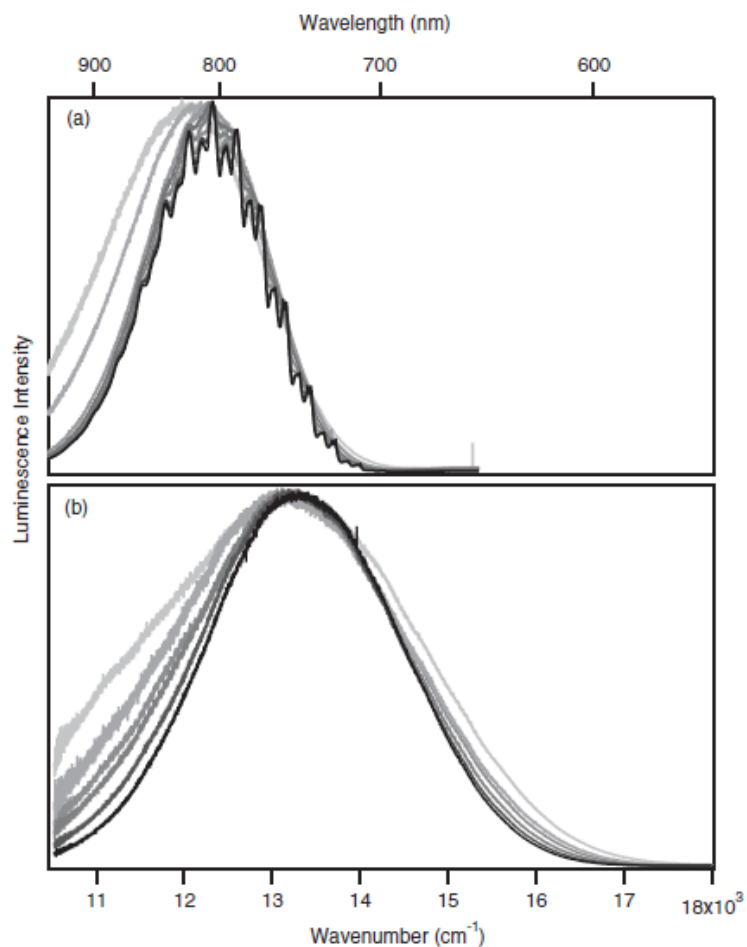


Figure 2.3. (a) Luminescence spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ crystals measured at 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100, and 150 K (dark to light). (b) Luminescence spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystals measured at 80, 100, 125, 150, 175, and 200 K (dark to light).

2.5 Discussion

2.5.1 Theoretical model

Theoretical calculations based on time-dependent theory of spectroscopy¹⁰⁹⁻¹¹¹ were used to analyze shifts in maxima and changes of luminescence band shape with few adjustable parameters. We use harmonic potential energy curves to describe ground and excited states. A first adjustable parameter is the energy of the electronic origin E_{00} of the luminescence band, as

shown in Fig. 2.4. The second adjustable parameter is the normal coordinate offset ΔQ between the two harmonic potential wells, describing the structural difference between the ground and excited states. Any variation of ΔQ will shift the maximum of the luminescence bands, even if E_{00} remains constant, as shown in Fig. 2.4 by the two emitting-state potential energy curves. Increasing the ΔQ value leads to a broader spectrum and shifts the maximum towards lower energy, also shown in Fig. 2.4. It is possible to fit each experimental spectrum at any temperature by varying these two parameters. For our calculations, identical vibrational frequencies were used for the ground and excited electronic states, and only a single normal coordinate is used during the calculation, the coordinate of the totally symmetric stretching mode, since it has the highest value of ΔQ and therefore the most important impact on the calculated bandshape. Experimental structures and frequencies stay almost temperature-independent. These choices allow for comparisons of all compounds. All parameter values used for calculation are given in Table XIX (annexe).

The calculated spectra are in good agreement with low-temperature experimental spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, which present resolved vibronic progressions. As shown in the insets of Fig. 2.5, the theoretical spectra calculated with only the symmetric M-S stretching frequency do not lead to a perfect replica of all vibronic transitions in the experimental spectra. Nevertheless, major peaks are perfectly reproduced, and the overall width of the luminescence spectra is matched, indicating the validity of this model for our comparisons.

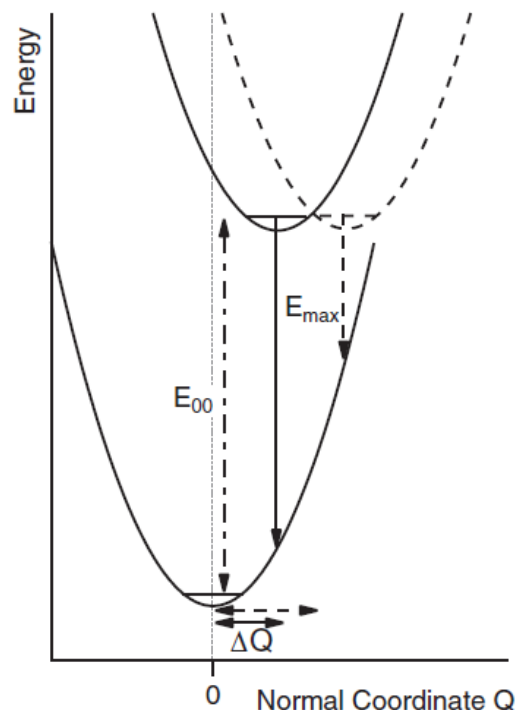


Figure 2.4. Schematic view of a luminescence transition illustrating the most important parameters defining the variation of the luminescence maxima in Table III. The solid and dashed arrows show the effect of ΔQ , the offset along the normal coordinate on the luminescence maxima (E_{\max}) for two different emitting states defined by the solid and dashed harmonic potential energy wells, respectively. The E_{\max} for an emitting state with a higher ΔQ value (dashed arrow) occurs at lower energy than for an emitting state with a small offset ΔQ (solid arrow). The energy of the electronic origin transition (E_{00}) is identical for both emitting states shown, as illustrated by the double-headed arrow (dot-dashed line).

2.5.2 Temperature-dependent trends of parameter values from calculated spectra

Theoretical spectra were calculated to reproduce each experimental spectrum, at variable temperature, with sample spectra presented for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ complexes in Fig. 2.5 and for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, and the numerical results are presented in Fig. 2.6. Due to the broadening of the spectra of $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ in PVA films, no theoretical spectra were calculated for these systems. The calculated spectra for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ in the bottom panel of Fig. 2.5 show an obvious red shift of the maxima with increasing temperature, leading to the negative slope for E_{\max} with

temperature in Fig. 2.6. Significant broadening occurs on the low-energy side, as seen in the experimental spectra. The high-energy side of the luminescence band does not show much change, again in agreement with the experimental luminescence spectra. The spectra for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ also show a broadening of the spectra with temperature, but to a lesser extent than for the palladium(II) analog. This broadening occurs on both sides of the spectra, with very little difference between the high- and low-energy side, again in agreement with the experimental spectra. The blue shift of the maxima is present from the theoretical spectra, again in agreement with the experimental data.

The broadening of the spectra toward lower energy is due to increasing ΔQ values. At higher temperature, the excited state structure differs more from the ground state. The broadening caused by this increase of ΔQ will occur at lower energy and it is the most important effect for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, leading to the red shift of the luminescence maxima. The energy of the electronic origin E_{00} also contributes to the shift of luminescence maxima, but does not broaden the bands. Its variation includes any vibronic intensity effects, compensating for the absence of thermally populated vibrational levels of the emitting state in our model and leads to increases of E_{00} with temperature. The competition between the variations of ΔQ and E_{00} determines the shift of the luminescence maxima. For $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, the increase of E_{00} is more important than the increase of ΔQ , resulting in a shift of E_{max} toward higher energy with increase of temperature and an important broadening of the band on the high-energy side. For $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, both parameters lead to broadening toward lower energy as well as higher energy, leading to a shift toward higher energy with increasing temperature for platinum(II) complexes.

The bottom panel of Fig. 2.6 shows the evolution of the ΔQ parameter obtained from the calculated spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$. This last complex also exhibits a decrease of E_{max} with temperature, as given in Table III. The increase of the ΔQ parameter is steeper for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ complex, which values of 0.0116 K^{-1} and 0.0041 K^{-1} , respectively. At low temperature, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ exhibits a narrower luminescence spectrum than $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, indicative of a lower value of ΔQ . At the highest temperatures, spectra are broader for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ than for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, indicative of a higher value of

ΔQ . The slopes of other palladium(II) complexes, shown by solid lines in Fig. 2.6, are comparable, with values of 0.0155 K^{-1} for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and 0.0136 K^{-1} for $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$. This denotes a significant increase of ΔQ . In platinum(II) complexes, this change is minor for the same range of temperature. Indeed, both $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complexes have an increase of ΔQ much lower than their palladium(II) analogs, with value of 0.0041 K^{-1} and 0.0061 K^{-1} , respectively. The emitting state distortion of platinum(II) complexes shows a much lower variation than for their palladium(II) analogs, a very distinct difference despite the very similar crystal and molecular structures of these complexes. It is interesting to compare this evolution of ΔQ along the totally symmetric stretching normal coordinate with results from electronic structure calculations on isolated complexes. Such calculations have led to almost identical theoretical ΔQ values of 2.94 and 2.98 for $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, respectively.¹⁰⁹ Based on this comparison, the strong variation of ΔQ with temperature for palladium(II) complexes does not appear to be an intrinsic molecular property, but caused by the influence of the environment, preventing emitting-state structural changes to a larger extent for the weaker metal-ligand bonds in platinum(II) complexes than in their palladium(II) analogs. Luminescence spectra reveal such effects, despite the metal-centered nature of the d-d transitions presented here.

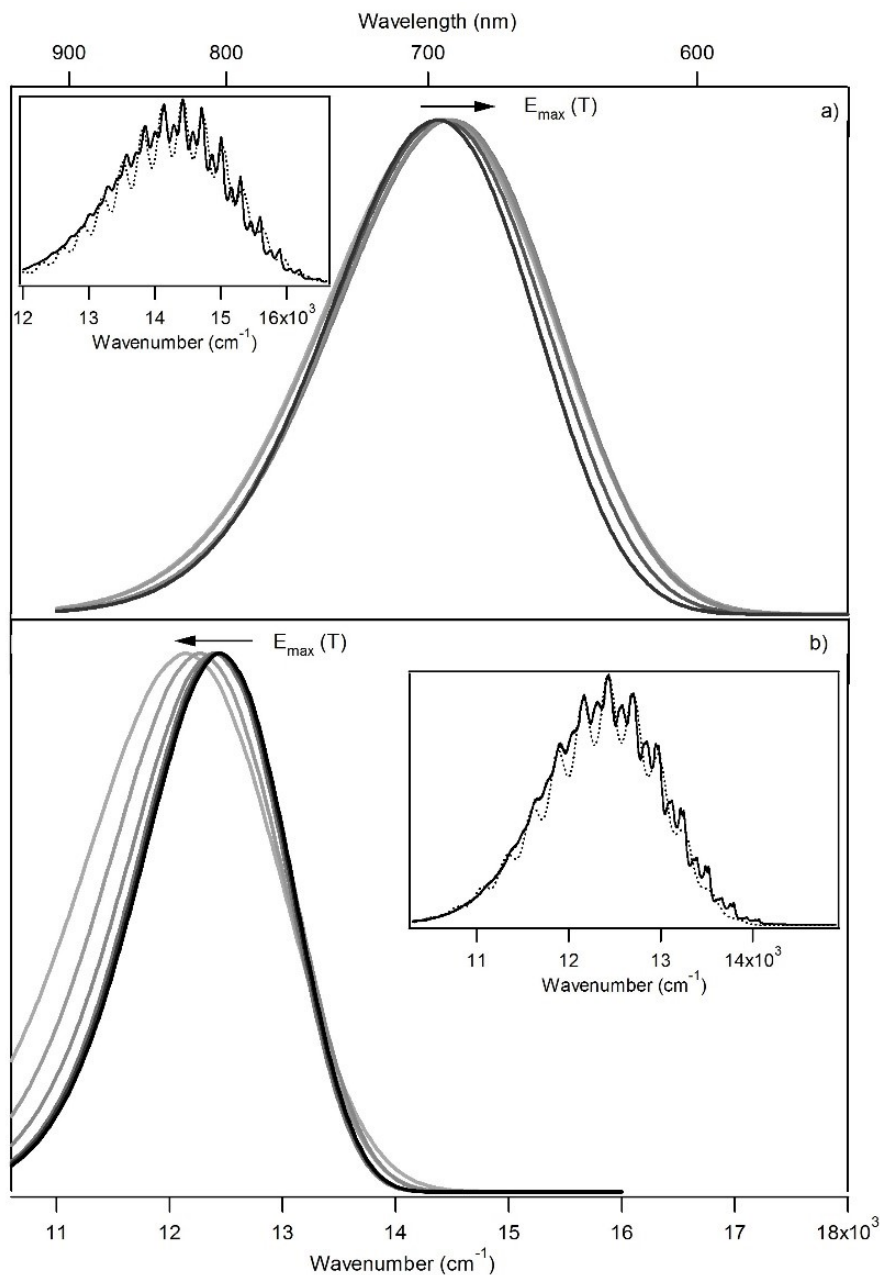


Figure 2.5. (a) Calculated luminescence spectra fitted to experimental bands of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ at temperatures of 5, 25, 50, 75, 100, 125, and 150 K (dark to light). The inset shows calculated (dotted line) and experimental (solid line, measured at 5 K) luminescence spectra. (b) Calculated luminescence spectra fitted to experimental bands of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ at temperatures of 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 150, and 175 K (dark to light). The inset shows calculated (dotted line) and experimental (solid line, measured at 10 K) luminescence spectra. All spectra are set to identical maximum intensities for comparison.

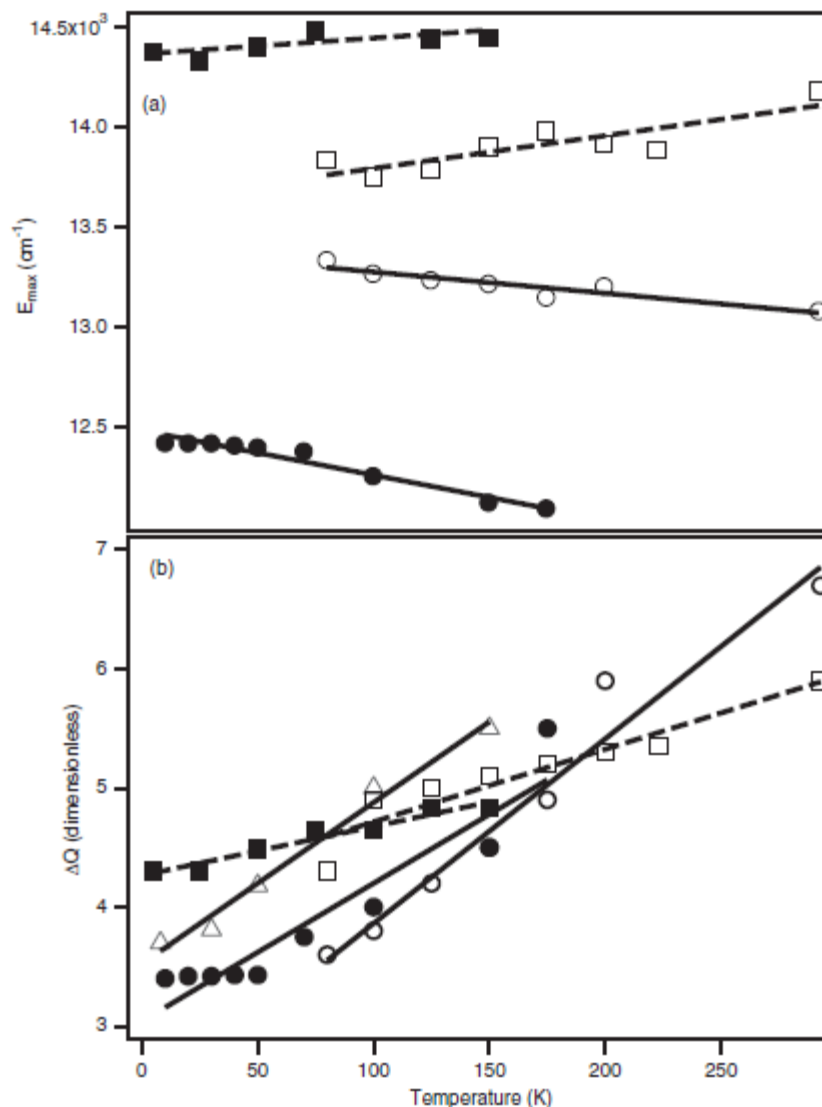


Figure 2.6. (a) Variation of the luminescence maxima E_{\max} with temperature. Solid and open squares denote $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, respectively, and solid and open circles represent $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, respectively. (b) Variation of the offset ΔQ with temperature. Solid and open squares represent $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, respectively, solid and open circles represent $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, respectively, and triangles denote $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$. Dashed and solid lines show trends for platinum(II) and palladium(II) complexes, respectively.

2.6 Conclusion

The variable-temperature luminescence spectra and crystal structures of two pairs of square-planar palladium(II) and platinum(II) compounds were compared. Structural parameters are very similar, but the luminescence spectra show opposite trends: maxima undergo a blue shift for platinum(II) complexes on the order of $+1,6 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, but a red shift on the order of $-2 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for palladium(II) complexes. The spectra of the two palladium(II) complexes also show a broadening toward lower energy with increasing temperature. The spectra of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ spectra show a broadening mainly at lower energy, while $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ only shows a broadening toward higher energy. These differences can be rationalized by theoretical models. A shift of the maxima toward lower energy and a broadening toward lower energy are due to an increase of ΔQ . A shift of the maxima toward higher energy is due to an increase of E_{00} or an increase of thermal population of excited vibrational levels of appropriate symmetry, leading to vibronic intensity. All phenomena occur with increasing temperature, and therefore, the shape of the spectra and shifts depend on the relative size of the change for each parameter. Over the same temperature range, excited states of the palladium(II) complexes show a stronger variation than their platinum(II) analogs.

3. Interpreting effects of structure variations induced by temperature and pressure on luminescence spectra of platinum(II) bis(dithiocarbamate) compounds

Stéphanie Poirier, Ryan J. Roberts, Debbie Le, Daniel B. Leznoff and Christian Reber, *Inorganic Chemistry*, 2015, 54, 3728-3735

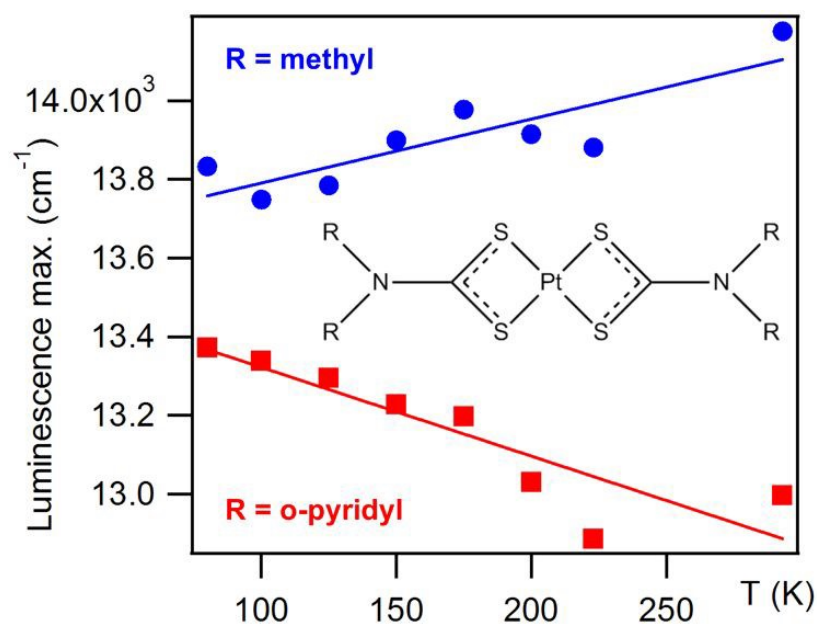


Figure 3.1. Square-planar dithiocarbamate complexes of platinum(II) show luminescence band maxima with opposite shifts as temperature varies and with shifts varying by a factor of 4 as pressure varies.

J'ai été responsable de la synthèse du composé $[\text{Pt}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$, de la caractérisation spectroscopique des deux composés et de l'ensemble du traitement de données. J'ai rédigé avec Christian Reber l'entièreté de l'article. Les collaborateurs Ryan J. Roberts et Debbie Le du groupe de Daniel B. Leznoff ont effectué la synthèse du composé $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ et mesuré sa structure cristalline à plusieurs températures.

3.1 Abstract

Luminescence spectra of two square-planar dithiocarbamate complexes of platinum(II) with different steric bulk, platinum(II) *bis*(dimethyldithiocarbamate) ($[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$) and platinum(II) *bis*(di(*o*-pyridyl)-dithiocarbamate) ($[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$), are presented at variable temperature and pressure. The spectra show broad d-d luminescence transitions with maxima at approximately 13500 cm^{-1} (740 nm). Variations of the solid-state spectra with temperature and pressure reveal intrinsic differences due to subtle variations of molecular and crystal structures, reported at 100 and 296 K for $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$. Luminescence maxima of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ shift to higher energy as temperature increases by $+320\text{ cm}^{-1}$ for an increase by 200 K, mainly caused by a bandwidth increase from 3065 to 4000 cm^{-1} on the high-energy side of the band over the same temperature range. Luminescence maxima of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ shift in the opposite direction by -460 cm^{-1} for a temperature increase by 200 K. The bandwidth of approximately 2900 cm^{-1} does not vary with temperature. Both ground and emitting-state properties and subtle structural differences between the two compounds lead to this different behavior. Luminescence maxima measured at variable pressure show shifts to higher energy by $+47 \pm 3$ and $+11 \pm 1\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$, respectively, a surprising difference by a factor of 4. The crystal structures indicate that decreasing intermolecular interactions with increasing pressure are likely to contribute to the exceptionally high shift for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.

3.2 Introduction

The effect of molecular structure variations on spectroscopic parameters is a long-standing research theme. Transition metal complexes are prime examples for the study of such effects, illustrated by the classic quest to determine the variation of the ligand-field parameter $10Dq$ with metal-ligand atom distance.⁶⁸⁻⁷⁰ Current interest in these phenomena is driven by the use of luminescence phenomena in areas such as vapochromism^{16, 112} or new materials for organic light-emitting diode (OLED)^{13, 113} or chemosensor^{18, 114} applications, areas where subtle structural effects play an important role.¹¹⁵ In the recent literature, platinum(II) square-planar complexes are also of interest for their mechanochromic properties¹¹⁶⁻¹¹⁸ which can be used to

design luminescent switches that are stimuli-responsive, potentially useful for optical sensing and recording.^{119, 120} Mechanochromic shifts of the luminescence maxima can decrease in energy by several thousand wavenumbers for different complexes upon mechanical grinding. These effects are typical for metal-to-ligand charge transfer (MLCT) or ligand-to-ligand CT (LLCT) transitions and can originate from singlet or triplet states. The complexes studied in the following show more modest shifts of the maxima on the order of 500 cm⁻¹ either to higher or lower energy.

Experimental and recent theoretical work relating quantitative structure variations to spectroscopic trends has focused on octahedral transition metal compounds, mainly halides⁶⁸⁻⁷⁰ and oxides such as NiO with perfectly octahedral [NiO₆]⁴⁻ motifs.^{63, 67} Variable external pressure, generated by diamond-anvil cells, is a convenient experimental means to vary structures, including metal-ligand distances in the model compounds. An illustrative example is [VCl₆]³⁻, for which 10Dq is calculated to vary by +38 cm⁻¹/kbar,⁷⁰ close to the experimental value of +47 ± 3 cm⁻¹/kbar determined from luminescence maxima of Cs₂NaYCl₆:V³⁺.⁷⁴ This shift is due to the V-Cl bond length decrease calculated to be -11 × 10⁻⁴ Å/kbar.⁷⁰ The best characterized experimental data are reported for NiO, where structural change has been correlated with shifts of absorption bands. The value of 10Dq shifts by +8 cm⁻¹/kbar⁶⁷ and a Ni-O bond length decrease of -2.8 × 10⁻⁴ Å/kbar⁶³ are reported, somewhat smaller variations than for [VCl₆]³⁻, possibly due to the harder ligands.

Only very few molecular compounds have been studied in this much detail, mainly due to the lack of variable-pressure structural information.¹²¹ Nevertheless, it is relevant to quantitatively determine structure variations and their effects on luminescence spectra, as molecular transition metal compounds have application potential as luminescent sensors,^{18, 114} in OLED devices¹³ and as luminescent switches with mechanochromic properties.¹¹⁶⁻¹¹⁸ In the following, we explore the luminescence spectra of two square-planar platinum(II) complexes with bidentate dithiocarbamate ligands. We focus on understanding the origins of temperature and pressure-induced shifts, with the goal of obtaining new insight on such phenomena in square-planar molecular complexes^{16, 25, 55} such as the classic coordination compounds with d-d luminescence in the red spectral region studied here.

3.3 Experimental section

3.3.1 General procedures

All reactions were carried out in air. $[\text{Pt}(\text{tht})_2\text{Cl}_2]$ ¹²² (tht = tetrahydrothiophene), and $[\text{PPN}](\text{dopDTC})$,¹²³ (PPN = *bis*(triphenylphosphine)iminium; dopDTC = di(*o*-pyridyl)dithiocarbamate) were synthesized according to literature procedures. Caution! Tetrahydrothiophene should only be handled in a well-ventilated fumehood. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received. The synthesis, characterization and crystal structure of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are published.⁹⁰

Infrared spectra were recorded on a Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometer equipped with a Pike MIRacle attenuated total reflection (ATR) sampling accessory. Microanalyses (C, H, N, S) were performed by Paul Mulyk at Simon Fraser University on a Carlo Erba EA 1110 CHN elemental analyzer.

3.3.2 Synthesis of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$

To a solution of $\text{PtCl}_2(\text{tht})_2$ (0.330 g, 0.75 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added a CH_2Cl_2 (20 mL) solution of $[\text{PPN}](\text{dopDTC})$ (1.23 g, 1.57 mmol), and the mixture was stirred at room temperature. After 2 days of stirring, the resulting bright yellow powder of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ was collected by centrifugation. Yield: 0.233 g, 40.5%. The supernatant was left undisturbed, and after several days orange-yellow crystals formed that were suitable for single-crystal X-ray diffraction. Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}_4\text{Pt}$: C, 38.42%; H, 2.34%; N, 12.22%; S, 18.65%. Found: C, 38.27%; H, 2.17%; N, 12.01%; S, 18.85%. IR (ATR, cm^{-1}): 1586 (m), 1462 (m), 1429 (m), 1371 (vs), 1299 (m), 1277 (m), 1197 (w), 1144 (w), 1040 (w), 996 (w), 880 (w), 858 (w), 771 (m), 741 (m). Frequencies are in good agreement with values obtained by variable-temperature Raman spectroscopy as documented in Figures A10.9 and A10.10 (annexe).

3.3.3 X-ray crystallography

Crystals of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ were coated in Paratone oil and mounted onto a MiTeGen Micromount, and the data were collected at 100 and 296 K. Additional crystallographic information, including selected bond lengths and angles, is presented in Tables VIII and IX. All

diffraction data were processed with the Bruker Apex II software suite. The structures were solved using the intrinsic phasing method.¹²⁴ Subsequent refinements were performed using ShelXle.¹²⁵ ($I_0 \geq 2.0\sigma(I_0)$). Diagrams were prepared using ORTEP-3¹²⁶ and POV-RAY.¹²⁷

3.3.4 Luminescence, Raman, and absorption spectroscopy

Luminescence and Raman spectra of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ were measured using an InVia spectrometer coupled to an imaging microscope (Leica) and argon ion lasers. The excitation wavelengths used were 488 nm for all luminescence measurements and 785 nm for 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 a Nujol oil medium, for pressure-transmitting. Ruby is also added in the gasket to calibrate the pressure.¹²⁸ All spectra were corrected by calibration with a tungsten lamp to adjust for system response. Absorption spectra were measured on a Cary 6000i UV-vis-near-IR spectrophotometer.

3.4 Results

3.4.1 Synthesis and structure of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$

The addition of a dichloromethane solution of $[\text{PPN}](\text{dopDTC})$ ($[\text{PPN}]^+ = \text{bis}(\text{triphenylphosphine})\text{iminium}$; $(\text{dopDTC})^- = \text{di}(o\text{-pyridyl})\text{dithiocarbamate}$) to a dichloromethane solution of $\text{PtCl}_2(\text{tht})_2$ resulted in the formation of a yellow precipitate of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ after 2 days of stirring. Crystals were obtained from slow evaporation of a dichloromethane solution of the reaction mixture. Molecular structures for both $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ and the previously published⁹⁰ $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are shown in Figure 3.2. The structure of the new compound $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ at 296 K shows that the platinum(II) center is in a slightly distorted square-planar coordination geometry consisting of four sulfur atoms from the two chelating dithiocarbamate ligands with unremarkable Pt-S bond lengths between 2.320(4) and 2.323(4) Å (see Table IX); this is a typical binding motif found in platinum dithiocarbamate compounds.⁴⁸ The two dithiocarbamate NCS_2 and the PtS_4 motifs are nearly but not exactly

planar; the S-Pt-S bond angles are 176.32° and 176.63° rather than the usually observed crystallographically imposed 180° for symmetric square-planar compounds,⁴⁸ as seen in Figure 3.2. This slight distortion is also shown in the incline of the NCS_2 and PtS_4 planes relative to each other at angles of 6° and 25° , resulting in an overall slightly bowed structure in the direction of the next nearest $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ unit, as illustrated in Figure 3.3. The two pyridyl rings break the inversion symmetry of the overall structure. In addition, the peripheral pyridyl groups prevent Pt(II)-Pt(II) stacking by forming a hydrogen bonding network with discrete dimers with substantially different orientations, as illustrated in Figure 3.3. The complexes organize themselves in a “two-dimer picture”, as seen in Figure A10.11 (annexe). The intermolecular contacts include long contacts of 3.312 \AA between the platinum center and a hydrogen atom from the *o*-pyridyl group, as shown in Figure 3.3. The metal-metal distance within the dimer in Figure 3.3 is 4.195 \AA , a very long distance which restricts the possibility of an interaction.

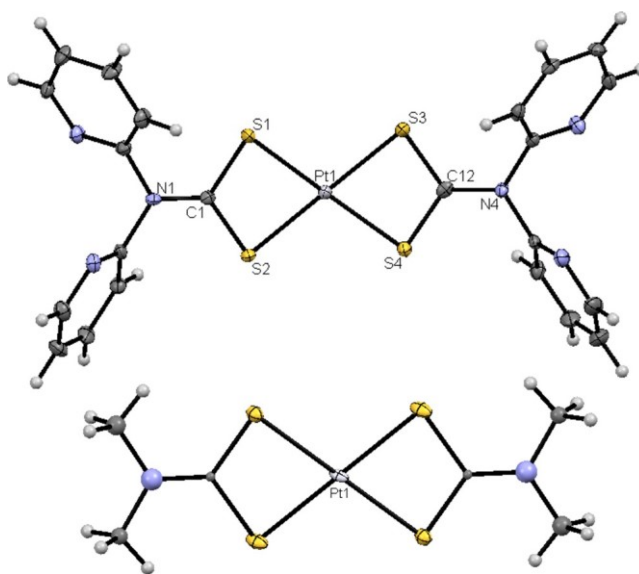


Figure 3.2. Molecular structure of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ (top) and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (bottom). Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

In contrast, the structure of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ has a perfectly planar metal PtS_4 system with S-Pt-S angles of 180° and an inversion center, as seen in Figure 3.2. The molecular structure is similar to other platinum(II) dithiocarbamate complexes.¹²⁹⁻¹³¹ The crystal packing consists of sheets with intermolecular Pt-H distances of 2.916 \AA , as shown in Figures 3.4 and A10.12, A10.13 and A10.14 (annexe). The structure was reported⁹⁰ at two temperatures: 100 and 300 K.

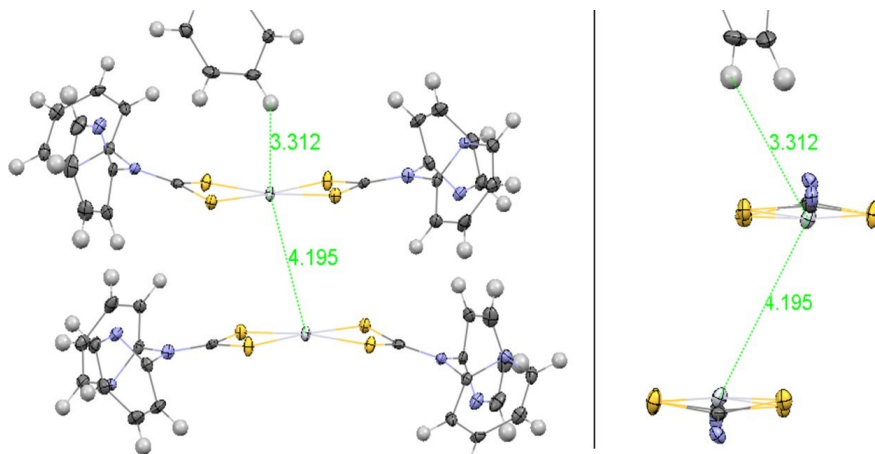


Figure 3.3. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$. Intermolecular distances between Pt and H from the pyridyl substituent and between the two metal centers are represented in green. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

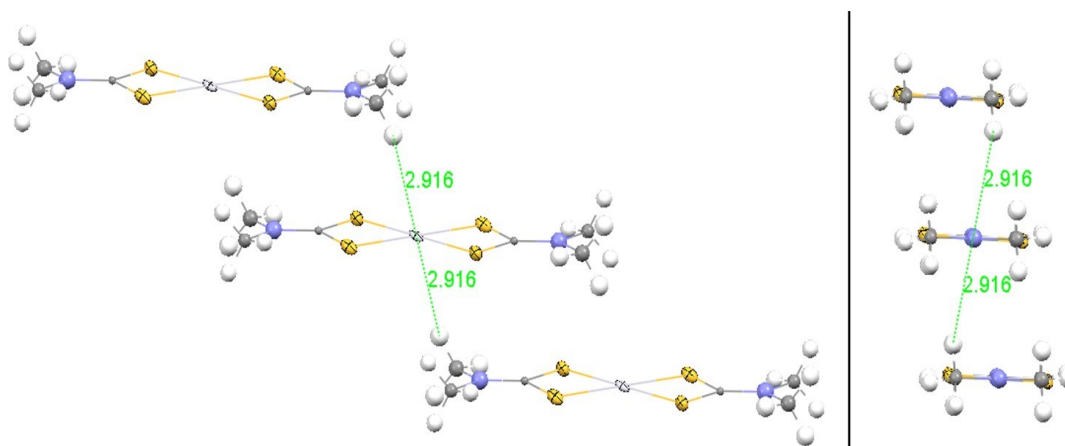


Figure 3.4. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. Intermolecular distance between Pt and H from the methyl substituent is represented in green. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Tableau VIII. Crystallographic data for [Pt(dopDTC)₂] at 100 K and 296 K

| | 100 K | 296 K |
|---|---|---|
| Chemical formula | C ₂₂ H ₁₆ N ₆ PtS ₄ | C ₂₂ H ₁₆ N ₆ PtS ₄ |
| Formula Mass | 687.77 | 687.77 |
| Crystal system | Monoclinic | Monoclinic |
| <i>a</i> /Å | 14.8473(8) | 14.908(3) |
| <i>b</i> /Å | 11.6616(6) | 11.805(3) |
| <i>c</i> /Å | 14.8428(8) | 14.952(4) |
| <i>α</i> /° | 90 | 90 |
| <i>β</i> /° | 116.2755(8) | 115.626(3) |
| <i>γ</i> /° | 90 | 90 |
| Unit cell volume/Å ³ | 2304.4(2) | 2372.6(10) |
| Temperature/K | 100(2) | 296(2) |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| No. of formula units per unit cell, <i>Z</i> | 4 | 4 |
| Absorption coefficient, <i>μ</i> /mm ⁻¹ | 6.476 | 6.290 |
| No. of reflections measured | 31926 | 18586 |
| No. of independent reflections | 4223 | 4330 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0421 | 0.1016 |
| Final <i>R</i> _{<i>I</i>} values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0212 | 0.0694 |
| Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0513 | 0.1438 |
| Final <i>R</i> _{<i>I</i>} values (all data) | 0.0243 | 0.0949 |
| Final <i>wR</i> (<i>F</i> ²) values (all data) | 0.0629 | 0.1562 |
| Goodness of fit on <i>F</i> ² | 1.198 | 1.092 |

Tableau IX. List of selected bond lengths and angles for [Pt(dopDTC)₂].

| | 100 K | 296 K |
|---------------------|-----------|----------|
| Bond lengths (Å) | | |
| Pt(1) – S(1) | 2.310(1) | 2.325(4) |
| Pt(1) – S(2) | 2.324(1) | 2.320(4) |
| Pt(1) – S(3) | 2.320(1) | 2.323(4) |
| Pt(1) – S(4) | 2.330(1) | 2.330(4) |
| C(1) – S(1) | 1.718(5) | 1.69(2) |
| C(1) – S(2) | 1.716(5) | 1.70(2) |
| C(1) – N(1) | 1.336(6) | 1.36(2) |
| C(12) – S(3) | 1.713(5) | 1.69(1) |
| C(12) – S(4) | 1.718(5) | 1.72(2) |
| C(12) – N(4) | 1.342(6) | 1.37(2) |
| Pt(1) – S(2)' | 3.934(1) | 4.032(5) |
| S(2) – S(4)' | 4.040(2) | 4.176(6) |
| Bond angles (°) | | |
| S(1) – Pt(1) – S(2) | 74.69(5) | 74.2(2) |
| S(3) – Pt(1) – S(4) | 74.97(5) | 74.8(2) |
| S(1) – Pt(1) – S(3) | 103.92(5) | 104.8(2) |
| S(2) – Pt(1) – S(4) | 106.04(5) | 105.8(2) |
| S(1) – C(1) – S(2) | 109.9(3) | 111.5(8) |
| N(1) – C(1) – S(1) | 124.0(4) | 124(1) |
| N(1) – C(1) – S(2) | 126.1(4) | 125(1) |
| S(3) – C(12) – S(4) | 111.1(3) | 111.9(8) |
| N(4) – C(12) – S(3) | 124.0(4) | 123(1) |
| N(4) – C(12) – S(4) | 124.8(4) | 124.5(1) |

(') Symmetry operation: $I - x, I - y, I - z$.

3.4.2 Variable-temperature luminescence spectroscopy

Figure 3.5 shows the luminescence spectra of platinum(II) complexes with dithiocarbamate ligands, [Pt(dopDTC)₂] (a) and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] (b). The spectra show an opposite shift of the maxima with an increase of temperature, as represented in the inset. For [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], luminescence maxima show a blue shift of $+1.6 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ with increasing temperature, as observed for several similar complexes, including platinum(II) *bis*(diethyldithiocarbamate) ([Pt(EDTC)₂]) with shift of $+4.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ and platinum(II) *bis*(pyrrolidine-*N*-dithiocarbamate) ([Pt(PDTC)₂]), with a shift of $+3.8 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.⁴⁸ This is due to efficient vibronic intensity mechanisms in molecules with inversion symmetry.⁵⁶ These compounds all show d-d luminescence transitions with a blue shift of the maxima with

increasing temperature and a significant broadening of the spectra toward higher energy, as seen for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ in Figure 3.5b. In contrast, the luminescence maxima of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ show a distinct shift to lower energy by $-2.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, as shown in the inset to Figure 3.5. The negative slope can obviously not be due to the vibronic intensity effects dominating for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The width of the luminescence band stays constant within experimental precision at 2900 cm^{-1} , confirming that vibronic intensity mechanisms are less efficient in this case. For both compounds, Raman spectra do not show evidence for structural phase transitions at variable temperature in either compound, as seen in Figures A10.9 and A10.10 (annexe).

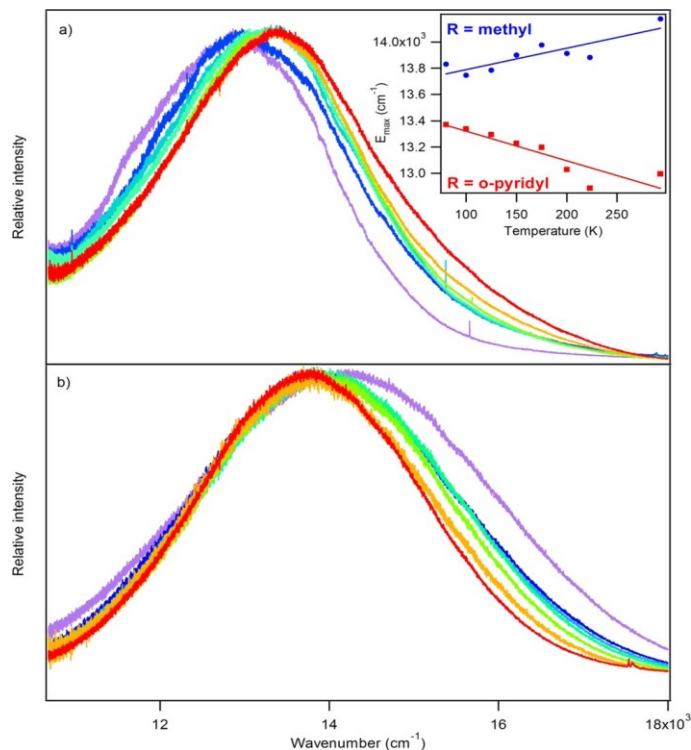


Figure 3.5. (a) Luminescence spectra of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ crystals. Temperature-dependent spectra are shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 223 K (red to purple). (b) Luminescence spectra of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystals. Temperature-dependent spectra are shown at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (red to purple). The inset shows the evolution of the maxima from luminescence spectra for each temperature. Red squares are for $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$, and blue dots are for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.

3.4.3 Variable-pressure luminescence spectroscopy

Figure 3.6 shows luminescence spectra of the two title compounds at variable pressure. Both compounds show a blue shift with increase of pressure, as well as no significant broadening of the luminescence bands. An obvious difference of the pressure-induced shift of the maxima is noticeable from the spectra of the two complexes. The shift for [Pt(dopDTC)₂] is $+11 \pm 1$ cm⁻¹/kbar, which is identical within experimental precision to the shifts reported for other dithiocarbamate complexes, such as [Pt(EDTC)₂], [Pd(EDTC)₂], and [Pd(PDTC)₂], with published shifts of +15, +9, and +13 cm⁻¹/kbar,⁴⁸ respectively, as shown in Table XX (annexe). Other square-planar complexes with d⁸ configured metal centers and +2 oxidation states show similar shifts, such as +24 cm⁻¹/kbar for (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄]²⁵ and +29 cm⁻¹/kbar for (*n*-Bu₄N)₂[Pd(SCN)₄].²⁵ Variable-pressure absorption spectra also show similar shifts, such as +13 cm⁻¹/kbar for Ni[(C₂H₅)₂P(CH₂)₂P(C₂H₅)₂]₂I₂¹³² and +13 cm⁻¹/kbar for [Ni(isopropyl-PPh₂)₂Br₂].¹³² According to these numerical values, the shift of the luminescence maxima observed for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] is quite surprising, being significantly higher with a value of $+47 \pm 3$ cm⁻¹/kbar. A simple correlation with bulk quantities such as densities is not possible, as illustrated by the following comparison: K₂[Pt(SCN)₄] with a density of 2.775 g/mL shows a pressure-induced shift of +10 cm⁻¹/kbar. (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄] with a lower density of 1.351 g/mL shows an increased shift of +24 cm⁻¹/kbar, as given in Table XX (annexe). [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt(dopDTC)₂] have densities of 2.587 and 1.982 g/mL, respectively, and show shifts of +47 and +11 cm⁻¹/kbar, i.e., a higher shift for the higher density solid, different from the observation for K₂[Pt(SCN)₄] and (*n*-Bu₄N)₂[Pt(SCN)₄]. This comparison for related compounds indicates that specific structural features beyond bulk quantities such as densities have to be considered.

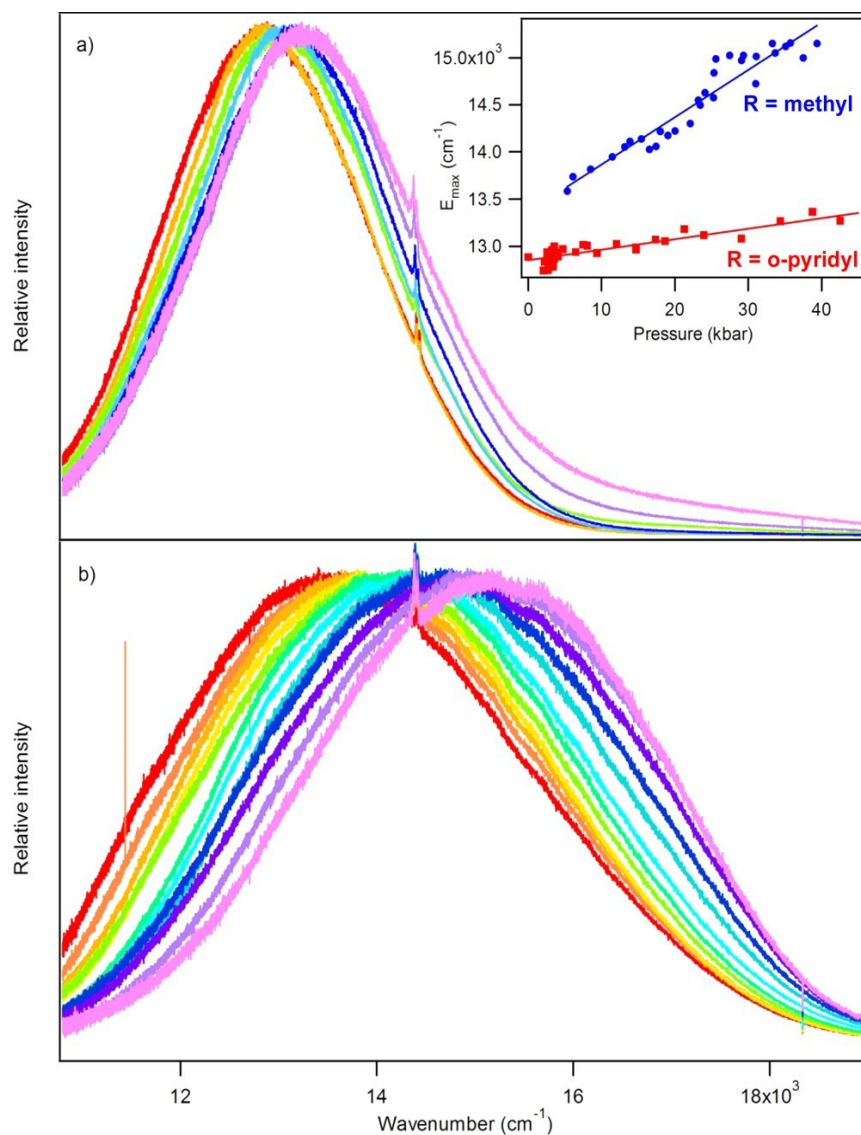


Figure 3.6. (a) Luminescence spectra of [Pt(dopDTC)₂] crystals. Pressure-dependent spectra are shown at 2, 4, 12, 17, 21, 34, and 43 kbar (red to pink). (b) Luminescence spectra of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] crystals. Pressure-dependent spectra are shown at 5, 6, 8, 11, 13, 19, 22, 23, 24, 25, 27, and 33 kbar (red to pink). The inset shows the evolution of the maxima from luminescence spectra for each pressure. Red squares are for [Pt(dopDTC)₂], and blue dots are for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂].

3.5 Discussion

The broad, weak luminescence bands in the red spectral region observed for both [Pt(dopDTC)₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] are characteristic for d-d transitions. Density functional theory (DFT) calculations for a [Pt(DTC)₂] complex also support this assignment¹³³ and clearly illustrate that the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) orbital has significant d_{x²-y²} σ* character. The lowest energy electronic transition corresponds to the classic ligand-field excitation involving a transfer of an electron to a σ* orbital, leading to broad bands. The transition is a symmetry forbidden transition for structures with an inversion center, leading to the low molar absorptivities, given for [Pt(dopDTC)₂] in Figure A10.15 (annexe).

3.5.1 Variable-temperature luminescence spectroscopy

The shift of the luminescence maximum of [Pt(dopDTC)₂] to lower energy with increasing temperature is surprising. Two effects of increasing temperature have to be considered:

(i) Boltzmann populations change with temperature, with increasing population of *u* parity vibrational levels leading to significant vibronic intensity as the parity selection rule is temporarily relaxed (in the absence of inversion symmetry this selection rule is always inactive). This vibronic intensity leads to a broadening of the spectra toward higher energy as temperature increases since more highly allowed transitions originate from higher vibrational levels of the emitting state. The broadening is obvious from the variable-temperature spectra in Figure 3.5b. Band widths at half-height for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt(dopDTC)₂] in Figure 3.7 illustrate this behavior and the difference between the two compounds. The band widths for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] are fitted to the conventional $\coth(\omega_{\text{eff}}/2kT)$ ⁵⁶ expression to evaluate an average frequency of the *u* parity enabling modes ω_{eff} , using a value of 0.695 cm⁻¹/K for the Boltzmann constant *k*. This approach is well established to study the vibronic intensities of temperature-dependent absorption transitions, both in terms of band widths at half-height and integrated band intensities.^{56, 60} The fit to the experimental half-widths of luminescence bands shown in Figure 3.7 leads to a ω_{eff} value of 375 ± 35 cm⁻¹. This value is close to the 380 cm⁻¹ Pt-S stretching frequencies of platinum(II) complexes with dithiocarbamate ligands,^{48, 134}

supporting the assignment of the broadening as a vibronic effect. The broadening toward higher energy also shifts the band maxima toward higher energy. This behavior has been reported for several square-planar platinum(II) complexes.⁹⁰ In the absence of inversion symmetry, this selection rule is inactive and no broadening of the luminescence band toward higher energy is expected in the spectra of such complexes, as illustrated by [Pt(dopDTC)₂] with the constant average bandwidths of 2900 cm⁻¹ shown in Figure 3.7. The molar absorptivity of the corresponding absorption band is lower than 5 M⁻¹ cm⁻¹, and a precise bandwidth cannot be determined, as illustrated by the comparison of absorption and luminescence spectra in Figure A10.15 (annexe). Four-coordinate complexes with mixed ligand spheres also show no or much smaller vibronic intensity effects, even though molar absorptivities for such compounds are not higher by orders of magnitude than for the title compounds. Since the vibronic intensity mechanism is not efficient for [Pt(dopDTC)₂], a constant energy of the band maximum is expected based on this point alone, in marked contrast to the decrease shown in the inset to Figure 3.5.

(ii) Gradual structure changes with temperature also lead to changes of transition energies. The ligand-field model provides clear expectations, in close analogy to the effects studied for octahedral complexes:^{67, 70} a decrease of the ligand-field strength is expected to lead to lower d-d transition energies in square-planar complexes. The ligand-field strength decreases for longer metal-ligand bonds, as qualitatively stated^{58, 135} and calculated in the theoretical studies analyzing 10Dq variations with bond length for octahedral complexes,^{58, 68, 135, 136} as shown in Table XXI (annexe). As temperature increases, bond lengths increase and the band maximum is expected to shift to lower energy, as observed for [Pt(dopDTC)₂]. The decreasing ligand-field strength due to bond length increases is therefore dominant in [Pt(dopDTC)₂] due to the lack of inversion symmetry, leading to an exceptionally clear-cut situation allowing one to compare temperature-induced structure changes and spectroscopic shifts. This is exceptional, as the shift observed for [Pt(dopDTC)₂] is usually masked by vibronic intensity gain in compounds with perfect inversion symmetry.

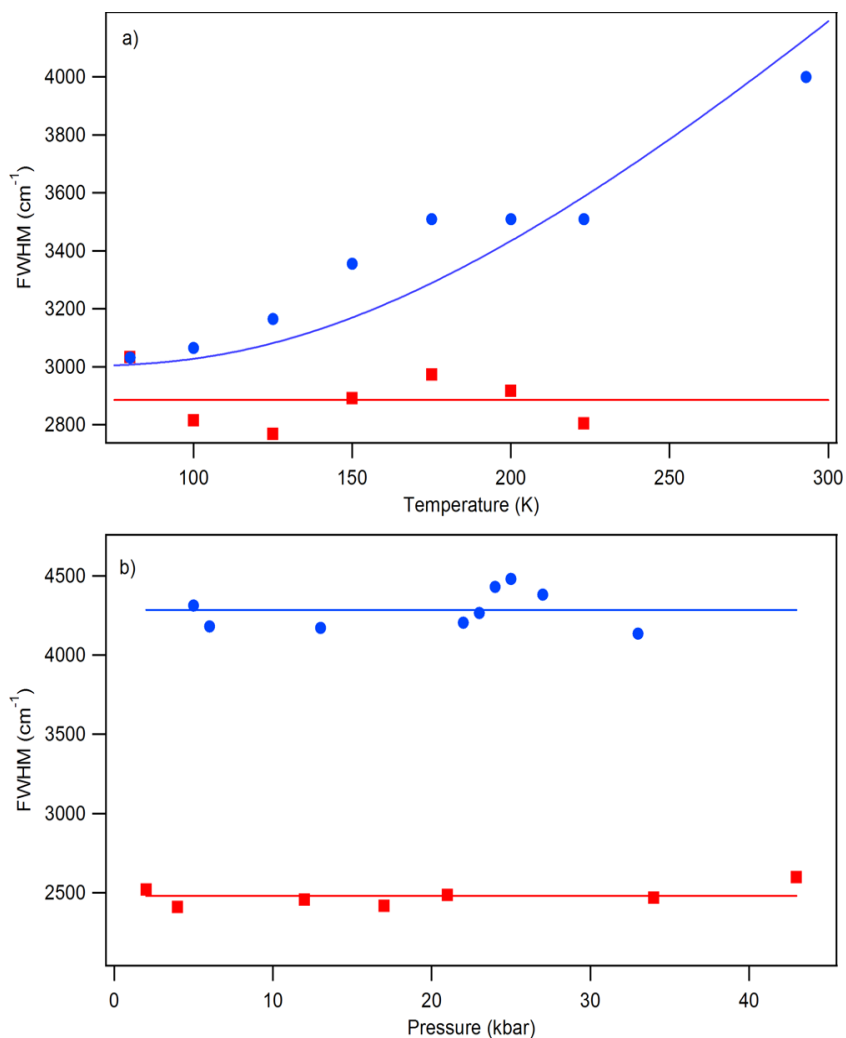


Figure 3.7. Evolution of the full width at half-maximum of the temperature-dependent luminescence spectra (a) and of the pressure-dependent luminescence spectra (b) of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (blue circles) and $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ (red squares). For temperature-dependent data, $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ tendency is fixed at the average value of the maxima, which is $2885 \pm 36 \text{ cm}^{-1}$. For pressure-dependent data, $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ tendencies are fixed at the average values of the maxima, which are 4285 ± 42 and $2480 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$, respectively.

3.5.2 Structural modifications and effect on the d-d transition energy

Effects of ground-state structural changes on luminescence spectra can be explored in detail with both variable-temperature and variable-pressure experiments. Expected qualitative trends can often be derived from ligand-field or MO arguments, as the energy gap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and LUMO is affected by structural changes. The orbitals implied can be stabilized or destabilized by those changes. Such variations cause the

luminescence spectra to shift in energy without major changes of the band shape. An increase of pressure will decrease the unit cell volume and shorten bond lengths. This destabilizes the LUMO level of the title complexes, since the $d_{x^2-y^2}$ orbital is prominently involved in σ bonding.⁵² It will also destabilize the HOMO, but in a less important way, since this orbital is not involved in σ bonding for square-planar complexes.¹³⁶ Therefore, the HOMO-LUMO energy difference increases with increasing pressure, in direct formal analogy with the temperature effect for [Pt(dopDTC)₂].

Comparisons with effects of structure variations and band maxima changes in the literature can be used to support our interpretation that the shift observed for [Pt(dopDTC)₂] in variable-temperature luminescence spectra is due to structural modifications. A first example is the [CoCl₄]²⁻ tetrahedral fragment in a metal-organic network under pressure, showing Co-Cl bond length changes of -8×10^{-4} and -6×10^{-4} Å/kbar.¹³⁷ This change can be approximately related to the energy increase of 10Dq by $+14 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ⁷⁶ determined from absorption spectra of CoCl₂ where the cobalt(II) coordination geometry is a distorted octahedron. This is on the same order of magnitude as for octahedral [NiO₆]⁴⁻ in NiO, with its Ni-O bond length change of -2.8×10^{-4} Å/kbar⁶³ and an increase of 10Dq by $+8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁶⁷ Table X compares these values to [Pt(dopDTC)₂], with bond lengths determined at 100 and 296 K and a -460 cm^{-1} shift of the luminescence maxima over this temperature range. The Pt-S1 bond length increases by 0.015 Å between 100 and 296 K. Changes for the other three Pt-S bond lengths are not significant within three standard deviations of the values in Table IX, but the Pt-S stretching frequencies clearly decrease with increasing temperature, as shown in Figure A10.9 (annexe), indicating that the bond lengths increase. Assuming a variation of the transition energy by 460 cm^{-1} , we can estimate the M-X bond length changes for the cobalt(II) and nickel(II) reference systems using the ratios given earlier. For [CoCl₄]²⁻, the estimated Co-Cl bond length changes are 0.026 and 0.020 Å and Ni-O bond lengths change by 0.016 Å, as summarized in Table X. These changes are similar in magnitude to the bond length change of 0.015 Å for the Pt-S1 bond in [Pt(dopDTC)₂], supporting the interpretation of the shift to lower energy at higher temperature as a consequence of structural change, notably metal-ligand bond length decreases.

A recent variable-temperature study of absorption spectra and crystal structures of Jahn-Teller distorted octahedral [CuCl₆]⁴⁻ gives a variation of 10Dq by $-2.66 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$,⁶⁰ which is

similar to the value of $-2.3 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ determined here for $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ and allowing for a comparison with our results. The shifts of the $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ absorption maxima cannot be used to separate the contributions of vibronic effects and structure changes. Both lead to shifts toward lower energy in absorption spectra, in contrast to the luminescence results presented here, where the vibronic intensity appears on the high-energy side of the band. Luminescence spectroscopy allows therefore a clearer analysis of shifts at variable temperature. The $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ chromophores show variable-temperature Cu-Cl bond length changes of -24×10^{-5} , -1×10^{-5} , and $+5 \times 10^{-5} \text{ \AA}/\text{K}$. Again calculating the bond length changes corresponding to a 460 cm^{-1} variation of the band maximum, we obtain values of -0.042 , -0.002 , and $+0.009 \text{ \AA}$, for the Cu-Cl bond length changes, as given in Table X. The Jahn-Teller distortion leads to very uneven bond length changes with temperature. Nevertheless, these values are still comparable to those in Table X, further supporting our conclusion that the variable-temperature shift of the luminescence maximum of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ is due to bond length changes. To the best of our knowledge, this is the first such analysis for a square-planar complex, made possible by the small structural distortion leading to the absence of inversion symmetry at the platinum(II) site in $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$.

Excited-state structural changes are another factor influencing shifts of luminescence maxima with pressure. The dominant structural change in the emitting state is an increase of the Pt-S bond lengths.²⁵ A stronger bond length change leads to a broader band. It is important to consider the variable-temperature spectra of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ for a comparison of band widths. At low temperature, the bandwidths are similar, on the order of 3000 cm^{-1} , as shown in Figure 3.5a, indicating similar excited-state structural changes. The room-temperature bandwidth of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ increases due to vibronic intensity mechanisms, not causing different excited-state structure changes. In addition, several platinum(II) complexes with sulfur ligand atoms from different ligands are expected to have different excited-state structures, but show similar pressure-induced shifts, as summarized in Table XX (annexe).

Tableau X. Comparison of the variation of selected bond lengths with decreasing temperature or increasing pressure for [Pt(dopDTC)₂], [CuCl₆]⁴⁻, [CoCl₄]²⁻, and NiO.

| Complexes | Shift (band maxima) | M-L bond | Variation of the bond length for 460 cm ⁻¹ (Å) | Ref. |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------|---|------|
| [Pt(dopDTC) ₂] | 2.3 cm ⁻¹ /K | Pt-S1 | -0.015 | a |
| | | Pt-S2 | +0.004 | |
| | | Pt-S3 | -0.003 | |
| | | Pt-S4 | 0.000 | |
| [CuCl ₆] ⁴⁻ | 2.66 cm ⁻¹ /K | in-plane Cu-Cl1 | -0.002 | b |
| | | in-plane Cu-Cl2 | -0.042 | |
| | | out-of-plane Cu-Cl3 | +0.009 | |
| [CoCl ₄] ²⁻ | 14 cm ⁻¹ /kbar | Co-Cl1 | -0.026 | c |
| | | Co-Cl2 | -0.020 | |
| NiO | 8 cm ⁻¹ /kbar | Ni-O | -0.016 | d |

^aThis work. ^bReference 133. ^cReferences 137 and 52. ^dReferences 63 and 67.

3.5.3 Effect of intermolecular interactions on pressure-dependent luminescence spectra

We can estimate the change in the bond length for a pressure of 33 kbar based on the approach described earlier for variable-temperature data. From the shift of +14 cm⁻¹/kbar for CoCl⁷⁶ we obtain a Co-Cl bond length change of -0.026 Å at 33 kbar. For Ni-O, with a shift of +8 cm⁻¹/kbar,⁶⁷ the change is -0.009 Å. For [Pt(dopDTC)₂], the shift of the luminescence maximum between ambient pressure and 33 kbar is +363 cm⁻¹, similar to the variation by 4603 cm⁻¹ between 100 and 296 K discussed earlier. We estimate Pt-S bond length changes of -0.012 Å over the ambient to 33 kbar pressure range, again very similar to the reported values for Co-Cl and Ni-O bonds. In contrast, [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] shows a significantly higher shift of its luminescence maximum with pressure by +47 ± 3 cm⁻¹/kbar, leading to an estimated -0.051 Å bond length change, higher by approximately a factor of 4 than for [Pt(dopDTC)₂]. Pt-S bond

lengths are very similar for many platinum(II) dithiocarbamate complexes, e.g., 2.310-2.330 Å for [Pt(dopDTC)₂] and 2.313-2.325 Å for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] or 2.289-2.309 Å for [Pt(EDTC)₂].¹²⁹ The Pt-S Raman frequencies of the M-S₄ modes are also similar, as shown in Figures A10.9 and A10.10 (annexe): 345, 357, and 412 cm⁻¹ for [Pt(dopDTC)₂], 345 and 429 cm⁻¹ for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], and 343 and 393 cm⁻¹ for [Pt(EDTC)₂].⁴⁸ The similarity of the Pt-S bond lengths and frequencies does not support a much stronger pressure-induced bond length decrease for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] than for [Pt(dopDTC)₂] and [Pt(EDTC)₂]. The unusually high pressure-induced shift of the maxima of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] is therefore most likely due to other factors, with intermolecular interactions being the most obvious candidates. Strong intermolecular interactions perpendicular to the molecular plane of square-planar complexes have been shown to lead to variable-pressure shifts of the d-d luminescence maxima to lower energy. An illustrative example is [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂] with a shift of -100 cm⁻¹/kbar due to increasing Pt-H interactions at higher pressures.⁸² This intermolecular interaction does not only cancel the shift of the maxima to higher energy (+24 cm⁻¹/kbar for [Pt(SCN)₄]²⁻)²⁵ due to the ligand-field increase with pressure but dominates the total trend, resulting in a shift to lower energy. In view of this comparison, the +47 ± 3 cm⁻¹/kbar shift for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] suggests a weakening of intermolecular interactions as pressure increases, a highly unusual situation. The shift of approximately +10 cm⁻¹/kbar due to the pressure-induced ligand-field increase in *bis*(dithiocarbamate) complexes indicates that the weakening of intermolecular interactions contributes on the order of +37 cm⁻¹/kbar to the total shift for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. This is a much lower absolute value than for [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂]. Weaker Pt-H interactions at high pressure are possibly due to a rotation of the relevant methyl group, which is not possible for the rigid Pt-H geometry in [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂].⁸² The Pt-H alignment in [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] is illustrated in Figures 3.4 and A10.13 (annexe). The shortest Pt-H distance is less than 3 Å at ambient pressure, and it likely increases at higher pressure due to either rotation of the CH₃ groups or slipping of the planes containing the luminophores, since the crystal packing is organized in sheets, as shown in Figures A10.12, A10.14 and A10.16 (annexe). The latter is not possible for [Pt(dopDTC)₂] and [Pt(EDTC)₂], as shown in Figures A10.11 and A10.17-A10.19 (annexe). The crystal structures of these two compounds do not consist of sheets, therefore blocking such slides. [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] illustrates for the first time that intermolecular

interactions can lead to stronger shifts of the luminescence maxima as pressure increases, illustrating the rich variety of intermolecular interactions involving a square-planar d^8 complex and C-H bonds, recently probed by variable-pressure crystallography and vibrational spectroscopy for a nickel(II) complex.³⁸ Ambient-pressure crystallography on square-planar dithiocarbamate complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) also reveals evidence of such intermolecular interactions.³⁷ The detailed comparisons of variable-temperature and variable-pressure variations of luminescence band maxima, vibrational frequencies, and bond lengths presented here provide significant new insight on such effects.

3.6 Conclusion

The comparison of trends for d-d luminescence spectra of structurally and electronically similar platinum(II) complexes shown here reveals distinct characteristics due to structural differences both at the molecular level and in intermolecular packing. The rich variations of luminescence properties at variable temperature and pressure are due to small, continuous structural changes without sudden phase transitions. To the best of our knowledge, the $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ complexes are the first case where variable-temperature luminescence spectra show shifts in opposite directions despite similar structure variations over the same temperature range. The lack of inversion symmetry at the platinum(II) center in $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ allows the first observation of the effect of metal-ligand bond length changes from variable-temperature luminescence spectra for square-planar complexes. The variable-pressure luminescence spectra of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ reveal a stronger increase of the band-maxima energies with increasing pressure, in marked contrast to the decreasing energies reported before and assigned to intermolecular interactions with neighboring C-H bonds. The comparisons at variable temperature and pressure demonstrate that several important factors beyond the traditional changes of metal-ligand bond length and octahedral ligand-field strength reported in the literature have to be considered for molecular solids.

4. Temperature and pressure variations of d–d luminescence band maxima of *bis*(pyridylalkenolato)-palladium(II) complexes with different ligand substituents: opposite-signed trends

Stéphanie Poirier, Lisa Czypiel, Nicolas Bélanger-Desmarais, Sanjay Mathur, Christian Reber, *Dalton Transactions*, 2016, 45, 6574-6581.

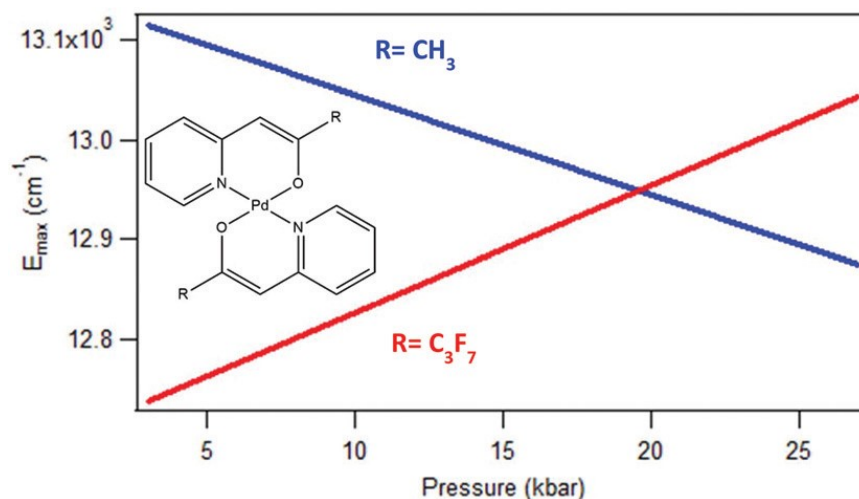


Figure 4.1. Opposite shift of the luminescence maxima of two d^8 -configured *bis*(pyridylalkenolato)palladium(II) complexes, $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ is observed at variable pressure.

J'ai effectué la caractérisation spectroscopique des deux composés et l'ensemble du traitement de données. J'ai rédigé avec Christian Reber presque l'entièreté de l'article. Nicolas Bélanger-Desmarais a fait les calculs DFT présentés dans l'article et rédigé la section 4.3.3. La collaboratrice Lisa Czypiel, dans le groupe de Sanjay Mathur, a effectué la synthèse des composés.

4.1 Abstract

Luminescence spectra of two d^8 -configured *bis*(pyridylalkenolato)palladium(II) complexes, $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$, are presented at variable temperature and pressure. Bands are assigned as d-d transitions. The heptafluoropropyl and methyl substituents on the ligands have different steric demands, influencing luminescence spectra. Broad bands with maxima at approximately 12700 cm^{-1} (790 nm) for ligands with heptafluoropropyl substituents and 12100 cm^{-1} (830 nm) for ligands with methyl substituents and widths of approximately 2100 cm^{-1} for both complexes are observed at 80 K. Quenching of the luminescence is observed as temperature increases. The maxima of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ show a shift of $-0.9 \pm 0.1\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ due to broadening of the spectra to lower energy. The luminescence maxima of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ shift in the opposite direction by $+7.2 \pm 0.7\text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Shifts with different signs are also obtained from variable-pressure luminescence spectra, with values of $+13 \pm 2\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $-15 \pm 7\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$, respectively. The pressure-induced decrease is unusual and likely caused by intermolecular interactions involving the palladium(II) center and a vinylic proton of a neighboring complex.

4.2 Introduction

Square-planar d^8 -configured palladium(II) and platinum(II) complexes show interesting luminescence properties^{138, 139} with characteristic changes at variable temperature or pressure.^{25, 82, 90, 91, 140, 141} The variation of these conditions leads to structural modifications of the complexes, resulting in piezochromism,^{89, 139} thermochromism¹⁴² and vapochromism,^{16, 143} effects relevant for many applications.¹³⁸ Such small structural changes, in particular those of metal-ligand bond lengths, cause significant shifts of band maxima in absorption spectra due to changes of the ligand field strength, a long-standing focus of theoretical studies.^{67, 68} More recently, luminescence spectra at variable temperature and pressure have been used to explore effects of intra- and intermolecular structural modifications.^{71, 91, 144-146} There are two important advantages of luminescence spectroscopy over absorption spectroscopy: (i) Only a single

electronic transition is observed (Kasha's rule), avoiding overlapping bands and (ii) vibronic intensity gains and weaker ligand field strength at high temperature shift the luminescence band maximum E_{\max} in different directions. Vibronic intensity shifts E_{\max} to higher energy,⁹⁰ and decreasing ligand-field strength leads to a shift of E_{\max} to lower energy,⁹¹ allowing the two effects to be distinguished in luminescence spectra. In contrast, both effects shift absorption maxima to lower energy as temperature increases, making it impossible to separate them. Structural information at variable pressure can be difficult to obtain,^{71, 147} and luminescence spectroscopy is therefore an interesting option to gain information on structural changes, as shown for the title complexes.

Palladium(II) complexes often show weaker luminescence bands with lower E_{\max} than their platinum(II) analogs,³⁴ as summarized in Table XI. An illustrative example for the lower intensity is the comparison of [Pd(thpy)₂] and [Pt(thpy)₂] (thpy = 2-(2-thienyl)pyridine): the palladium(II) complex does not show luminescence at room temperature, but its platinum(II) analog does.^{142, 148, 149} This is likely due to lower energy metal-centered excited states in the palladium(II) complexes, leading to efficient non-radiative decay.^{142, 150} The luminescence lifetimes of dithiocarbamate complexes illustrate the same trend: [Pd(PDTC)₂] (PDTC = pyrrolidine-N-dithiocarbamate) has a lifetime of 0.1 μs at 150 K while its platinum(II) analog shows a lifetime of 145 μs at 200 K, longer by three orders of magnitude.⁴⁸ Relatively few d-d luminescence spectra of palladium(II) complexes have been published, due to the weak room-temperature luminescence. Such spectra can be relevant for structure-spectroscopy correlations, in particular through trends at variable temperature and pressure.

We present the luminescence spectra of crystalline *bis*(pyridylalkenolato)palladium(II) compounds,¹⁵¹ illustrated in Scheme 1. Distinctly different variations with temperature and pressure are observed. Shifts of luminescence band maxima occur in opposite directions for the two compounds, an unexpected difference. Comparisons with maxima and shifts for other square-planar complexes, summarized in Table XI, and DFT calculations are used to rationalize the observed phenomena.

Tableau XI. Comparison of d-d luminescence properties for square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes.

| Pd(II) complexes | E_{max} (cm⁻¹) | ΔE_{max}/ΔT (cm⁻¹/K) | ΔE_{max}/ΔP (cm⁻¹/kbar) | FWHM (cm⁻¹) | Ref. |
|---|--|--|---|-----------------------------------|-------------|
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SCN) ₄] | 12400 ^a | -2.0 | +29 | 1500 ^a | 25, 90 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SeCN) ₄] | 12530 ^a | -1.1 | +25 ± 2 | 1400 ^a | 25 |
| K ₂ [PdCl ₄] | 11140 ^b | | | 1800 ^b | 49 |
| K ₂ [PdBr ₄] | 10880 ^b | -3.0 | | 1500 ^b | 49, 90 |
| [K(18-crown-6)] ₂ [Pd(SCN) ₄] | 12760 ^a | -2.5 | | 2350 ^a | 53, 90 |
| [Pd(EDTC) ₂] | 12200 ^a | -7.1 | +9 | 3000 ^a | 48, 90 |
| [Pd(PDTC) ₂] | 14000 ^a | -4.1 | +13 | 2700 ^a | 48, 90 |
| [Pd{PyCHC(C ₃ F ₇)O} ₂] | 12700 ^a | -0.9 ± 0.1 | +13 ± 2 | 2100 ^a | This work |
| [Pd{PyCHC(CH ₃)O} ₂] | 12100 ^a | +7.2 ± 0.7 | -15 ± 7 | 2100 ^a | This work |
| [Pd(ttcn)Cl ₂] | | | +6 | | 80 |
| Pt(II) complexes | | | | | |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SCN) ₄] | 14500 ^a | +1.6 | +24 | 2300 ^a | 25, 90 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SeCN) ₄] | 14180 ^a | | +12 | 1800 ^a | 25 |
| K ₂ [PtCl ₄] | 12900 ^a | | +20 | 1800 ^a | 55, 81 |
| K ₂ [Pt(SCN) ₄] | 14200 ^a | 0 | +10 ± 3 | 2400 ^a | 81 |
| [Pt(SCN) ₂ {(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂ } ₂] | 14100 ^a | +2.9 ± 0.2 | -99 ± 6 | | 82, 90 |
| [Pt(dopDTC) ₂] | 13400 ^a | -2.3 ± 0.5 | +11 ± 1 | 3000 ^a | 91 |
| [Pt(EDTC) ₂] | 16580 ^b | +4.5 | +15 | 3400 ^b | 48, 90 |
| [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | 13800 ^a | +1.6 ± 0.4 | +47 ± 3 | 2900 ^a | 90, 91 |
| [Pt(PDTC) ₂] | 16300 ^a | +3.8 | | 3900 ^a | 48, 90 |
| [Pt(ttcn)Cl ₂] | | | -20 | | 80 |

^a at 75 ± 5 K, ^b at 100 K

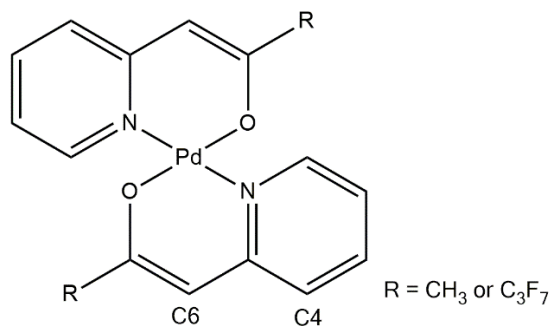


Figure 4.2. Schematic structures of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂].

4.3 Experimental section

4.3.1 Synthesis

The synthesis, characterization and crystal structures of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ are published.¹⁵¹ Powder X-ray diffraction patterns of samples used for spectroscopy were measured in order to characterize the crystal forms and phase purity. The measured patterns are in very good agreement with calculations based on the published structures, as shown in Fig. A10.33 and A10.34 (annexe).

4.3.2 Spectroscopic measurements

Luminescence and Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ were measured using a Renishaw Invia imaging microscope with a CCD camera as detector and argon ion lasers. The excitation wavelength used was 488 nm for all luminescence and Raman spectra. Sample temperature was controlled with a Linkam gas-flow microcryostat system. Pressure was applied on crystals using a gasketed diamond-anvil cell (DAC, High-pressure Diamond Optics). Nujol was added to the sample in the cell to assure hydrostatic pressure. A small ruby chip was also added to the sample to calibrate pressure.¹²⁸ All spectra were corrected for system response by calibration with a tungsten lamp. Absorption spectra were measured in acetone solution with a double-beam Varian Cary 6000i spectrophotometer. Variable-temperature Raman spectra of both compounds and variable pressure Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ are given in Fig. A10.21-A10.23 (annexe) and do not show discontinuous changes, indicating an absence of phase transitions over the temperature and pressure ranges studied.

4.3.3 Computational details

All calculations were performed with the Gaussian 09 package (Gaussian Inc.)¹⁵² using methods as implemented in the software. Initially, a ground-state geometry optimization was performed on a single complex in the gas-phase starting from the crystal structures¹⁵¹ (bond lengths, angles and dihedral angles) with the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional (PBEPBE)¹⁵³⁻¹⁵⁵ and the relativistic basis set Lanl2dz with effective core

potentials.¹⁵⁶ A frequency calculation was performed at the same level of theory using the optimized structures to yield the calculated Raman spectra, given in Tables XXVII and XXVIII, Fig. A10.24 and A10.25 (annexe). The absence of imaginary frequencies in these calculations confirms that the calculated structures correspond to energy minima. Molecular orbitals were also calculated for these structures and were visualized with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.)¹⁵² with an isovalue of 0.02 atomic units. Calculations on similar square-planar complexes have been published and various DFT methods compared.⁵²

DFT calculations in acetone solution were made using a polarizable continuum model (PCM)¹⁵⁷ for the solvent. A ground-state geometry optimization (PBEPBE/Lan12dz) in solution was carried out on a single complex starting from the experimental crystal structures of both compounds. The results of these calculations were then used to calculate the excitation energies in solution using time-dependent density functional theory (TD-DFT)¹⁵² with the same functional and basis set. Calculated absorption spectra were obtained with full-width-at-half-maximum (FWHM) values of 1300 cm^{-1} and are compared to experimental spectra in Fig. A10.27 and A10.28 (annexe).

Two neighboring complexes were defined using crystal structures and the molecular orbitals of this system were calculated and visualized with the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.)¹⁵² with an isovalue of 0.02 atomic units.

4.4 Results

Fig. 4.3 shows variable-temperature luminescence spectra for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$. Band maxima at 80 K occur at similar energies of 12700 cm^{-1} and 12100 cm^{-1} for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$, respectively. All luminescence spectra show broad bands, with bandwidths of approximately 2100 cm^{-1} at 80 K, typical for d-d transitions of square-planar palladium(II) complexes.^{25, 48, 49, 53} Comparable bandwidths are observed for square-planar platinum(II) complexes, as seen in Table XI. Luminescence intensities for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ decrease significantly with increasing temperature, indicating efficient quenching as expected for d-d transitions, illustrated in Fig.

4.3. A decrease in intensity at higher temperature is also observed for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$, mostly at temperatures between 125 K and room temperature.

Variable-pressure luminescence spectra of both complexes are presented in Fig. 4.4. Intensities of band maxima are set to identical heights to clearly illustrate the shifts of the maxima and change of band shapes. The bandwidths of these room-temperature spectra stay constant within experimental precision for both complexes, with average values of 2800 cm^{-1} for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and 2900 cm^{-1} for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$.

Luminescence band maxima E_{max} at variable temperature and pressure are compared in Fig. 4.5. E_{max} values shift in opposite directions for the two complexes as temperature varies, an unexpected difference in view of their structural similarity. For the luminescence maxima of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ in Fig. 4.3a, a shift to lower energy is observed, with a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ value of $-0.9 \pm 0.1\text{ cm}^{-1}/\text{K}$, as well as a broadening of the spectra to lower energy, shown in Fig. A10.20 (annexe). This $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ value is similar to several other square-planar palladium(II) complexes given in Table XI. In contrast, E_{max} values for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ in Fig. 4.3b shift to higher energy by $+7.2 \pm 0.7\text{ cm}^{-1}/\text{K}$, an unusually high value of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ for square-planar palladium(II) complexes.⁹⁰

Shifts of the luminescence maxima with opposite signs occur also at variable pressure, as shown in Fig. 4.5b. A shift $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ of $+13 \pm 2\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ is measured for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$. The positive slope indicates an increase of the energy difference between ground and emitting states with increasing pressure, qualitatively equivalent to the trend observed with decreasing temperature. This is consistent with a smaller unit cell volume at low temperature and high pressure. A pressure increase leads to a significant decrease of intermolecular distances and to a smaller decrease of intramolecular distances.¹⁵⁸ The latter effect is observable with vibrational spectroscopy, as vibrational frequencies shift to higher values at low temperatures or high pressure.¹⁵⁹ The $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $+13 \pm 2\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ is in the same range as reported for several other square-planar palladium(II) complexes, summarized in Table XI. This shift to higher energy is due to a dominant increase of the ligand-field strength through decrease of metal-ligand bond lengths.⁹¹

In contrast, $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ shows a decrease of the energy of its luminescence maxima, with a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $-15 \pm 7 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. To the best of our knowledge, this is the first negative shift of luminescence maxima with increasing pressure reported for square-planar palladium(II) complexes.

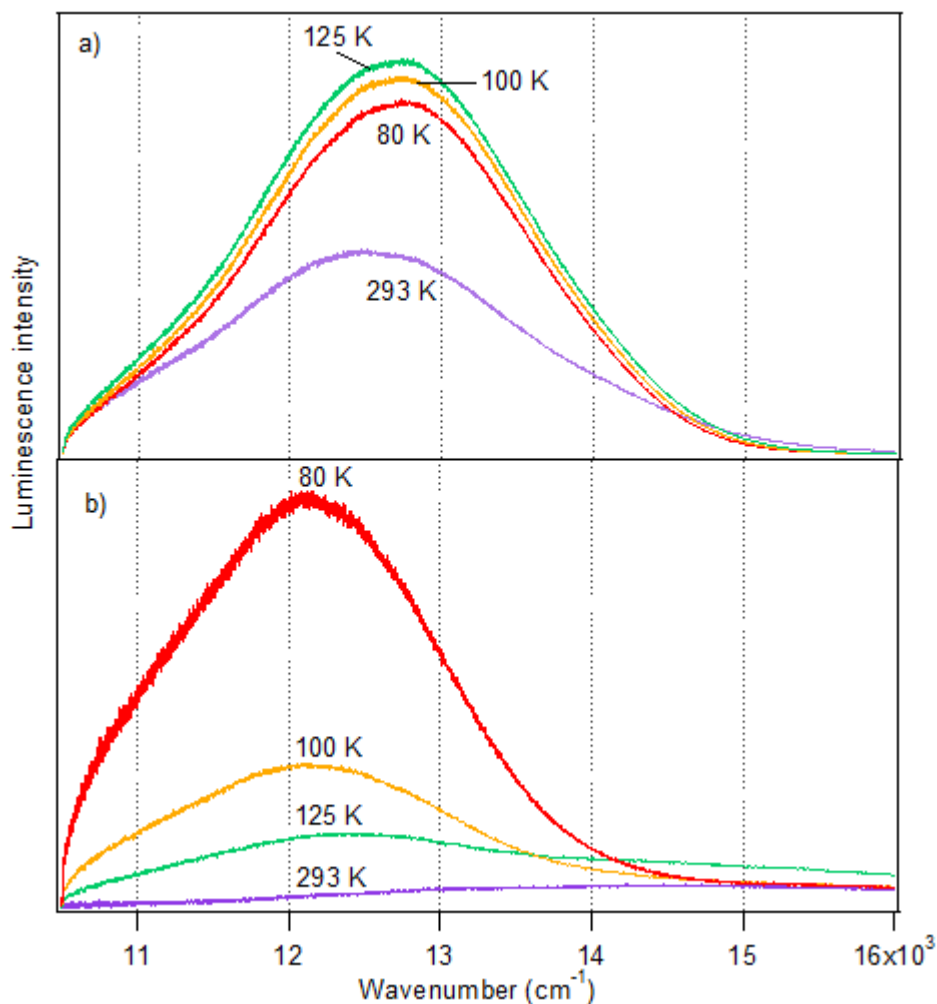


Figure 4.3. (a) Luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ at 80 K, 100 K, 125 K, and 293 K. (b) Luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ at 80 K, 100 K, 125 K, and 293 K. The 293 K spectrum was measured with higher laser intensity.

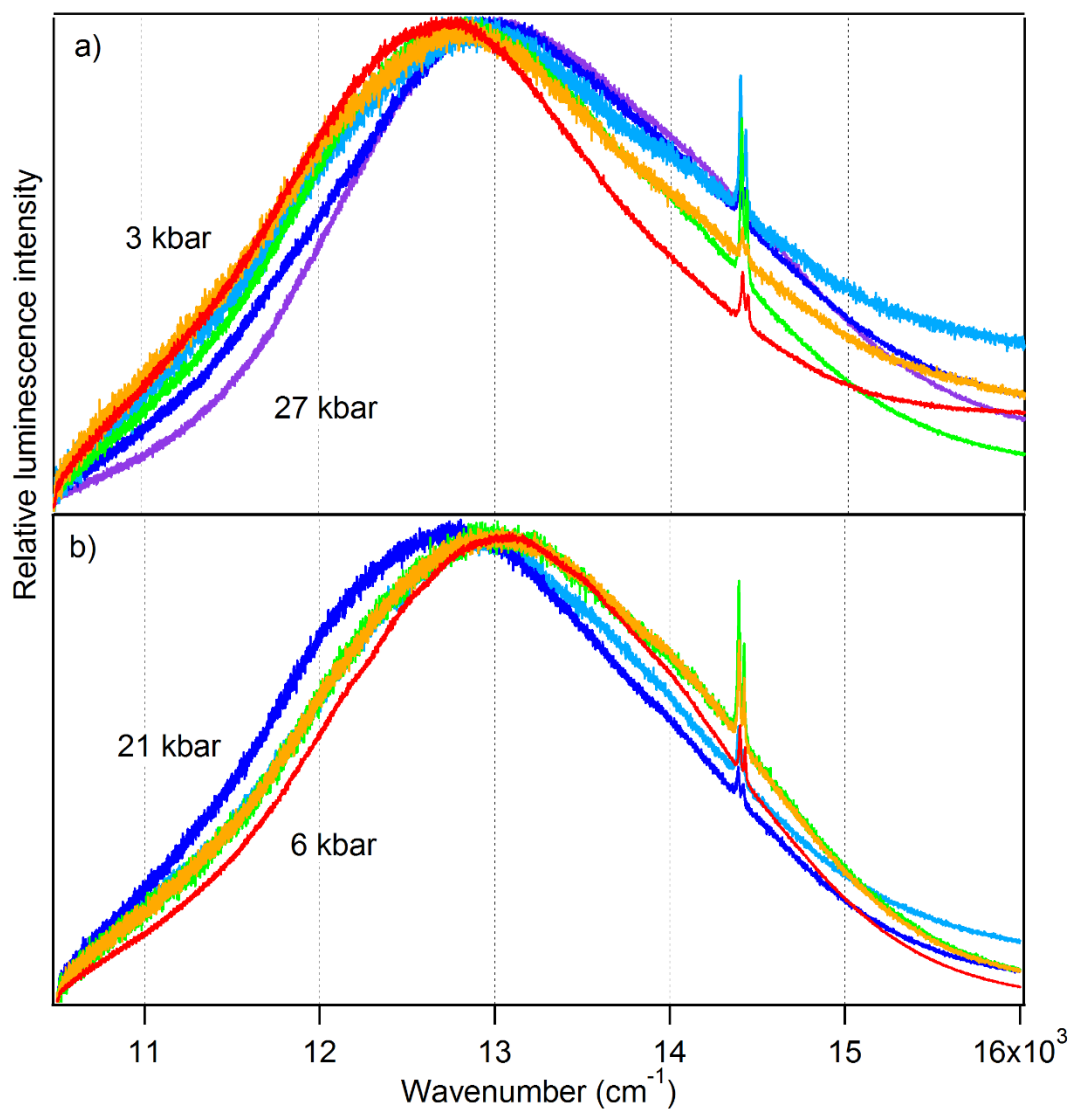


Figure 4.4. (a) Luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ at 3, 6, 10, 19, 24, and 27 kbar (red to purple). (b) Luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ at 6, 13, 15, 19, 20, and 21 kbar (red to blue). Intensities of band maxima are set to identical height.

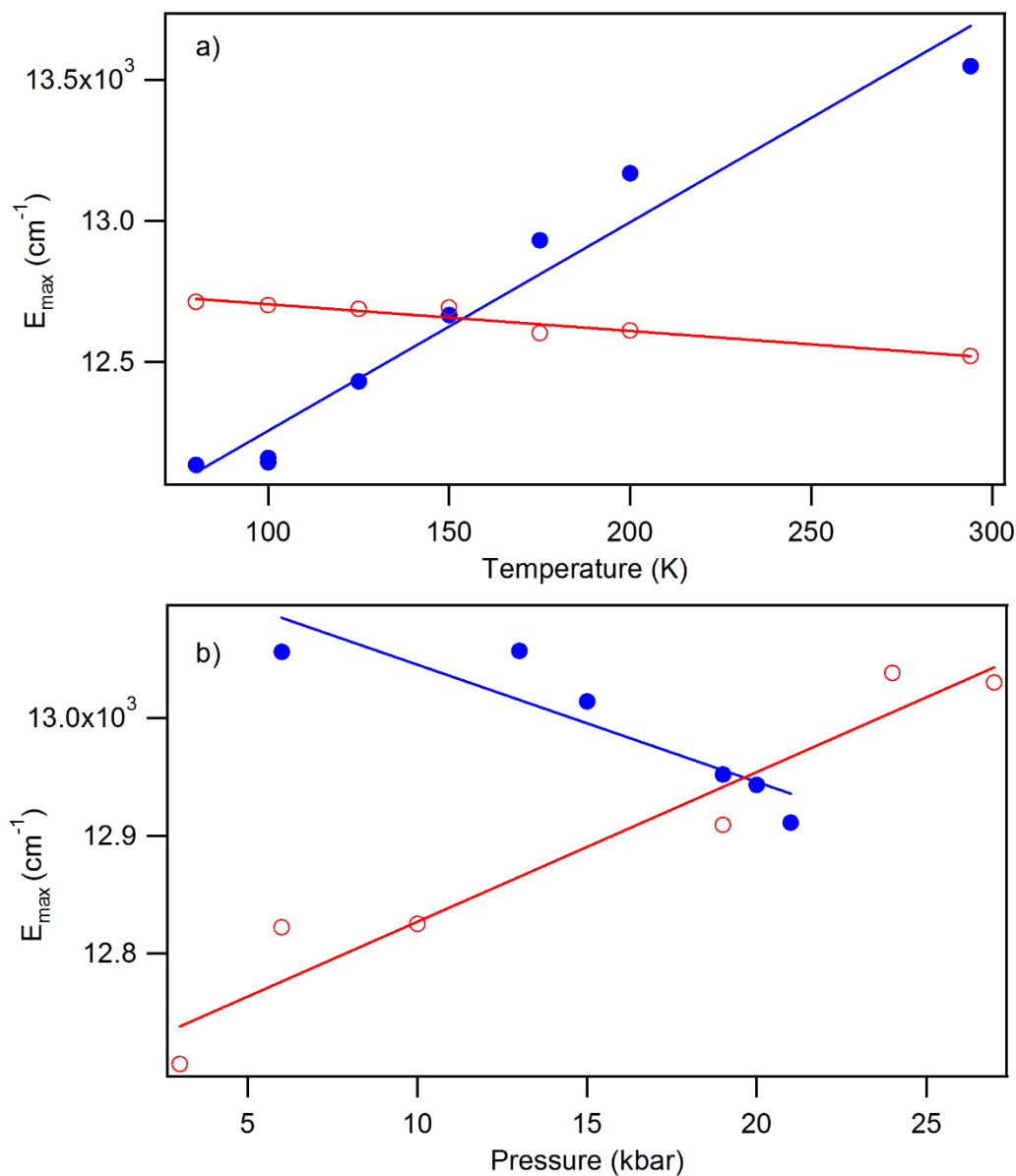


Figure 4.5. (a) Luminescence band maxima at variable temperature. Open and solid dots represent [Pd{PyCHC(C₃F₇)O₂}₂] (red) and [Pd{PyCHC(CH₃)O₂}₂] (blue), respectively. Slopes are $-0.9 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ and $+7.2 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O₂}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O₂}₂], respectively. (b) Luminescence band maxima at variable pressure. Open and solid dots represent [Pd{PyCHC(C₃F₇)O₂}₂] (red) and [Pd{PyCHC(CH₃)O₂}₂] (blue), respectively. Slopes are $+13 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $-15 \pm 7 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O₂}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O₂}₂], respectively.

4.5 Discussion

4.5.1 Assignment of luminescence transitions

Only few luminescence spectra of square-planar palladium(II) complexes with Pd-N and Pd-O bonds are published,^{160, 161} with band maxima at wavelengths between 410 nm and 560 nm corresponding to significantly higher energies than observed in Fig. 4.3 for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂]. The energies in Fig. 4.3 are comparable to those of d-d transitions in square-planar palladium(II) complexes with thiocyanate^{25, 53} or chelating dithiocarbamate (DTC) ligands,⁴⁸ as shown in Table XI. Values of the luminescence maxima are lower by approximately 1500 cm⁻¹ for halide complexes.⁴⁹ These similar energies suggest a d-d assignment for the luminescence transition in the title complexes.

DFT calculations lead to structures and energies that are used for band assignments in the title compounds. Experimental and calculated Pd-L distances are in good agreement as shown in Table XXVI (annexe). Calculated Raman spectra are compared to the experimental spectra in Fig. A10.24 and A10.25 (annexe), and experimental and calculated frequencies with assignments are shown in Tables XXVII and XXVIII (annexe). All comparisons show good agreement, indicating that the calculations are reliable and can be used to assign electronic transitions. The calculated HOMO-LUMO energy differences of 1.937 eV and 2.000 eV for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂], respectively, are similar, as illustrated in Fig. 4.6, consistent with the luminescence energies in Fig. 4.3. The calculated HOMO-LUMO energy differences are also similar to the value of 1.972 eV calculated for [Pt(C₃H₅DTC)₂].¹³³ This is consistent with the similar luminescence energies observed for the title compounds and square-planar complexes with DTC ligands.

HOMO and LUMO wavefunctions are presented in Fig. 4.7 for [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] and in Fig. A10.26 (annexe) for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂]. The electron density for all levels has substantial contributions from the metal center. The LUMO levels have clear d_{x²-y²} character, and the HOMO levels are a combination of the d_{xz} and d_{yz} orbitals, with the z axis perpendicular to the molecular plane. The HOMO-LUMO transition has d-d character since the orbitals involved are metal-centered.⁵² HOMO and LUMO characteristics are similar to those published for [Pt(C₃H₅DTC)₂].¹³³

Absorption spectra in acetone solution were calculated using TD-DFT. Calculated and experimental absorption spectra are in satisfactory agreement, as seen in Fig. A10.27 and A10.28 (annexe). All absorption bands at wavelengths shorter than 500 nm are rationalized by the calculations, and no bands are calculated at wavelengths longer than 500 nm. d-d absorption bands are expected at these longer wavelengths and are forbidden with no calculated intensity. The comparison of experimental absorption and luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ presented in Fig. A10.29 (annexe) shows that the first intense absorption band is much higher in energy than the observed luminescence band. The very good overall agreement between calculated and experimental structures, Raman spectra and absorption spectra indicates that the d-d assignment of the luminescence band is reasonable.

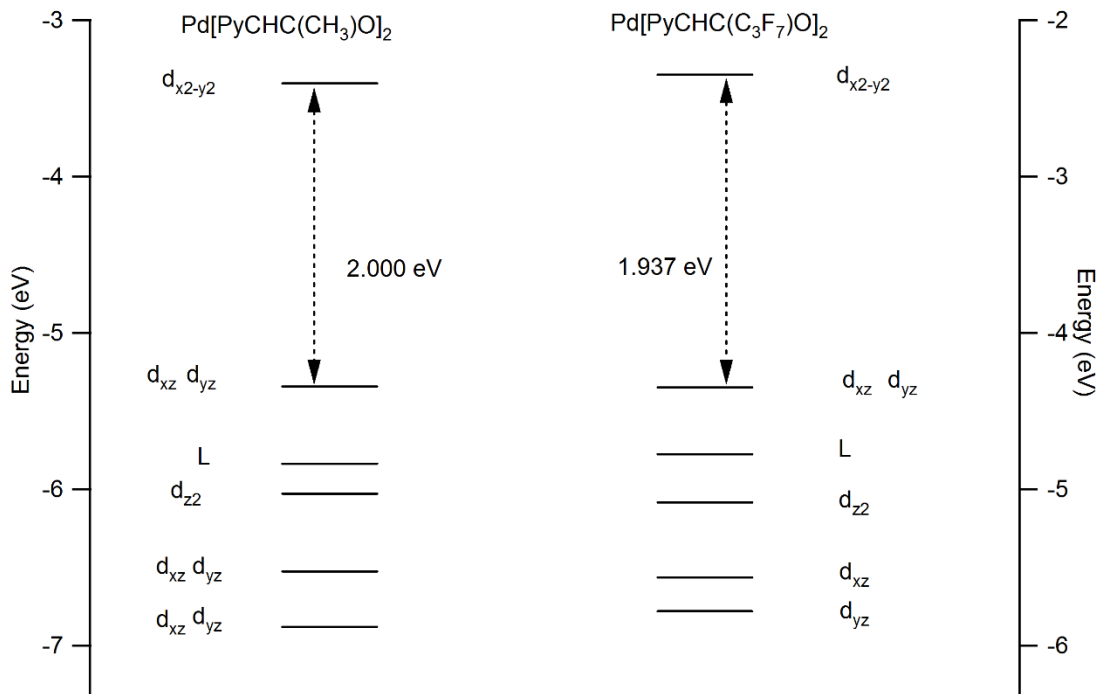


Figure 4.6. Calculated energy levels (DFT, PBEPBE/Lanl2dz) for single molecules (gas phase) of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (left) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (right). The HOMO level is presented at the same height in the two compounds and both energy axes cover a range of 4.1 eV.

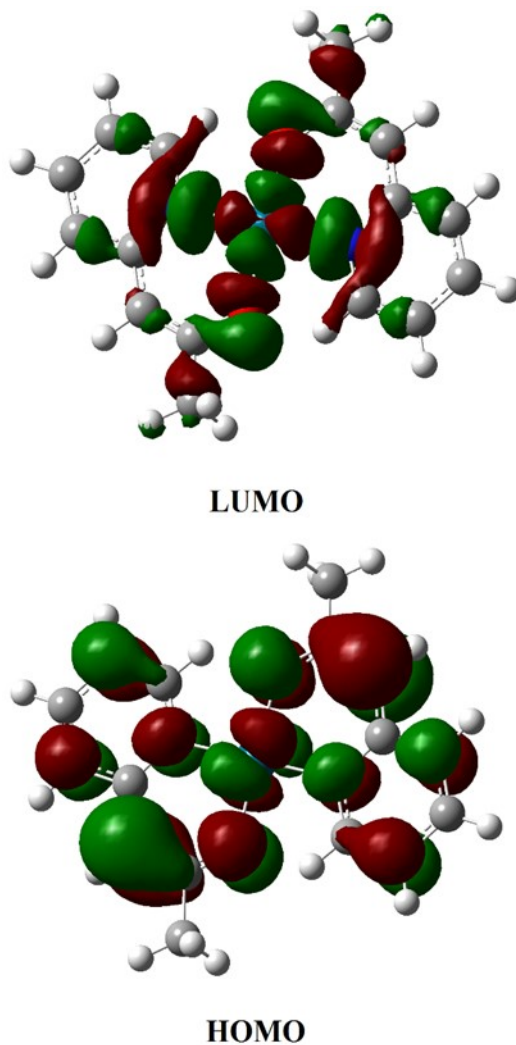


Figure 4.7. LUMO (top) and HOMO (bottom) for [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] visualized with an isovalue of 0.02 atomic units.

4.5.2 Interpreting opposite shifts in square-planar palladium(II) complexes

The observed overall shifts of luminescence band maxima E_{\max} at variable temperature or pressure, $\Delta E_{\max}/\Delta T$ or $\Delta E_{\max}/\Delta P$, are the result of competing effects. This competition leads to the range of values reported for d-d transitions in square-planar platinum(II) complexes in Table XI, with a majority of complexes showing shifts to higher energy and positive values of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ as pressure increases, but a few negative values have also been observed. An illustrative category of platinum(II) complexes with negative shifts are square-planar complexes with a dangling S donor interacting with the metal center, such as [Pt(ttcn)Cl₂] (ttcn = 1,4,7

trithiacyclononane) with a shift $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ of $-20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁸⁰ For transitions outside the d-d category, negative values of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ due to Pt··Pt interactions have been reported, ranging from $-320 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ¹⁶² to $-6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pt}_2(\text{POP})_4]^{4-}$ (POP = $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$).¹⁶³

In marked contrast, all reported shifts of d-d luminescence maxima for square-planar palladium(II) complexes with pressure are to higher energy, even for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ with a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ of $+6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁸⁰ These trends clearly illustrate distinct differences between palladium(II) and platinum(II) complexes. In the following, we list the most important competing effects leading to the different signs observed for the shifts of E_{max} .

Ground-state structural variations are the first effect to be considered. An increase of pressure or decrease of temperature shortens metal-ligand bond lengths. The LUMO level for d-d transitions in square-planar compounds has σ^* metal-ligand character⁵² as shown in Fig. 4.7, and it is strongly destabilized by shorter metal-ligand bond lengths. The HOMO level, also shown in Fig. 4.7, is less destabilized, as it is involved in metal-ligand π bonding.⁵² These different characteristics lead to shifts $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ of approximately $+10$ to $+30 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for many square-planar palladium(II) and platinum(II) complexes, as summarized in Table XI. The effect dominates for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ and leads to the observed shift of $+13 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

A second competing effect is temperature- or pressure-induced emitting state structure change, defined as offsets ΔQ between potential energy minima along normal coordinates. An increase of ΔQ leads to a broader band with E_{max} at lower energy. This effect dominates for square-planar palladium(II) complexes with negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ values.⁹⁰ It explains the broadening and the negative shift $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$, as shown in Fig. A10.20 (annexe).

The third competing effect is the gain of vibronic intensity at high temperature, leading to higher values for E_{max} and to a broadening of the luminescence band on the high-energy side.⁹⁰ This effect dominates for many platinum(II) complexes in Table XI, leading to a positive sign for $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$. Most palladium(II) complexes show a negative sign for this shift, indicating that this effect does not dominate, likely due to the lower vibrational frequencies of the promoting modes. In contrast, $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ not only shows a positive sign for $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ but its value is even higher than those of all platinum(II) complexes in Table XI. This

unusually high shift with increasing temperature is unlikely to be entirely caused by vibronic intensity gain.

The three effects listed above can all be qualitatively understood with a model limited to a single molecule. However, this model can not explain the negative shifts $\Delta E_{\max}/\Delta P$ for platinum(II) complexes, and the $\Delta E_{\max}/\Delta P$ and $\Delta E_{\max}/\Delta T$ values for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$. Other effects, arising from interactions perpendicular to the coordination plane and involving HOMO and LUMO levels, dominate for these compounds. The characteristics of these orbitals for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ are very similar, as shown in Fig. 4.7 and A10.26 (annexe). Interactions beyond a single complex are qualitatively analyzed in the following and are essential to understanding the trends for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$.

4.5.3 Visualisation of intermolecular interactions from DFT calculations

Interactions of a luminescent square-planar platinum(II) complex with its environment can have a significant influence on the shift of its luminescence maximum with pressure. For example, the trimetallic complex $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ shows a negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value of $-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$,⁵ caused by an interaction between the platinum(II) center and a hydrogen atom of a C-H bond of a neighboring complex pushed closer to the metal at high pressure. The environment of the palladium(II) center in $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ at room-temperature and ambient pressure is shown in Fig. A10.30 and A10.31 (annexe). Hydrogen atoms from the ligands are situated directly above and below the metal center at a distance of 3.12 Å as given in Table XXIX (annexe), a distance similar to the value of 3.40 Å for $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$. This crystalline arrangement is favorable for $\text{M}\cdots\text{H-C}$ interaction and its strengthening with increasing pressure leads to the negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values of $-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ⁵ and $-15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$, respectively. Literature structures³⁷ of square-planar d^8 complexes with dithiocarbamate ligands show $\text{M}\cdots\text{H-C}$ interactions with intermolecular $\text{M}\cdots\text{H}$ distances of 2.61 Å, 2.80 Å and 2.79 Å for $[\text{Ni}(\text{N,N}'\text{-difurfurylDTC})_2]$, $[\text{Pt}(\text{N,N}'\text{-difurfurylDTC})_2]$ and $[\text{Pd}(\text{N-benzyl-N}'\text{-3-methylpyrriidylDTC})_2]$, respectively. A recent report on palladium(II) xanthate complexes reports a $\text{Pd}\cdots\text{H-C}$ interaction for one of the 12 complexes studied, with a $\text{Pd}\cdots\text{H}$

distance of 2.83 Å.¹⁶⁴ The Pd···H distance in [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] is therefore well within the range where interactions have been postulated.

The crystal packing of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] is obviously different due to steric demands of the bulkier ligands. The alignment of the closest C-H bond of the ligand is not favorable, its position being restricted by packing of fluoroalkyl chains as shown in Fig. A10.30 (annexe). With intermolecular distances decreasing at high pressure, the closest C-H bond moves to an even less favorable position. The bulky ligands block sliding of the complexes, as illustrated in Fig. A10.32 (annexe), preventing any significant interactions of the type observed for [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂].

Molecular orbitals involving two molecules are shown in Fig. 4.8 and illustrate the interaction. The HOMO wavefunctions show different orientations of the lobes between complexes. For [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂], the orbital centered on the metal has a lobe (green) oriented toward a π-orbital lobe (red) on the C6 atom of its neighbor complex, indicative of an antibonding interaction. This is not the case for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂], where the metal centered orbital is not oriented towards the orbital of the closest atom (C4B) of the neighbor complex. The LUMO of both complexes show no obvious interactions with neighbors, as illustrated in Fig. 4.9.

The effect of intermolecular interactions on orbital energies is presented schematically in Fig. 4.10. The antibonding intermolecular interaction destabilizes the HOMO. The LUMO energy increases due to decreasing metal-ligand bond lengths, which affect both complexes similarly. Therefore, a shift of E_{max} to lower energy is expected if antibonding intermolecular interactions dominate, as observed for [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] and illustrated by the red arrow in Fig. 4.10. In contrast, E_{max} shifts to higher energy if the effect of shorter metal-ligand bond lengths dominates, as observed for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] and illustrated by the blue arrow in Fig. 4.10. Shifts of luminescence maxima allow us to probe a variety of interactions, a perspective explored for the first time for palladium(II) complexes in this study.

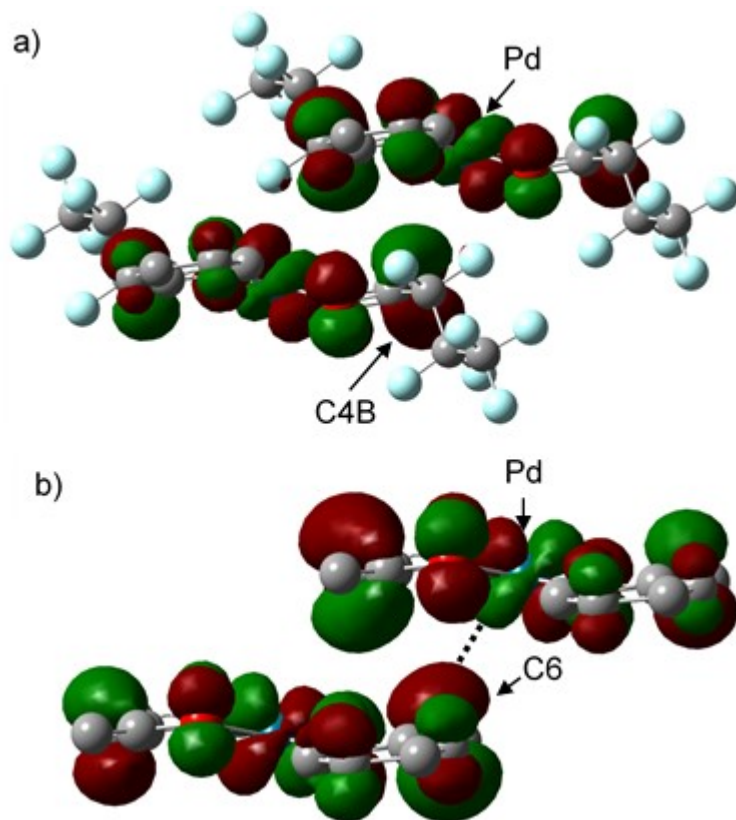


Figure 4.8. Representations of the HOMO with an isovalue of 0.02 atomic units for two complexes of $[Pd\{PyCHC(C_3F_7)O\}_2]$ (a) and for two complexes of $[Pd\{PyCHC(CH_3)O\}_2]$ (b). Hydrogen atoms are omitted for clarity. The dotted line illustrates the intermolecular alignment of the Pd centered orbitals with those of a neighbouring ligand.

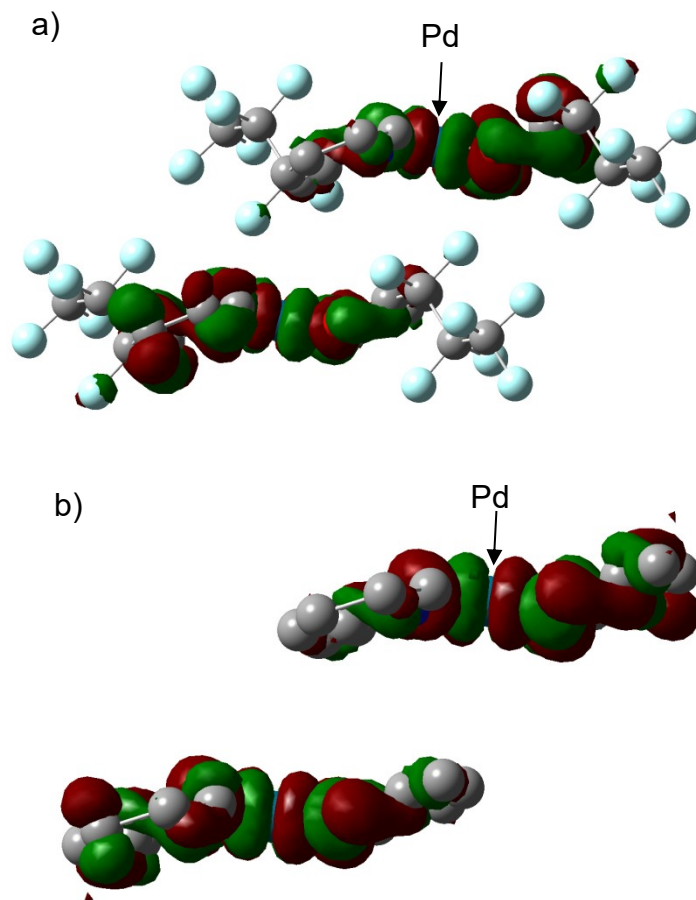


Figure 4.9. Representations of the LUMO with an isovalue of 0.02 atomic units for two complexes of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (a) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (b). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

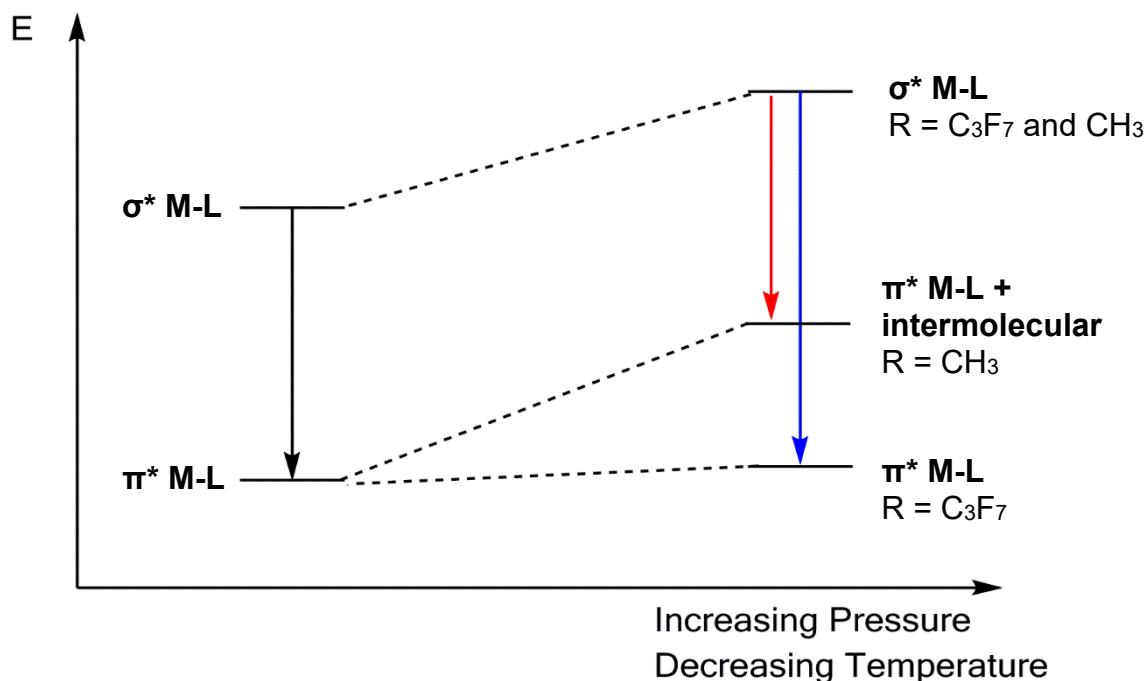


Figure 4.10. Schematic variation of HOMO and LUMO energies with increase of pressure or decrease of temperature.

4.6 Conclusion

We compare two square-planar palladium(II) complexes with similar electronic structure, but with different solid-state luminescence spectra measured at variable temperature and pressure. Intermolecular $M \cdots H-C$ interactions destabilize the HOMO level of $[Pd\{PyCHC(CH_3)O\}_2]$, leading to a shift of luminescence maxima to lower energy at high pressure or low temperature. To the best of our knowledge, this is a first example of a square-planar palladium(II) complex with this characteristic. The comparison of the two complexes shows that metal centered luminescence transitions can be significantly influenced by variation of substituents at the ligand periphery. Crystal packing and intermolecular interactions are therefore important factors relevant to molecular design in order to control luminescence properties.

5. Characterization of Pd^{··}H-C interactions in *bis*-dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog by luminescence spectroscopy at variable pressure

Stéphanie Poirier, Elodie Tailleux, Hudson Lynn, Christian Reber, *Dalton Transactions*, 2016, 45, 10883-10886.

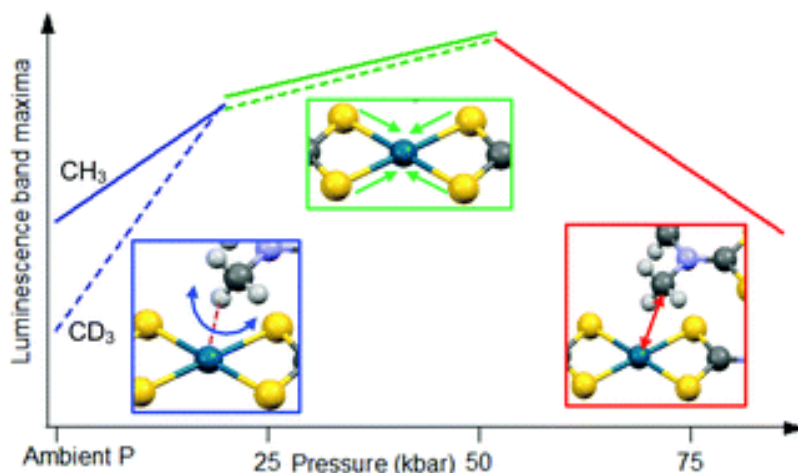


Figure 5.1. The variable–pressure d-d luminescence spectra of crystalline *bis*-dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog is presented, showing different shifts in three pressure ranges between 1 bar and 85 kbar due to distinct interactions.

J'ai travaillé à la synthèse et aux mesures spectroscopiques sur l'ensemble des composés, en plus de former les stagiaires d'été sur le projet. J'ai rédigé avec Christian Reber l'entièreté de l'article. Elodie Tailleux et Hudson Lynn ont aussi travaillé sur la synthèse et les mesures spectroscopiques dans le cadre d'un stage de master (Elodie) et d'un stage d'été (Hudson).

5.1 Abstract

We present the variable-pressure d-d luminescence spectra of crystalline *bis*-dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog. The energies and shifts of the band maxima provide evidence for intermolecular Pd \cdots H-C interactions, with quantitative differences observed for the deuterated complex. Shifts show distinct interactions in three pressure ranges between 1 bar and 85 kbar.

5.2 Introduction

Molecular structures and intermolecular interactions both significantly influence spectroscopic properties of materials^{138, 164-166}. In particular, interactions between a transition metal center and a nearby C-H bond have gained much attention over the past 20 years because of their considerable and variable role in many chemical systems.¹⁶⁷ These interactions are crucial in organometallic catalysis³⁹⁻⁴² for C-H functionalization, where M \cdots H-C entities are involved in C-H activation reactions with metallacyclic intermediates responsible for selective reactivity. M \cdots H-C interactions facilitate olefin insertion in polymerization⁴³⁻⁴⁵ and increase stereospecificity. They also lead to well-defined assemblies in supramolecular chemistry.⁴⁶ Intermolecular interactions are often identified based on structures in crystal engineering,⁴⁶ but are rarely analysed for their effects on physical properties.

Square-planar complexes of d⁸ metal ions are important luminophores¹³⁸ with ideal structures for the study of intermolecular effects.^{72, 168, 169} Several categories of interactions, such as M \cdots M^{83, 163} or M \cdots X¹⁷⁰ (X⁻: Cl⁻, Br⁻), and, more recently, M \cdots H-C interactions³⁷ have been reported for such complexes. M \cdots H-C interactions have been categorized, with the majority interpreted as intramolecular agostic^{171, 172} (3 center - 2 electrons) interactions. They are typically identified in regards of specific structural features, such as shorter M \cdots H distances than expected,⁴⁷ and unusual NMR shifts.⁴⁷ These interactions are particularly important for d⁶ complexes with fewer than 16 electrons.¹⁷³ For d⁸ complexes,^{173, 174} other interactions such as hydrogen bonding¹⁷⁵ or anagostic⁴⁷ interactions can also occur. The classification of M \cdots H-C interactions in d⁸ systems is not clearcut⁴⁷ because the nature of the interaction and the electronic

structure intricacies involved are not well understood.¹⁷⁶ The fundamental characteristics of anagostic interactions have been studied theoretically¹⁷⁷ and remain a focus of current research.^{38, 177} Experimental techniques and theoretical studies are often limited to a static description of the structure, and further experimental data is essential in order to better understand the characteristics of interactions, in particular from trends in spectroscopic quantities resulting from changes in structures.

A recent combined characterization illustrating this approach is based on variable pressure crystallography and IR spectroscopy of C-H stretching modes to probe M \cdots H-C interactions for a square-planar nickel(II) complex.³⁸ Variation of the distances separating C, H and Ni atoms involved in the intermolecular interactions is expected to lead to different vibrational frequencies with gradual structural changes, allowing the effects of Ni \cdots C-H intermolecular interaction to be characterized. However, differences in C-H frequency shifts with pressure variations are small, potentially leading to ambiguous interpretations as band shapes broaden and change. Luminescence spectroscopy has barely been explored to monitor such interactions, yet it can offer significant advantages over IR spectroscopy. d-d transitions provide insight on variations of the metal-centered electronic structure, an unexplored perspective but promising in the study of M \cdots H-C interactions. Luminescence spectra have been shown to provide quantitative shifts with variable pressure stronger by at least an order of magnitude than in vibrational spectroscopy. Shifts of luminescence maxima (E_{\max}) for d-d transitions range from approximately $-100 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ⁸² to approximately $+50 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁹¹ Most reports show linear variations of absorption or luminescence maxima with pressure, as summarized in Table XXX (annexe) for 38 complexes, 7 of which are luminescent square-planar palladium(II) complexes. The pressure-induced decrease of metal-ligand distances leads to an increase of the transition energy,^{66, 68, 70} resulting in a positive $\Delta E_{\max}/\Delta P$ shift. Its average value is $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for square-planar d^8 complexes with chelating ligands, identified in italics in Table XXX (annexe). Additional interactions lead to variations of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values, used to define the effects of intermolecular interactions.

5.3 Results and discussion

The *bis*-dimethyldithiocarbamate palladium(II) complex $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and its deuterated analog $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ show variable pressure luminescence spectra with three distinct variations, outside the established linear regime and expected value of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$. Structures of dithiocarbamate complexes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) have been reported and the presence of $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ intermolecular interactions established.^{35, 36, 178} We analyse the variation of these interactions at variable pressure and characterize the effect of deuteration on the interaction. Deuteration leads to a slight modification of the structure without change in the crystal packing. Fig. 5.2 shows the molecular structure, identical for both complexes, with S-M-S chelate angles of 75.5° , and 75.7° for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ ⁹⁰ and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, respectively. Synthesis and characterization details are given in the annex of chapter 5. Both complexes crystallize in the P-1 space group with sheet-type packing and short intermolecular $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ distances of 2.92 Å, as shown in Figure A10.35 and Tables XXXI and XXXII (annexe). The palladium(II) complexes are isostructural to previously reported $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.⁹⁰ Raman spectra at variable pressure confirm that no phase transitions occur, as documented in Figures A10.36-10.39 (annexe).

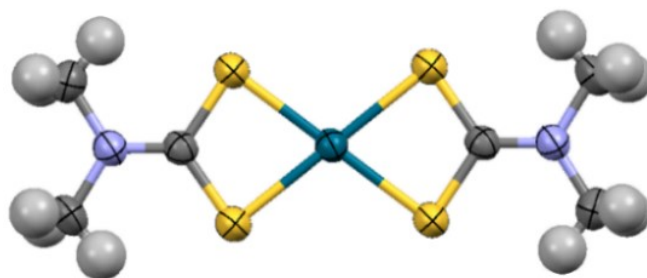


Figure 5.2. Molecular structure of $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 300 K. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability.

Luminescence spectra at variable pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a) and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b) are given in Fig. 5.3. Both complexes show broad, weak luminescence bands, as expected for interconfigurational d-d transitions. The ambient pressure spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ have luminescence maxima E_{max} at 13000 cm^{-1} ($\lambda_{\text{max}} = 770\text{ nm}$) and 12500 cm^{-1} ($\lambda_{\text{max}} = 800\text{ nm}$), respectively, an unexpected difference in view of their structural similarity. E_{max} values for both complexes are lower than the maximum of

13900 cm^{-1} ($\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$) reported for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.⁹¹ It is surprising that the difference of 900 cm^{-1} in the value of E_{max} due to the change from 4d to 5d metal centers is only higher by a factor of two than the variation of 500 cm^{-1} resulting from the deuteration of peripheral ligand groups in the palladium(II) complex. As pressure increases, the spectrum of the deuterated complex shifts more strongly, as seen in Fig. 5.3 from ambient pressure (brown) to 20 kbar (green).

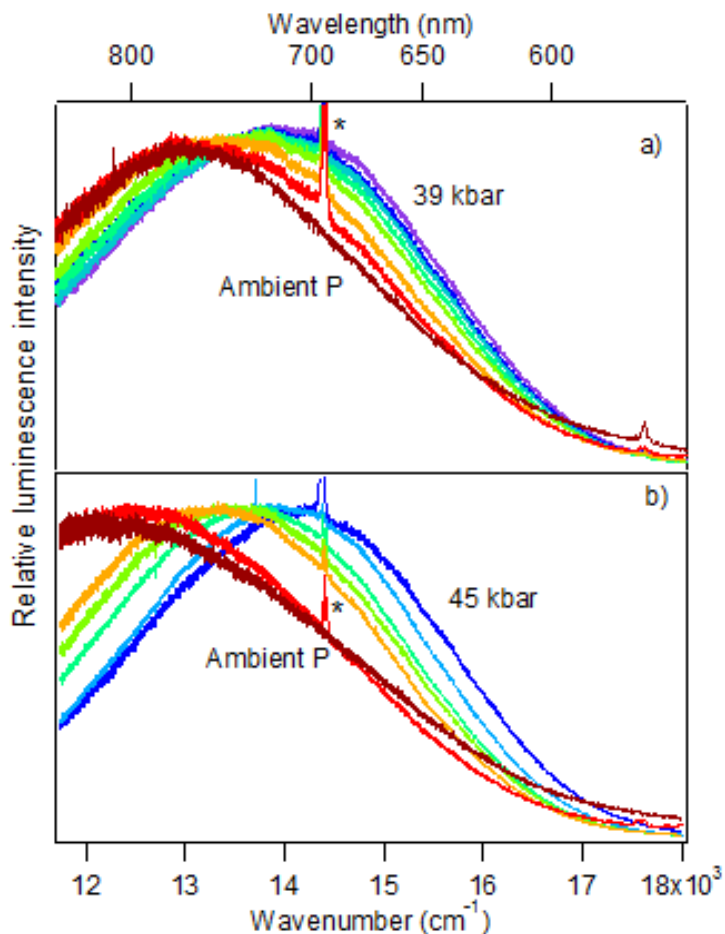


Figure 5.3. Luminescence spectra of (a) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure, 7, 12, 20, 27, 29, 37, and 39 kbar, and (b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure, 5, 13, 20, 24, 40, and 45 kbar. Asterisks denote ruby peaks used for calibration.

Luminescence maxima E_{max} are plotted at variable pressure in Fig. 5.4. The values for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (blue squares) do not show the expected linear variation. Three different zones are identified in the figure, showing three distinct $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ slopes: (1) 0-27 kbar: $+32 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, (2) 21-45 kbar: $+11 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and (3) 52-86 kbar: $-31 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. To the

best of our knowledge, this is the first time that such a variation of slopes is observed at variable pressure, especially considering the relatively narrow pressure range targeted in this study. Deuterated $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ also shows this unexpected variation, illustrated in Figure 5.4 by the red squares, where two different slopes can be identified: (1) 0-24 kbar: $+63 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and (2) 20-55 kbar: $+12 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. The second shift is identical to $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ in the same pressure range, and also corresponds to the average $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ shift^{48, 91, 92} for d^8 complexes with chelating ligands in Table XXX (annexe). This shift to higher energy is caused by the decreasing metal-sulfur distances destabilizing the σ^* LUMO level ($d_{x^2-y^2}$),¹³³ as presented schematically in Figure 5.5 (label DTC). This level undergoes a stronger destabilization than the π^* HOMO,¹³³ leading to an increase of the HOMO-LUMO energy gap and of the luminescence energy E_{max} as well as positive values for $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$. The changes in the slopes occur over identical narrow pressure ranges for both complexes as shown by the vertical dotted lines in Fig. 5.4. This suggests a similar response of their respective crystal environment to pressure, as expected considering their similar unit cell volumes and densities.

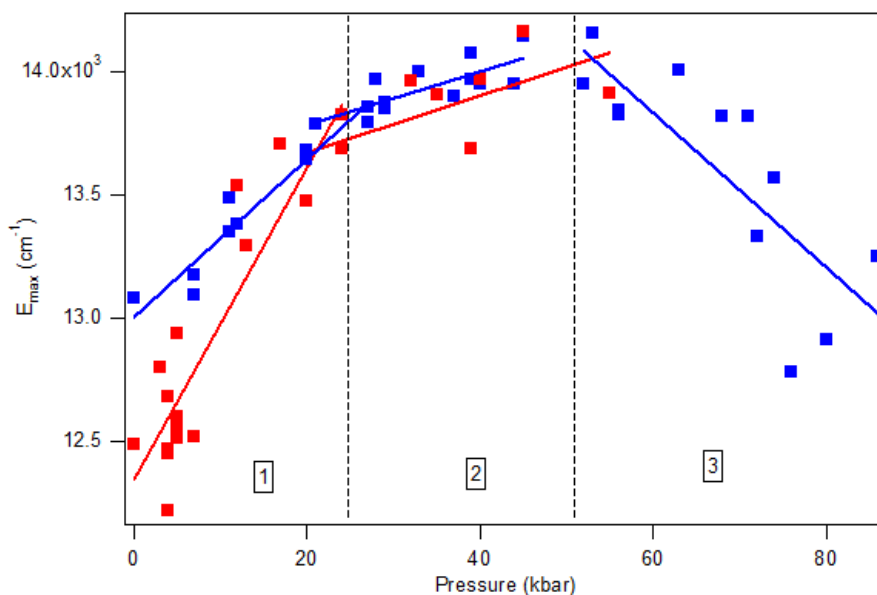


Figure 5.4. Luminescence maxima of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (blue squares) and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (red squares) at variable pressure.

Surprisingly high values of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ are observed between ambient pressure and approximately 25 kbar. The values of $+63 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+32 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, respectively, are significantly higher than the average $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ value. The isostructural $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ ⁹¹ shows a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $+44 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ in this pressure range, again a higher value than expected. These three high values are indicative of additional interactions. Shorter $\text{M}\cdots\text{H-C}$ distances induced by pressure lead to a decrease of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$. This has been reported for d-d luminescence maxima of two square-planar d^8 complexes, $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ ⁸² and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$,⁹² with $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values of $-99 \pm 6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $-15 \pm 7 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, respectively. In these cases, the interacting C-H bond is part of an aromatic system without rotational freedom. In contrast, the higher $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values for the title complexes and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ imply that the $\text{M}\cdots\text{H-C}$ distance increases with pressure. This phenomenon is induced by the rotation of the methyl groups near the palladium(II) centers. The energy $P\Delta V$ applied at 25 kbar is approximately 50 kJ/mol, assuming a decrease of unit cell volume by approximately 12%, based on reported values for a square-planar nickel(II) complex with similar crystal packing.⁷² The energy barrier for rotation of a methyl group in a crystalline environment is approximately 10 kJ/mol.¹⁷⁹ Pressure therefore provides sufficient energy to induce a methyl rotation. At ambient pressure and temperature, rotation does not occur, since the system only contains 2.5 kJ/mol of thermal energy. Consequently, rotation of the methyl group leading to longer $\text{M}\cdots\text{H-C}$ distances is causing the higher $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values in the title complexes between ambient pressure and 25 kbar.

The effect of $\text{M}\cdots\text{H-C}$ intermolecular interactions on the π^* HOMO in the title complexes is illustrated in Fig. 5.5 for the levels labelled CH_3 and CD_3 . As pressure increases, the HOMO level is gradually stabilized due to the methyl rotation. This stabilization contributes to an increase of the HOMO-LUMO gap and to the high $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values. A stronger interaction at low pressure results in lower E_{max} values and steeper slopes $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$. The experimental spectra in Fig. 5.3 and E_{max} values in Fig. 5.4 show a lower E_{max} value and steeper slope for the deuterated complex. This indicates that the intermolecular interaction at ambient pressure is stronger in the deuterated system, as schematically represented in Fig. 5.5 (label CD_3). This

important difference induced by deuteration is unexpected. Moreover, the effect on the deuterated complex is stronger than on $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, based on the $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values.

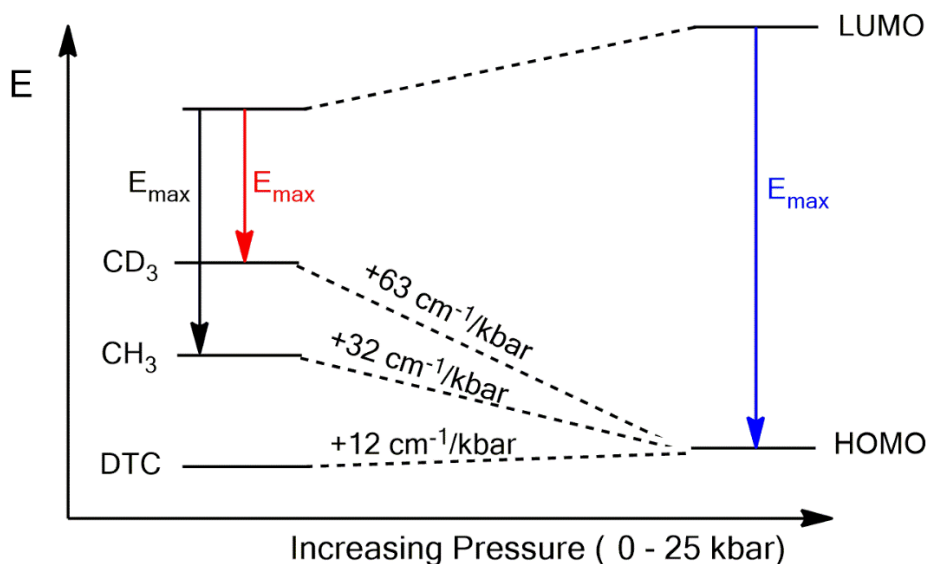


Figure 5.5. Schematic evolution of HOMO and LUMO energies with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (CD_3), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (CH_3) and for square-planar dithiocarbamate complexes without interactions (DTC).

At pressures between 20 kbar and 50 kbar, $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values are in the typical $+12 \pm 2$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ range and changes of $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interactions are therefore no longer dominant. At pressures higher than 50 kbar and up to 85 kbar, distances between neighbouring complexes decrease to the point where new interactions lead to the negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value in region 3 of Fig. 5.4, similar to $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ ⁸² and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$.⁹² These negative shifts indicate a destabilization of the HOMO level due to $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interaction with metal orbitals perpendicular to the coordination plane, an effect expected to be stronger at high pressures. In this pressure range, a decrease of C-H (or C-D) frequency shifts is expected in analogy to the literature,³⁸ where C-H frequencies shift by $+1.1$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ for bonds not involved in a $\text{Ni}\cdots\text{H}-\text{C}$ interaction, but by only $+0.1$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ for bonds involved in the interaction. For $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ in Fig. A10.38 (annexe), two C-H Raman peaks can be followed at variable pressure. For the maximum at 2915 cm^{-1} , the shift at pressures above 50 kbar decreases from 0.45 ± 0.03 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ to 0.0 ± 0.1 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, as expected in the presence of

M··H-C interactions. This small difference does not allow an indubitable characterisation of Pd··H-C interactions. For the peak at 2950 cm^{-1} , no variation of the $0.46 \pm 0.05\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ slope is observed within the experimental precision. For $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ in Figure A10.39 (annexe), Raman spectra at pressures higher than 53 kbar are too broadened to identify individual C-D modes, preventing further analysis. No variation of the frequency shifts is observable between ambient pressure and 25 kbar, in contrast to the clear differences measured with luminescence spectroscopy.

5.4 Conclusion

In conclusion, we show that luminescence spectroscopy at variable pressure is a powerful tool for the characterization of intermolecular interactions in *bis*-dimethyldithiocarbamate palladium(II). Variations of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ indicate a weakening of M··H-C intermolecular interactions at pressures up to approximately 25 kbar, followed by a range with the expected shift resulting from the metal-ligand bond length decrease and, at pressures above 50 kbar, new intermolecular interactions involving the metal center. M··H-C intermolecular interactions involving structures with rotational freedom show unique behavior as pressure increases. Clear differences between the palladium(II) complex and its deuterated analog are observed at low pressures, an unprecedented experimental comparison of M··H-C and M··D-C intermolecular interactions. Deuteration has a more pronounced effect on M··H-C interactions than the variation between 4d and 5d metal centers. The comparison with the platinum(II) analog and other d^8 complexes shows that characteristic trends for specific M··H-C interactions can be successfully studied with luminescence spectroscopy at variable pressure.

6. Large d-d luminescence energy variations in square-planar *bis*(dithiocarbamate) platinum(II) and palladium(II) complexes with near-identical MS₄ motifs: a variable pressure study

Stéphanie Poirier, Feriel Rahmani, Christian Reber, *Dalton Transactions*, 2017, 46, 5279-5287

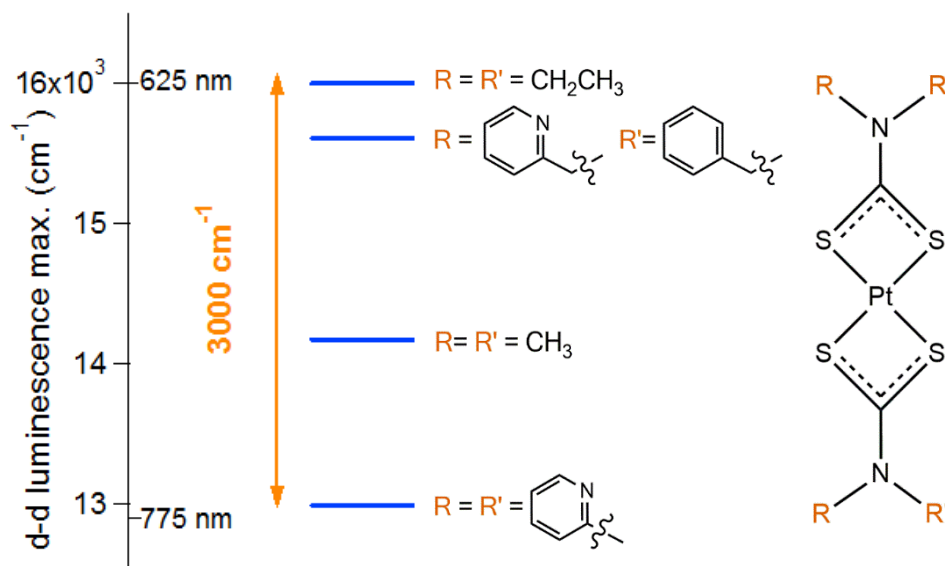


Figure 6.1. The variable-pressure luminescence spectra of crystals of isostructural dithiocarbamate complexes of palladium(II) and platinum(II) show an E_{\max} variation of 3000 cm⁻¹ and 1300 cm⁻¹ and a negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values for the *bis*-*N*-benzyl-*N'*-3-methylpyridyldithiocarbamate (bmpDTC) complexes, unprecedented in the dithiocarbamate family.

J'ai travaillé à la synthèse et aux mesures spectroscopiques sur l'ensemble des composés, en plus de former la stagiaire d'été sur le projet. J'ai rédigé avec Christian Reber l'entièreté de l'article. Feriel Rahmani a aussi travaillé sur la synthèse et les mesures spectroscopiques dans le cadre d'un stage d'été.

6.1 Abstract

We present the variable-pressure luminescence spectra of crystals of isostructural palladium(II) and platinum(II) complexes with *bis*-N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate (bmpDTC) ligands. The d-d luminescence band maxima E_{\max} for these complexes are compared to others with different peripheral substituents on the dithiocarbamate ligands in the solid state. The comparison reveals significant variations of E_{\max} despite very similar metal coordination geometries. E_{\max} varies by 3000 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} among four dithiocarbamate complexes of platinum(II) and palladium(II), respectively. Variations of E_{\max} with pressure reveal the effects of intermolecular $M\cdots H-C$ interactions on several complexes. $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values are negative for the bmpDTC complexes, unprecedented in the dithiocarbamate family. Static orientation and pressure-induced movement of the C-H bonds involved in intermolecular interactions have a significant effect on E_{\max} and $\Delta E_{\max}/\Delta P$, with a stronger impact on platinum(II) complexes than on their palladium(II) analogs.

6.2 Introduction

Square-planar complexes with d^8 metal centers are an important class of luminophores.^{10, 31, 180, 181} Significant variations of the luminescence properties can be achieved by variation of ligands and through metal-metal interactions,^{31, 83, 182-184} resulting in luminescence throughout the UV-vis to near IR wavelength range.^{31, 180} This wavelength tunability is relevant for OLED applications.^{181, 185, 186} The luminescence spectra are sensitive to structural changes in the local environment of the emitting complex, induced by variations of pressure,¹³⁹ temperature,⁹⁰ or exposure to solvent vapors,^{187, 188} making them potential sensors.¹⁸

The simplest luminescence spectra involve d-d transitions. Ligand-field theory predicts identical energies if ligands, metal-ligand distances and L-M-L angles are identical. Different ligands lead to variations according to the spectrochemical series.^{28, 189} This is illustrated by the comparison of luminescence maxima E_{\max} for crystalline $K_2[PtBr_4]$ and $K_2[PtCl_4]$ at approximately 12500 cm^{-1} (800 nm)⁵⁴ and 12800 cm^{-1} (780 nm)⁵⁴, respectively, with E_{\max} higher by 300 cm^{-1} for the stronger-field chloride ligands. The square-planar coordination

geometry enables intermolecular interactions due to the empty coordination sites above and below the MX_4 plane.^{10, 31, 180, 181} Molecular crystals can be used to obtain experimental insight on both molecular luminescence properties and weak intermolecular interactions. Such interactions define many properties of chemical systems.^{43, 175, 190, 191} In inorganic complexes, $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interactions have been reported based on crystal structures,^{47, 171, 175} identified according to the established distance range of 2.3 to 2.9 Å and specific shifts of ^1H NMR peaks⁴⁷ in solution, the latter being limited to intramolecular effects and not applicable to intermolecular interactions in solids. Precise H positions are experimentally difficult to obtain from X-ray diffraction, leading to significant uncertainties. Intermolecular distances at ambient conditions do not lead to quantitative understanding of intermolecular interactions.^{38, 172, 173} In addition, these weak interactions are challenging to characterize with electronic structure calculations,¹⁷² illustrating the need for detailed experimental results.

A promising new approach involves the use of variable pressure on the solid samples to shorten $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ distances and gain experimental insight on characteristic spectroscopic shifts.³⁸ Variable pressure is used to induce small structural variations leading to significant spectroscopic changes.^{71, 76, 146} We have recently shown that $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interactions can be experimentally characterized by luminescence spectroscopy at variable pressure,⁹³ with significantly wider variations occurring than in vibrational spectroscopy. It is advantageous that luminescence is observed only from the lowest excited state, according to Kasha's rule, eliminating problems due to overlapping bands.¹⁹² For many square-planar complexes, increasing pressure shifts E_{max} to higher energies, a consequence of metal-ligand bond compression. This is easily understood from ligand-field theory and orbital characteristics: shorter metal-ligand bonds lead to stronger destabilization of the LUMO, with $\text{M}-\text{S}$ σ^* character, than of the HOMO with π^* character, resulting in positive $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values.^{144, 193} A series of complexes with chelating ligands have been studied and average trends have been determined for this effect, giving an average $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for the shift of d-d luminescence transitions.⁹³ Deviations from this average allow us to identify the effects of $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interactions, yielding additional quantitative information beyond intermolecular distances from crystal structures at ambient conditions. These interactions have a significant impact on the luminescence energy, even though they are weaker than metal-ligand bonds.

We present isostructural palladium(II) and platinum(II) complexes with *bis*-N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate (bmpDTC) ligands, showing M \cdots H-C interactions from a CH₂ group of a neighbouring ligand in the crystal structure. Surprising differences to other dithiocarbamate complexes with variable substituents but similar metal coordination geometry are observed. An important variation of E_{max} by 3000 cm⁻¹ at ambient conditions is measured for platinum(II) dithiocarbamates. The variation observed for the palladium(II) analogs is smaller by a factor of two. We use luminescence spectroscopy at variable pressure to understand the differences.

6.3 Experimental

6.3.1 Synthesis

Pt(N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate)₂ ([Pt(bmpDTC)₂]) and Pd(N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate)₂ ([Pd(bmpDTC)₂]) were synthesized according to literature procedures.³⁷ All reagents and solvents were used as received, without further purification. Metal chloride (0.0721 g of PtCl₂ and 0.0575 g of PdCl₂) was dissolved in a minimum (about 125 mL for PtCl₂ and 70 mL for PdCl₂) of dimethylsulfoxide (DMSO). Four equivalents (0.0432 g) of sodium hydroxide (NaOH) were dissolved in a minimum (about 25 mL) of ethanol 95%, with crushing and heating. An excess of carbon disulfide (0.3 mL) was added to the solution of sodium hydroxide. Two equivalents of the amine (0.1 mL, 0.1071 g) in the form of liquid N-nicotinylbenzylamine were mixed to the solution of sodium hydroxide to form the ligand in the form of N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate. A powder (yellow for [Pt(bmpDTC)₂], orange for [Pd(bmpDTC)₂]) precipitates from the combination of N-benzyl-N'-3-methylpyridyldithiocarbamate solution and metal solution. The powder is filtered and washed with diethyl ether. Single crystals were obtained by slow cooling of the solutions in acetone. The crystals were collected with a yield of 58 % for [Pt(bmpDTC)₂] and 22 % for [Pd(bmpDTC)₂].

6.3.2 X-ray crystallography

Single crystals of $C_{28}H_{26}N_4PdS_4$ and $C_{28}H_{26}N_4PtS_4$ were mounted on a loop fiber and diffraction data was collected with a Bruker Venture Metaljet diffractometer equipped with a Photon 100 CMOS Detector, a Helios MX optics and a Kappa goniometer. The crystal-to-detector distance was 4.0 cm, and the data collection was carried out in 1024 x 1024 pixel mode. The crystals were kept at 295 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁷ the structures were solved with the XT¹⁹⁴ structure solution program using Direct Methods and refined with the XL¹⁹⁵ refinement package using least squares minimization. The full structure was determined for $C_{28}H_{26}N_4PtS_4$ at 295 and 150 K. Only the unit cell parameters were measured for $C_{28}H_{26}N_4PdS_4$ to confirm the published structure.³⁷

6.3.3 Spectroscopy

Luminescence and Raman spectra of $[Pt(bmpDTC)_2]$ and $[Pd(bmpDTC)_2]$ were measured using a Renishaw InVia spectrometer with a Leica imaging microscope. Excitation wavelengths of 488 nm (argon ion laser) for luminescence measurements and of 785 nm (diode laser) for Raman measurements were used. A gas-flow microcryostat LINKAM system was used to vary the temperature of the sample. A gasketed diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics) was used to apply increasing pressure on the samples. Crystals were loaded in a steel gasket filled with Nujol oil added for pressure-transmitting. Ruby was added in the gasket in order to calibrate pressure.¹²⁸ The spectrometer is calibrated with a tungsten lamp and luminescence spectra are corrected for system response.

6.4 Results

Fig. 6.2 shows the structure of $[Pt(bmpDTC)_2]$ measured at room temperature. Crystallographic data are presented in Table XII. The structure is similar to the published palladium(II) analog,³⁷ as compared in Table XIII. These square-planar complexes have an inversion center and a MS_4 motif with in-plane S-M-S angles of approximately 75° due to the chelating dithiocarbamate (DTC) ligands,^{37, 48, 90, 91, 133} summarized in Table XIV for platinum(II) *bis*-di(o-pyridyl)dithiocarbamate $[Pt(dopDTC)_2]$,⁹¹ platinum(II) and palladium(II)

bis-diethyldithiocarbamate $[M(EDTC)_2]$,⁴⁸ platinum(II) and palladium(II) *bis*-dimethyldithiocarbamate $[M\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ ^{90,93} and palladium(II) *bis*-pyrrolidine-*N*-dithiocarbamate $[Pd(PDTC)_2]$ ⁴⁸. M-S bond lengths also fall within the typical range of DTC values presented in Table XIV, with values of approximately 2.32 Å for platinum(II) and 2.34 Å for palladium(II). In both $[M(bmpDTC)_2]$ complexes, short contacts between the metal and a hydrogen atom from a CH₂ group of a neighbouring ligand are present, with an intermolecular distance of 2.81 Å for platinum(II) and 2.79 Å for palladium(II). Other square-planar d⁸ DTC complexes have been reported to show M···H-C interactions,^{35, 37, 178} such as complexes with methyl substituents on the dithiocarbamate ligands with intermolecular M···H-C distances of 2.99 Å for $[Pt\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ ⁹¹ and 2.92 Å for $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$.⁹³

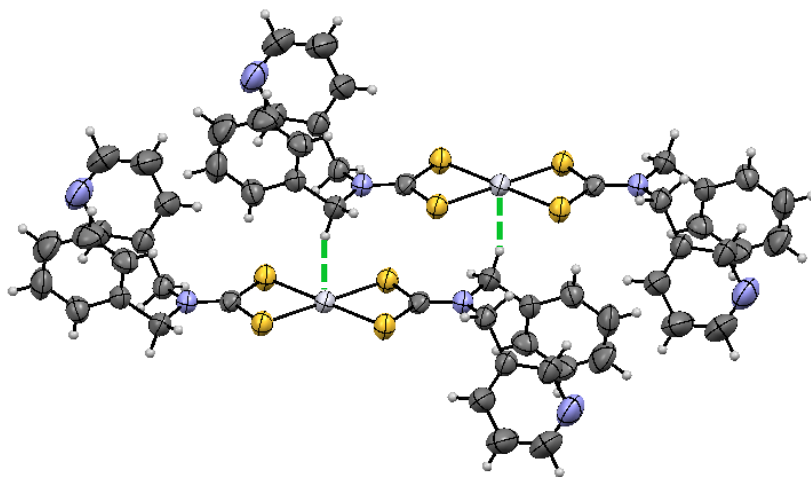


Figure 6.2. Crystal structure of $[Pt(bmpDTC)_2]$. The thermal ellipsoids are shown at 50% probability. The Pt···H-C interaction is visualized by the green dotted line.

Tableau XII. Crystallographic data for [Pt(bmpDTC)₂] at 295 and 150 K.

| Temperature (K) | 295 | 150 |
|---|---|---|
| Empirical formula | C ₂₈ H ₂₆ N ₄ PtS ₄ | C ₂₈ H ₂₆ N ₄ PtS ₄ |
| M (g/mol) | 741.86 | 741.86 |
| Temperature/K | 295 | 150 |
| Crystal system | triclinic | triclinic |
| Space group | P-1 | P-1 |
| a/Å | 6.4927(15) | 6.4423(2) |
| b/Å | 10.115(3) | 10.0534(3) |
| c/Å | 11.568(3) | 11.5378(3) |
| α/° | 75.520(14) | 74.9490(10) |
| β/° | 79.620(13) | 80.0000(10) |
| γ/° | 72.223(13) | 71.4280(10) |
| Volume/Å ³ | 696.0(3) | 680.67(3) |
| Z | 1 | 1 |
| ρ _{calc} /cm ³ | 1.770 | 1.810 |
| μ/mm ⁻¹ | 8.471 | 8.661 |
| F(000) | 364.0 | 364.0 |
| Crystal size/mm ³ | 0.15 × 0.1 × 0.09 | 0.15 × 0.1 × 0.09 |
| Radiation | GaKα (λ = 1.34139) | GaKα (λ = 1.34139) |
| 2Θ range for data collection/° | 6.91 to 122.896 | 6.936 to 121.346 |
| Index ranges | -8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14 | -8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14 |
| Reflections collected | 22836 | 26728 |
| Independent reflections | 3198 [R _{int} = 0.0466, R _{sigma} = 0.0226] | 3122 [R _{int} = 0.0443, R _{sigma} = 0.0187] |
| Data/restraints/parameters | 3198/0/169 | 3122/0/169 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.065 | 1.168 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.1048 | R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0672 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.1063 | R ₁ = 0.0283, wR ₂ = 0.0673 |
| Largest diff. peak/hole /eÅ ⁻³ | 1.66/-0.56 | 1.79/-0.68 |

Tableau XIII. Selected bond lengths, angles and intermolecular distances for [Pt(bmpDTC)₂] and [Pd(bmpDTC)₂].

| Bond (Å) | [Pt(bmpDTC)₂] | [Pd(bmpDTC)₂]³⁷ |
|---|---------------------------------|--|
| M-S1 | 2.318(1) | 2.339(3) |
| M-S2 | 2.318(2) | 2.333(3) |
| S1-C | 1.729(5) | 1.749(7) |
| S2-C | 1.726(5) | 1.717(8) |
| C-N | 1.314(8) | 1.31(1) |
| N-C2 | 1.471(7) | 1.50(1) |
| N-C3 | 1.468(7) | 1.48(1) |
| Angles (°) | | |
| S1-M-S2 | 74.98(5) | 75.69(7) |
| S1-C1-S2 | 109.6(3) | 111.6(4) |
| Intermolecular distances (Å) | | |
| M [⋯] H _a -C _a | 2.8142(7) | 2.788(3) |
| M [⋯] C _a | 3.692(5) | 3.683(9) |
| M [⋯] H _b -C _b | 3.3417(8) | 3.473(4) |
| M [⋯] C _b | 3.989(5) | 4.118(9) |
| M [⋯] N | 3.912(4) | 3.973(7) |
| M [⋯] C | 4.500(5) | 4.557(8) |
| M [⋯] S1 | 5.165(2) | 5.124(6) |
| M [⋯] S2 | 5.478(2) | 5.584(6) |
| M [⋯] H-C (plane) | 4.047(1) | 4.055(5) |
| M [⋯] C (plane) | 4.528(7) | 4.53(1) |

Luminescence spectra measured on crystals at variable pressure are presented in Fig. 6.3. Broad bands are observed, which is typical for the d-d transitions reported for dithiocarbamate complexes.¹³³ For [Pt(bmpDTC)₂], the luminescence maximum at ambient pressure appears at approximately 15600 cm⁻¹ and shifts to lower energy as pressure increases. Two $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values are measured in two different pressure ranges: -8 ± 1 cm⁻¹/kbar from 0 to 28 kbar and -42 ± 6 cm⁻¹/kbar from 28 to 49 kbar, as seen in Fig. 6.4. To the best of our knowledge, these are the first negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values measured for platinum(II) dithiocarbamate complexes, as documented in Table XIV, strongly deviating from the average $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $+12 \pm 2$ cm⁻¹/kbar. The intensity of the luminescence spectra decreases significantly with increasing pressure, as seen in Fig. A10.42 (annexe), leading to the higher noise on the low-energy side of the spectra at pressures above 30 kbar in Fig. 6.3 where spectra are plotted with matching maximum intensities. This decreasing luminescence intensity at high

pressure is a common phenomenon for crystalline samples, caused by increasingly efficient non-radiative relaxation processes. Energy transfer from excited molecules to pressure-induced defects acting as deep traps occurs, with both the number of defects and the efficiency of the energy transfer increasing with pressure. The intensity decrease does not affect the width of the luminescence bands, as illustrated by the constant full-widths at half-maximum (FWHM) in Fig. A10.43 (annexe).

The luminescence maxima of [Pd(bmpDTC)₂] show a smaller shift to lower energy than for the platinum(II) analog, with a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $-2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ as shown in Fig. 6.4. Its luminescence maximum at ambient pressure is at 14600 cm^{-1} , lower in energy by approximately 1000 cm^{-1} than for the platinum(II) analog. The full-width at half-maximum (FWHM) is also lower than for the platinum(II) complex, with values of 2700 cm^{-1} and 4200 cm^{-1} , respectively. These band widths are similar to values reported for other dithiocarbamate and thiocyanate complexes, between 2500 cm^{-1} for palladium(II) and 4000 cm^{-1} for platinum(II).⁴⁸

Tableau XIV. Variation of the luminescence maxima with pressure, selected intermolecular distances, bond lengths and angles of square-planar dithiocarbamate complexes of platinum(II) and palladium(II).

| Metal | Ligand | $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ ($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$) | Shortest intermolecular M...H-C (\AA) | M-S1 (\AA) | M-S2 (\AA) | S1-M-S2 ($^{\circ}$) | S1-M-S1 ($^{\circ}$) | Ref. |
|--------|-------------------------------------|--|--|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|
| Pt(II) | EDTC | +15 | 3.0581 | 2.321(2) | 2.314(2) | 75.22(6) | 180.00(6) | 129 |
| | bmpDTC | -8 ± 3 | 2.8142(7) | 2.318(1) | 2.318(2) | 74.98(5) | 180.00(5) | This work |
| | (CH ₃) ₂ DTC | $+44 \pm 5$ | 2.9919(1) | 2.3290(8) | 2.3126(8) | 75.13(3) | 180.00(3) | 90 |
| | dopDTC | $+11 \pm 1$ | 3.193(1) | 2.322(4) | 2.330(6) | 74.7(2) | 174.0(2), 176.3(2) | 91 |
| Pd(II) | EDTC | +9 | | | | | | 48 |
| | PDTC | +13 | 2.9457(4) | 2.353(2) | 2.343(2) | 75.69(8) | 180.00(8) | 48 |
| | bmpDTC | -2 ± 1 | 2.788(3) | 2.339(3) | 2.333(3) | 75.69(7) | 180.00(7) | This work |
| | (CH ₃) ₂ DTC | $+32 \pm 3$ | 2.9216(8) | 2.337(1) | 2.309(1) | 75.52(3) | 180.00(3) | 90 |

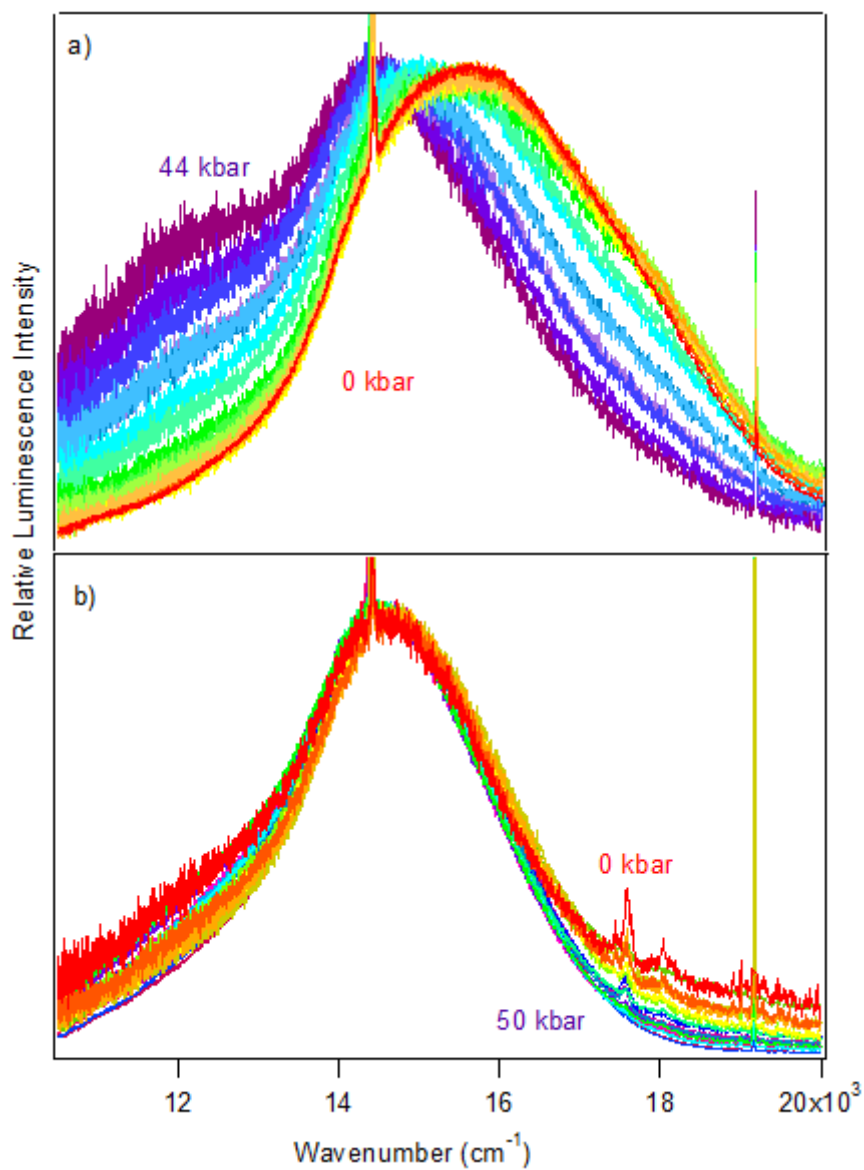


Figure 6.3. Variable-pressure luminescence spectra of crystals of [Pt(bmpDTC)₂] (a) and [Pd(bmpDTC)₂] (b). Intensities of the spectra were set to the same height to better show variations of the luminescence maxima.

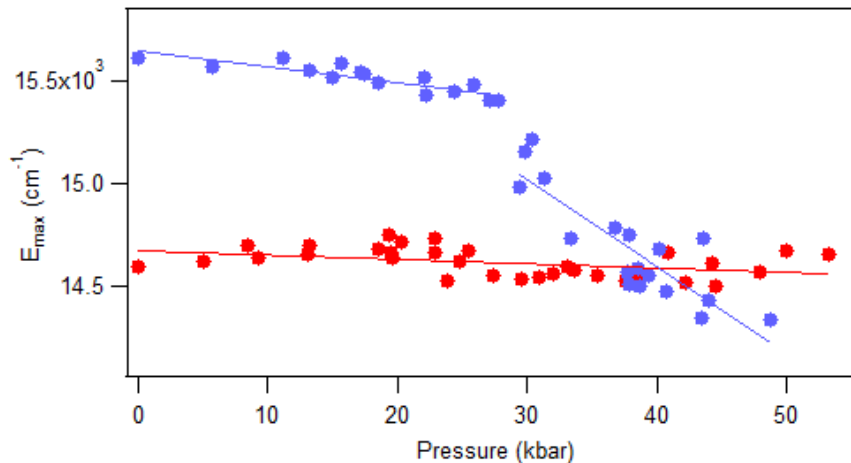


Figure 6.4. Variations of luminescence maxima E_{\max} with pressure for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ (blue), with $\Delta E_{\max}/\Delta P$ of $-8 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ from 0 to 28 kbar and $-42 \pm 6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ from 28 to 49 kbar and $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ (red), with $\Delta E_{\max}/\Delta P$ of $-2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Raman spectra at variable pressure and temperature are shown in Fig. A10.44-10.47 (annexe). The overall peak pattern stays constant, with broader peaks at higher temperature or pressure. We can use the published calculated spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]^{93}$ to assign matching peaks of $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$, namely those at 344 and 412 cm^{-1} assigned to the Pd-S asymmetric and symmetric stretching modes, respectively, and 892 and 1000 cm^{-1} to the symmetric and asymmetric C-S stretching modes. The stretching modes of the ligands are at approximately the same frequencies for the platinum(II) analog, but Pt-S stretching are expected to appear at higher energies. Peak maxima shift gradually to higher frequency with increasing pressure. The asymmetric C-S stretching frequency is presented in Fig. A10.48 (annexe), with shifts of $+0.18 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+0.22 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ and $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$, respectively. Broadening of the peaks with increasing pressure is also observed. A typical width changes from 5.6 to 8.1 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ and from 4.3 to 8.2 cm^{-1} for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$, from ambient pressure to approximately 50 kbar for the same vibrational mode. This broadening is documented in the literature,¹⁹⁶ attributed to crystal defects, and was previously reported for other dithiocarbamate complexes.⁴⁸ The absence of any discontinuity in the pressure- or temperature-induced shifts of the peak maxima is evidence for the absence of phase transitions for both complexes, in particular for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ in the

pressure range where the slope of the variable-pressure luminescence maxima changes in Fig. 6.4.

6.5 Discussion

According to the spectrochemical series, complexes with identical metal centers and ligator atoms are expected to show very similar ligand-field splittings and d-d transition energies. For square-planar complexes, the splitting can be precisely measured with luminescence spectroscopy. The luminescence energy for palladium(II) complexes is expected to be lower than for platinum(II) complexes, as documented by the E_{\max} values in Fig. 6.5. The coordination geometries of all dithiocarbamate complexes compared in Fig. 6.5 are very similar and therefore only a small variation of the d-d transition energy is expected. The observed luminescence maxima at ambient pressure vary more among dithiocarbamate complexes than for complexes with different ligands, as summarized in Table XXXIII (annexe).

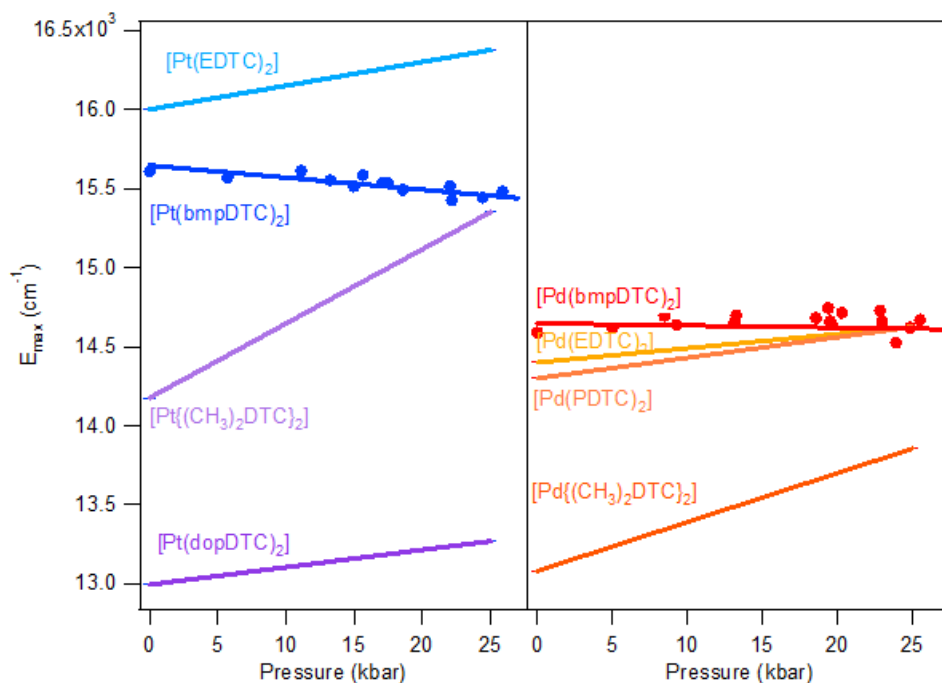


Figure 6.5. Comparison of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ slopes for dithiocarbamate complexes of platinum(II) (left) and palladium(II) (right). Points represent luminescence maxima of Fig. 6.3. Lines are traced from $\Delta E_{\max}/\Delta P$ and E_{\max} at ambient pressure from the literature.

For platinum(II) complexes, a variation of E_{\max} by approximately 3000 cm^{-1} is shown in Fig. 6.5, corresponding to a variation by 23%, induced only by varying the substituents on the periphery of the dithiocarbamate ligands. This is surprisingly high in view of the E_{\max} variation by only 2% between $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ and $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ resulting from the different ligands. Even changing from a Br^- ligand to a SCN^- ligand induce a lower E_{\max} variation of 17% than the difference observed among DTC complexes, as compared with $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, with a E_{\max} of 14650 cm^{-1} .⁸¹ Modification on the substituent on the periphery of ligands is not expected to induce higher energy changes than variation of the ligands itself, as supported by the spectrochemical series. The palladium(II) dithiocarbamate analogs show a lower E_{\max} variation of 1300 cm^{-1} (12%) than their platinum(II) counterparts. This is also a more important variation of E_{\max} than the one induced by variation of halide ligands between $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ ⁴⁹ and $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$,⁴⁹ which induce a 2% variation. The E_{\max} variation for palladium(II) in DTC complexes is of the same order of magnitude as the change from $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ to $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ ¹⁴⁰, which is of 14%.

DFT calculations of the lowest-energy absorption maximum on single molecules of square-planar complexes show quantitatively comparable variations, indicating that the spectrochemical series theory is applicable to square-planar complexes.¹⁰⁹ For instance, the calculated differences between absorption maxima are 900 cm^{-1} (10%) between $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ and $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ and 1500 cm^{-1} (16%) between $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$. For palladium(II), a 9% variation is calculated between $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ and $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$.¹⁰⁹ In contrast, the surprising variation of E_{\max} observed within the dithiocarbamate family can not be explained by the spectrochemical series. Clearly, other factors than the nature of the metal and ligator atoms have to be taken in account to understand the variation occurring in these complexes.

An important factor involved in the d-d luminescence energy of a single complex is the local symmetry at the metal site. The dithiocarbamate platinum(II) complex with the lowest E_{\max} value (13000 cm^{-1}) in Fig. 6.5 is $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$. The substituents on the ligand of this complex induce a small distortion of the square-plane resulting in a τ_4 value¹⁹⁷ of 0.04, in contrast to all the other square-planar complexes analyzed here which have a τ_4 value of 0 and perfect inversion symmetry. The τ_4 value is the geometry index for ML_4 complexes varying from square-planar ($\tau_4=0$) to tetrahedral ($\tau_4=1$), and is defined by:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta} \quad (6)$$

Where α and β are the biggest valence angles of the ML_4 motif and θ is 109.5° . The slight distortion in $[Pt(dopDTC)_2]$ induces a loss of the inversion center, making the d-d transition less forbidden. Vibronic intensity mechanisms are therefore no longer dominant,⁹¹ and broadening on the high-energy side of the spectra does not occur as the temperature increases. Since this broadening contributes to the shift of E_{max} towards higher energies, the maximum of $[Pt(dopDTC)_2]$ is at lower energy than for complexes with perfectly centrosymmetric MS_4 motifs.

This structural distortion contributes to the variation of E_{max} values, but is not applicable to DTC complexes with perfect inversion symmetry. Their differences in E_{max} are due to external effects, such as $M \cdots H-C$ interactions. The highest E_{max} value reported in Fig. 6.5 for a square-planar platinum(II) DTC complex is 16000 cm^{-1} for $[Pt(EDTC)_2]$ ⁴⁸. In its crystal packing, there is no interaction with the metal since the closest C-H bond is poorly aligned, with a $M \cdots H$ distance of 3.06 \AA . The HOMO-LUMO energy difference is therefore entirely due to the molecular structure, without additional contributions from intermolecular interactions. For the $[Pt(bmpDTC)_2]$ complex, the E_{max} value is 15600 cm^{-1} , lower in energy than for $[Pt(EDTC)_2]$. A weak $M \cdots H-C$ interaction perpendicular to the MS_4 plane is assumed (Fig. 6.6), as reported for the palladium(II) analog.³⁷ Interaction with the d_{z^2} orbital usually induces a destabilization of the HOMO level, decreasing the luminescence energy, in agreement with the lower E_{max} than for $[Pt(EDTC)_2]$. The $[Pt\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ ⁹⁰ complex shows an even lower E_{max} value of approximately 14200 cm^{-1} , indicating a more destabilized HOMO and, thus, a stronger $M \cdots H-C$ interaction. Even if the intermolecular Pt-H distance of 2.99 \AA for $[Pt\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ is longer than for $[Pt(bmpDTC)_2]$ with 2.81 \AA , the alignment is more favorable to overlap with the d_{z^2} electron density, as seen in Fig. 6.6d and 6.6f, rationalizing the different E_{max} values. For the palladium(II) complexes, E_{max} values at ambient pressure for $[Pd(bmpDTC)_2]$, $[Pd(EDTC)_2]$,⁴⁸ and $[Pd(PDTC)_2]$ ⁴⁸ are very similar, within 300 cm^{-1} , as shown in Fig. 6.5 and Table XXXIII (annexe). Both $[Pd(EDTC)_2]$ and $[Pd(PDTC)_2]$ show no short $M \cdots H-C$ distances in their crystal structure nor adequate alignment. $[Pd(bmpDTC)_2]$ shows a very similar E_{max} value, indicating that the reported³⁷ $Pd \cdots H-C$ interaction is not strong enough at ambient pressure

to significantly influence the HOMO energy of this complex. The E_{\max} value alone is therefore not sufficient to identify the presence of $M\cdots H-C$ interactions in this system even though there is evidence from the crystal structure. The $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ ⁹⁰ complex shows E_{\max} at 13000 cm^{-1} , lower in energy by approximately 1400 cm^{-1} than for complexes with no interaction, indicative of stronger $Pd\cdots H-C$ interactions in this complex. For the platinum(II) complexes, the corresponding difference is 1800 cm^{-1} between $[Pt(EDTC)_2]$ and $[Pt\{(CH_3)_2DTC\}_2]$. The platinum(II) dithiocarbamate complexes show bigger variations of E_{\max} due to $M\cdots H-C$ interactions than their palladium(II) analogs.

Variable-pressure luminescence spectra allow us to characterize the impact of intermolecular interactions by comparing the $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values for the compounds discussed here by determining deviations from the $+12 \pm 2$ $cm^{-1}/kbar$ average. For $[M(bmpDTC)_2]$ complexes, shifts to lower energy are observed, which is unusual for dithiocarbamate complexes, as documented in Table XIV. The only other dithiocarbamate complex with such a shift to lower energy is $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ in the 50 to 85 kbar range with a $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value of -31 ± 8 $cm^{-1}/kbar$ ⁹³. Only one other palladium(II) complex with a negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value is known: $[Pd\{PyCHC(C_3F_7)O\}_2]$,⁹² a complex with chelating ligands with O and N ligator atoms, with a $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value of -15 ± 7 $cm^{-1}/kbar$, again due to an $Pd\cdots H-C$ interaction. Several negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values have been reported for platinum(II) complexes, namely for $M_x[Pt(CN)_4] \cdot mH_2O$,⁸³ showing values from -320 to -140 $cm^{-1}/kbar$ caused by efficient overlap of d_{z^2} orbitals of neighbouring platinum(II) ions. A relevant example is $[Pt(SCN)_2\{(\mu-SCN)Mn(NCS)(bipy)_2\}_2]$,⁸² with a $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value of -99 $cm^{-1}/kbar$ due to $Pt\cdots H-C$ interactions illustrated in Fig. 6.6a and 6.6b. Negative values of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ arise from extended destabilization of the HOMO as pressure increases by shortening of the intermolecular distances. This comparison of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values places $[M(bmpDTC)_2]$ complexes intermediate between complexes without interaction ($\Delta E_{\max}/\Delta P$ of $+12 \pm 2$ $cm^{-1}/kbar$) and complexes with strong $M\cdots H-C$ interactions (-99 $cm^{-1}/kbar$). In the crystal structures of the $[M(bmpDTC)_2]$ complexes, the hydrogen atom is slightly misaligned with the metal, as seen in Fig. 6.6c and 6.6d, leading to a weaker $M\cdots H-C$ interaction. The difference is striking compared to the much better $M\cdots H$ alignment for $[Pt(SCN)_2\{(\mu-SCN)Mn(NCS)(bipy)_2\}_2]$, illustrated in Fig. 6.6a and 6.6b.

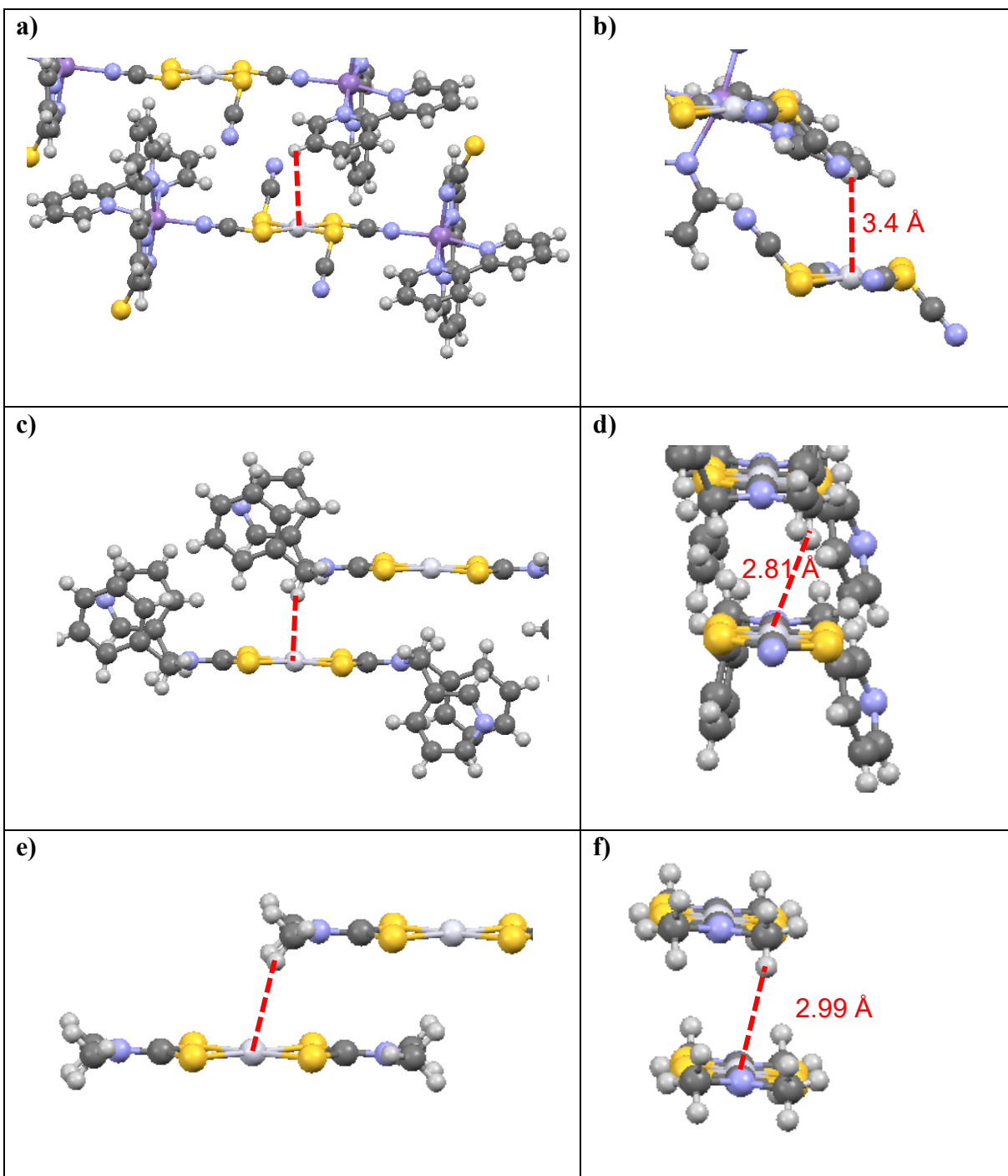


Figure 6.6. Comparison of Pt···H-C geometries for several platinum(II) complexes: $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ (a, b), $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ (c, d) and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (e, f). Atoms in the $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ were hidden to clearly show the interactions in b).

The $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complexes in Fig. 6.6e and 6.6f show $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values of $+44 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}^{91,93}$ for the platinum(II) complex and $+32 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}^{93}$ for its palladium(II) analog

from ambient pressure to 25 kbar, higher values of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ than the average $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. These high positive shifts are due to a loss of a $M\cdots H-C$ interaction as pressure increases. In these compounds, the CH_3 substituent can rotate around the $N-C$ bond, leading to a likely reorientation of the $C-H$ bonds as pressure increases. This reorientation can strengthen or weaken the $M\cdots H-C$ interaction with pressure. In a structure where the carbon is part of a bulky cyclic ligand substituent, such as in $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$, changes in the orientation of the $C-H$ bond are restricted unless the whole molecule moves, making this an unlikely rearrangement. As pressure increases, the distance between interacting atoms decreases, resulting in a stronger $M\cdots H-C$ interaction and a negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value of $-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. In the $[\text{M}(\text{bmpDTC})_2]$ compounds, the interaction originates from a CH_2 group, an intermediate situation in terms of possible reorientation of $C-H$ bonds. Rotation of the $C-N$ bond is formally possible, but strongly limited by the bulky substituents, allowing only small reorientations for the CH_2 group. The small negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values of $-8 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ and $-2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ indicate that the $M\cdots H-C$ interaction is still present in these complexes as pressure increases, as $\Delta E_{\max}/\Delta P$ is lower than the $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, but the position of the $C-H$ bonds is not optimal for the interaction, leading to the low absolute $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values. $M\cdots H-C$ interactions lead to lower E_{\max} values at ambient conditions, but pressure-induced shifts of E_{\max} towards lower energy can not be reliably predicted based only on the maxima at ambient conditions. These shifts depend on the orientation and mobility of the $C-H$ bonds involved. Luminescence measurements at variable pressure reveal additional information, as shown by the comparison of $M\cdots H-C$ interactions involving mobile CH_3 groups, less mobile CH_2 groups in the bmpDTC complexes and immobile $C-H$ bonds on bulky aromatic ligand fragments.

Since the crystal structures of $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ and $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ complexes are identical, with similar densities of 1.527 g/cm^3 and 1.770 g/cm^3 , respectively, comparable decreases of intermolecular distances as well as identical variations of E_{\max} with pressure are expected. Significantly different $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values are observed for the palladium(II) and platinum(II) complexes, indicating effects of different magnitude for the two metal centers. $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ shows two different $\Delta E_{\max}/\Delta P$ slopes with a more negative trend at pressures above 28 kbar, typical for a stronger interaction. This is not the case for the palladium(II) analog,

where $\Delta E_{\max}/\Delta P$ stays close to zero across the full pressure range studied, evidence for a weak interaction. These differences indicate that, over the same pressure range, stronger intermolecular interactions occur in the crystalline platinum(II) complex than in its palladium(II) analog. The same qualitative trend is observed for the $[M\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ complexes, illustrating the influence of the metal ion on $M\cdots H-C$ interactions. Palladium(II) and platinum(II) have similar ionic radii⁶² of 0.64 Å and 0.60 Å, respectively. In square-planar complexes, they also show similar metal-ligand bond lengths. It is, however, important to keep in mind that the 4d and 5d radial wave functions are different. In the direction perpendicular to the coordination plane, the main electron density arises from the d orbitals only, with the 4d function for palladium(II) extending significantly less than the 5d function for platinum(II). This difference qualitatively rationalizes the stronger negative shifts for platinum(II) complexes observed in the same pressure range as for palladium(II).

6.6 Conclusion

Luminescence maxima of isostructural square-planar complexes are strongly influenced by the crystalline environment and the possibility of intermolecular interactions. Square-planar complexes with dithiocarbamate ligands show surprising variations of the luminescence band maximum E_{\max} . By studying both E_{\max} at ambient conditions and the variation $\Delta E_{\max}/\Delta P$, it is possible to measure the impact of intermolecular interactions on the metal-centered luminescence spectrum, and to compare similar complexes. Luminescence maxima of platinum(II) complexes are more strongly affected by $M\cdots H-C$ interactions than those of isostructural palladium(II) analogs, illustrating a stronger influence of intermolecular interactions for the 5d metal complexes, a likely consequence of different radial electron density distributions. Structural features also influence the strength of $M\cdots H-C$ interactions, critically depending on the alignment and the mobility of the C-H bonds involved in the interaction.

7. Variation of M···H-C interactions in square-planar complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II) probed by luminescence spectroscopy and X-ray diffraction at variable pressure

Stéphanie Poirier, Elodie Tailleur, Hudson Lynn, Mathieu Marchivie, Philippe Guionneau, Michael R. Probert and Christian Reber, soumis à *Inorganic Chemistry*.

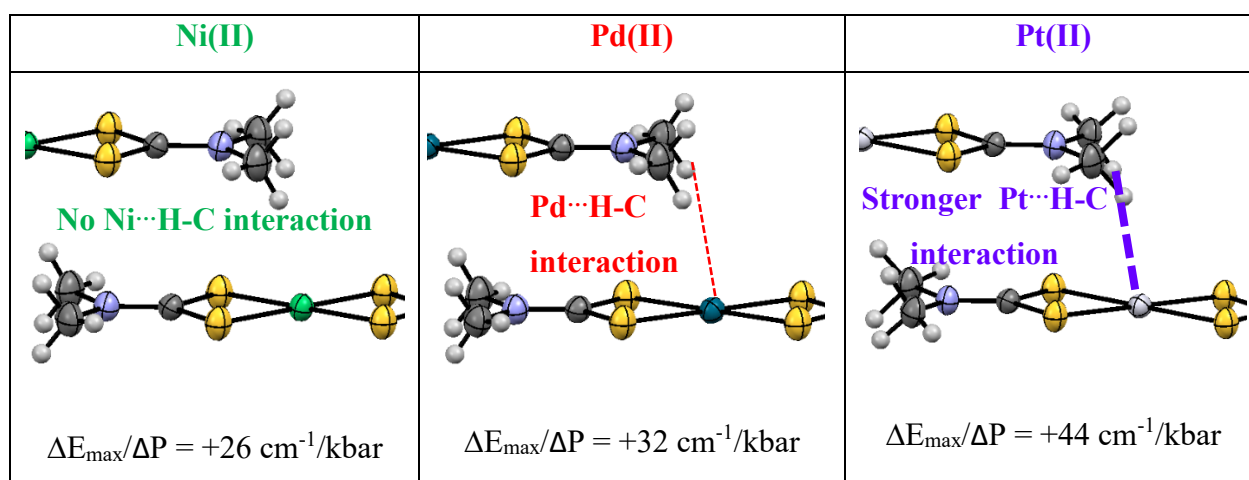


Figure 7.1. Solid-state d-d luminescence spectra of isoelectronic *bis*(dimethyldithiocarbamato) complexes of nickel(II), palladium(II), and platinum(II), including their deuterated analogs are presented. Variable-pressure spectroscopy, high-resolution X-ray diffraction and variable-pressure X-ray diffraction reveal clear differences in molecular electronic structure and intermolecular interactions.

J'ai effectué la synthèse des composés $[M(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ et de leurs analogues deutérés et mesuré toute la spectroscopie. J'ai mesuré les structures à pression variable avec l'encadrement de Michael R. Probert, dans son laboratoire. J'ai rédigé avec Christian Reber l'ensemble de l'article. Elodie Tailleur et Hudson Lynn ont aussi travaillé sur les synthèses des composés et les mesures spectroscopiques dans le cadre d'un stage de master (Elodie) et d'un stage d'été (Hudson). Les collaborateurs Mathieu Marchivie et Philippe Guionneau ont mesuré les structures à haute résolution.

7.1 Abstract

A detailed comparison of the luminescence spectra of crystalline sample of isoelectronic 3d, 4d and 5d metal complexes is presented, revealing interesting differences. Analysis of the luminescence maxima (E_{\max}) and high-resolution crystal structures reveal the effect of the variation of L-M-L angle, dominant for the 3d complex. Luminescence spectroscopy at variable pressure of d^8 square-planar dimethyldithiocarbamate ($\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC}$) nickel(II), palladium(II), and platinum(II) complexes and their deuterated analogs allows to characterize $\text{M}\cdots\text{H}(\text{D})\text{-C}$ intermolecular interactions. Shifts of E_{\max} at variable pressure show a weakening the intermolecular interaction, confirmed by crystal structures at variable pressure for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ that show sliding of the atomic architecture as pressure increases. $E_{\max}/\Delta P$ values allow to highlight a difference in strength of the intermolecular interactions in the order $3d < 4d < 5d$ for the three metal centers. Deuteration leads to no variation in the luminescence of the 3d complex, to a stronger intermolecular interaction for the 4d metal, and to an emission from multiple states for the 5d metal.

7.2 Introduction

A renewed focus on luminescence and photochemical properties of 3d complexes is emerging in the current literature.¹⁹⁸⁻²⁰¹ Many past studies are aimed at intensely luminescent complexes of 4d and 5d metals with d^6 , d^8 or d^{10} configuration, documented in several comprehensive reviews.^{5, 16, 31, 202} Very few studies compare systematically the luminescence properties of 3d, 4d and 5d metal complexes with identical ligands. Variable-pressure studies provide quantitative, continuously varied spectroscopic properties of crystalline complexes,^{71, 72, 75} and are especially interesting to investigate structure-energy relations.^{66, 76, 77, 146} Only rarely have such continuous variations been probed by any spectroscopic technique for isoelectronic complexes with different metal centers. We compare variable-pressure luminescence spectra of structurally similar d^8 complexes with different metal centers to quantify luminescence energy variations. Square-planar nickel(II), palladium(II), and platinum(II) show luminescence in a

variety of crystalline environments, in some cases affected by interactions perpendicular to the ML_4 plane.^{5, 31}

Pressure induces an energy increase of the d-d luminescence maxima (E_{\max}) from both octahedral and square-planar complexes.^{66, 68} This increase is formally equivalent in both structures and can be rationalized with metal-ligand bonding characteristics. Metal-ligand bond lengths are compressed, leading to a stronger destabilization of the σ^* LUMO than the π^* HOMO, increasing the energy splitting. This energy variation caused by this intramolecular effect is comparable in size for a number of complexes, with many different metal centers.⁹³ For square-planar complexes of palladium(II) and platinum(II) with chelating ligands, the average shift $\Delta E_{\max}/\Delta P$ caused by bond compression is on the order of $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁹³ It is expected that isoelectronic square-planar nickel(II) complexes with similar structures also show shifts of this magnitude.⁹³ Deviations from this average value indicate additional effects. An illustrative example are the negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values for complexes with intermolecular metal-metal interactions. Tetracyanoplatinate(II) complexes show $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values of -115 to $-320 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁸³ Square-planar nickel(II), palladium(II), and platinum(II) complexes with glyoxime ligands also show metal-metal interactions, and negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values are determined from the absorption spectra at variable pressure.⁸⁹ In these examples, increasing pressure leads to shorter metal-metal distances and stronger intermolecular interactions, inducing a gradual destabilization of the HOMO. The different isoelectronic metal ions involved in the metal-metal interaction greatly influence the variation of the absorption maxima for the glyoxime complexes.^{89, 203} The nickel(II) complexes presented in the following show $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values closest to the literature range⁹³ from $+8$ to $+20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for octahedral nickel(II) complexes from absorption data. The $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values are significantly higher for the palladium(II) and platinum(II) analogs.⁹³

Examples of intermolecular $M \cdots H-C$ interactions have been reported for square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes.⁸²⁻⁹² These interactions are the focus of reports from several areas,^{47, 171, 173} including crystal engineering^{36, 46} or C-H activation.^{40, 204} Experimental examples of such effects are often measured at a single set of conditions, which gives limited insight on the interaction and the effect of different metal centers.¹⁷³ These weak $M \cdots H-C$

interactions are challenging to describe theoretically¹⁷² and experimental data is essential for any comparison, motivating our study covering 3d, 4d and 5d complexes.

The traditional ligand field picture for octahedral complexes with identical ligand atoms predicts an increasing energy splitting Δ_{oct} (between t_{2g} and e_g orbital energies) going from 3d to 5d metal centers.²⁹ The expected energetic order for group 10 is nickel(II) \ll palladium(II) $<$ platinum(II). The more extended 4d and 5d orbitals contribute to stronger metal-ligand bonding, leading to higher Δ_{oct} values.³⁰ The difference between 4d and 5d complexes is smaller than between 3d and 4d, as illustrated with $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ complexes of group 9 metals, whose Δ_{oct} values vary from roughly 23000 cm^{-1} for cobalt(III), to 34000 cm^{-1} for rhodium(III) and 41000 cm^{-1} for iridium(III).^{29, 205} This increase is approximately 50% from 3d to 4d, and 20% from 4d to 5d. Similar variations are also observed from the luminescence maxima E_{max} of $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ involving the same group 9 metal centers.²⁰⁶ For square-planar complexes, the same trend is expected by formal analogy with octahedral complexes. The lowest energy d-d transition occurs between a $^3\Gamma$ excited state and the $^1\Gamma$ ground state. A difference of E_{max} by 15% is observed between palladium(II) and platinum(II) in square-planar halide complexes.^{49, 54} The *bis*-diethyldithiocarbamate (EDTC) complexes of palladium(II) and platinum(II) show an increase of E_{max} by 11%.⁴⁸ The differences between square-planar palladium(II) and platinum(II) have been established,⁹⁴ and are similar to variations for octahedral 4d and 5d complexes. Data for nickel(II) analogs are essential to a systematic comparison of group 10 metal complexes.

Luminescence spectra of square-planar 3d, 4d and 5d complexes with identical ligands in the solid state are presented, all showing d-d transitions. We chose dimethyldithiocarbamate ligands ($\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC}$), since their palladium(II) and platinum(II) complexes are reported to show unexpected shifts of the luminescence maxima with pressure towards higher energy.^{91, 93} In the following, we complete the series with the nickel(II) complex and deuterated analogs of all metal centers. Variable pressure was used to induce gradual intramolecular and intermolecular structural variations, allowing us to characterize the effect of the interaction on the different metal centers. In parallel, ambient pressure high-resolution crystal structures were measured for all complexes to determine hydrogen and deuterium positions in order to correlate with the variation of the luminescence spectra. Furthermore, crystal structures at variable

pressure were determined for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ to characterize the structural variations influencing intermolecular $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ interactions.

7.3 Results

7.3.1 Luminescence spectra

Luminescence spectra at ambient pressure and 80 K for the $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complexes are presented in Figure 7.2. To the best of our knowledge, this is the first comparison of d-d luminescence measurements in the solid state for complexes of nickel(II), palladium(II) and platinum(II) with identical ligands. Luminescence maximum E_{max} is 14200 cm^{-1} for the nickel(II) complex, surprisingly higher in energy than for palladium(II) and platinum(II), with E_{max} values of 13300 cm^{-1} and 13800 cm^{-1} , respectively.

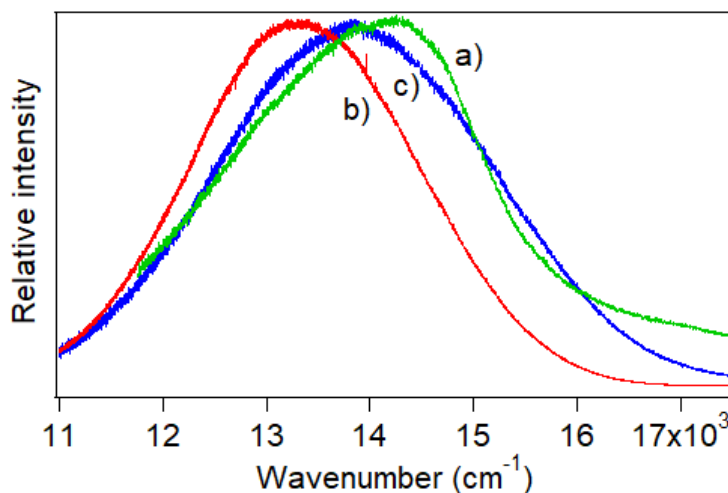


Figure 7.2. Luminescence spectra at 80 K and ambient pressure for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a, green), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b, red) and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (c, blue).

Variable-temperature spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ ⁹⁰ are compared to $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ spectra in Figure A10.49 (annexe), the latter showing a shift of the luminescence maxima to lower energy as temperature increases. $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ spectra show constant bandwidth and shift more clearly than those of corresponding palladium(II) or platinum(II) complexes. Spectra are also presented for the deuterated analogs, with $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$

shifts shown in Figure A10.50 and Table XXXIV (annexe). The nickel(II) complexes show the smallest difference between the spectra of non-deuterated and deuterated analogs with similar shapes and similar $\Delta E_{\max}/\Delta T$ shifts. For both palladium(II) and platinum(II) the absolute values of the $\Delta E_{\max}/\Delta T$ shifts are higher for the deuterated complexes than for the non-deuterated analogs. The bandshape of the deuterated platinum(II) complex at ambient conditions is much broader than for the non-deuterated analog.

Luminescence spectra at variable pressure are published for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]^{93}$ and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]^{93}$ and are presented for all complexes in Figure 7.3. For $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]^{91}$ data at pressures higher than 40 kbar are added here. For all complexes, a shift of E_{\max} to higher energy from ambient pressure to roughly 20 kbar is observed, as shown in Figure 7.4. The values of $\Delta E_{\max}/\Delta P$ are $+26 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, $+32 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+44 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complexes, respectively, as given in Table XV. At higher pressure, the $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values change for each complex. $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ shows a negative $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value at pressures higher than 24 kbar. A negative shift is also observed for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at pressures higher than 35 kbar. The $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complex is the only one showing three different $\Delta E_{\max}/\Delta P$ values, with a value of $+11 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ from 21 kbar to 45 kbar and a negative shift at pressures higher than 45 kbar.

The deuterated nickel(II) complex shows a $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value of $+20 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, similar to $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ above. In contrast, significant differences between the non-deuterated and deuterated complexes occur for the palladium(II) and platinum(II) metal centers. For $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, the $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value is higher by a factor of two than for the non-deuterated analog in the 0-20 kbar pressure range, with a value of $+63 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. The shifts become identical in the 20-45 kbar range, with a value of $+12 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. For $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, spectra show significantly broader bands at low pressure, as seen in Figure 7.3f. This is indicative of two overlapping emission bands.

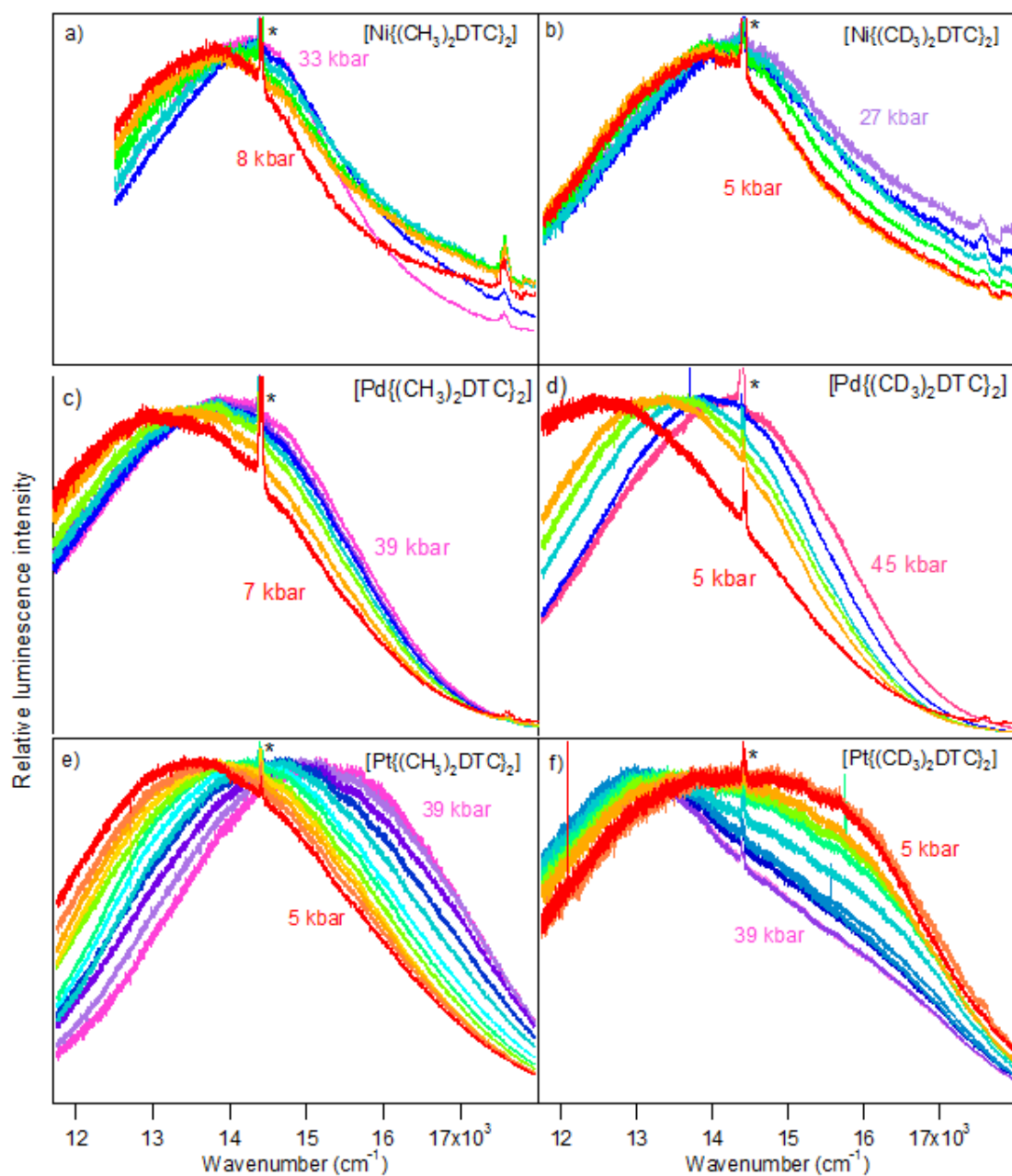


Figure 7.3. Luminescence spectra at variable pressure for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a), $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (c), $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (d), $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (e) and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (f). Asterisks mark the ruby R-line used for pressure calibration.

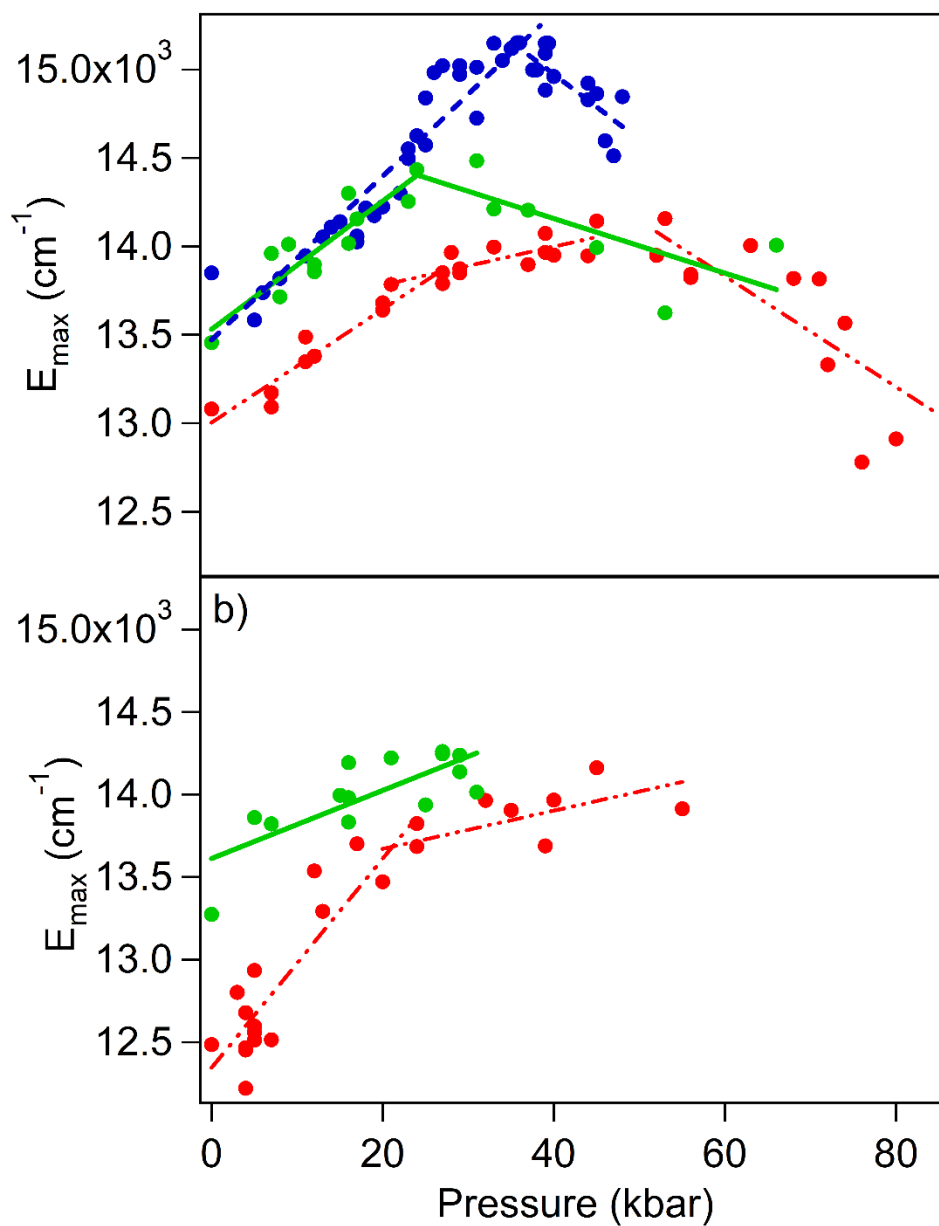


Figure 7.4. Variable-pressure luminescence maxima E_{\max} of $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a) and $[\text{M}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b) complexes with pressure. Maxima for nickel(II) complexes are presented in green (solid lines for trends), for palladium(II) complexes in red (dotted lines) and platinum(II) in blue (dashed lines).

Tableau XV. Results of linear fits for luminescence maxima E_{\max} at ambient pressure and pressure induced shift $\Delta E_{\max}/\Delta P$ for $[M\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ and $[M\{(CD_3)_2DTC\}_2]$ complexes.

| Metal M | Substituent on ligand | Fitted $E_{\max, P=0}$ (cm^{-1}) | Fitted $\Delta E_{\max}/\Delta P$ ($cm^{-1}/kbar$) | | |
|---------|-----------------------|--------------------------------------|--|------------|-----------|
| | | | 0-20 kbar | 20-40 kbar | > 45 kbar |
| Ni(II) | CH ₃ | 13531 ± 64 | +26 ± 5 | -15 ± 6 | |
| | CD ₃ | 13611 ± 104 | +20 ± 5 | | N/A |
| Pd(II) | CH ₃ | 13003 ± 47 | +32 ± 3 | +11 ± 3 | -31 ± 8 |
| | CD ₃ | 12345 ± 89 | +63 ± 8 | +12 ± 5 | N/A |
| Pt(II) | CH ₃ | 13472 ± 73 | +44 ± 5 | | -37 ± 8 |
| | CD ₃ | N/A | | N/A | |

7.3.2 Raman spectra

Raman spectra at variable-pressure of $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ ⁹³ and $[Pd\{(CD_3)_2DTC\}_2]$ ⁹³ were previously published in a previous article. Comparison of the spectra of non-deuterated and deuterated nickel(II), palladium(II), and platinum(II) complexes are shown in Figures A10.51 and A10.52 (annexe), respectively. Raman spectra at variable temperature are shown in Figures A10.53 and A10.54 (annexe). Each spectrum keeps a constant peak pattern, with no appearance or disappearance of peaks. Broadening can be seen at high pressure, attributed to crystal defects induced by pressure as previously reported.¹⁹⁶ Raman peak maxima at variable pressure are plotted in Figures A10.55-A10.57 (annexe) for the $[M\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ complexes. They show gradual increases of vibrational frequencies with pressure due to bond length compression.¹⁵⁹ To correlate the effect of the intermolecular $M\cdots H-C$ interaction, C-H peaks are followed and are expected to change in accordance with the observations in the luminescence spectra. The $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ complex shows a variation of the slope with pressure for its 2920 cm^{-1} vibration, from $+0.45 \pm 0.03$ $cm^{-1}/kbar$ to 0.0 ± 0.1 $cm^{-1}/kbar$, corresponding to a C-H mode. However, no variations are observed in the platinum(II) and nickel(II) analogs, nor in any of the deuterated complexes. Calculated Raman spectra show a good agreement with the experimental spectra, as presented in Figures A10.65 and A10.66 (annexe).

7.3.3 Ambient condition crystal structures

In most crystal structures of molecular materials, the positions of hydrogen or deuterium atoms are determined on the basis of theoretical (steric) considerations instead of being experimentally derived from electronic density maps. Since this is problematic for detailed distances and angles of M^{··}H-C intermolecular contacts, single-crystal X-ray diffraction studies have been performed on the six compounds. The aim of these new high-resolution diffraction experiments was to precisely locate experimentally the positions of hydrogen (deuterium) atoms,²⁰⁷ which is possible using diffractometers.²⁰⁸ To be successful, this approach must be performed on highly diffracting samples, showing Bragg peaks far beyond the standard resolution of 0.77 Å, the value used in previous studies. The present study takes advantage of the high quality of diffraction of the six compounds whose Bragg peaks were collected up to 0.55 Å for all compounds. The high-resolution data collection significantly increases the number of observed reflections, allowing one to safely add the hydrogen atom positions to the refinement. High-resolution crystal structures were therefore determined mostly in order to obtain experimental hydrogen or deuterium positions and precise M^{··}H intermolecular distances and angles, as presented in Figure 7.5.

It is interesting to note that the calculated positions for H and D in the previously reported structures^{90, 93} are close to the experimental positions obtained here, as shown in Table XXXVII (annexe). *A posteriori*, it is possible to validate the model previously used to calculate the position of the hydrogen atoms in the present compounds. This result is of importance since intermolecular distances involving hydrogen atoms are very often discussed, but rarely experimentally determined in this kind of compounds. By extension, this validation may be applied to all previous studies of luminescent complexes of the same family as well as the high-pressure data below.

Table XVI shows selected bond lengths and angles for [Ni{(CH₃)₂DTC}₂], [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] and their deuterated analogs. The palladium(II) and platinum(II) complexes are isostructural. The nickel(II) complex is slightly different, with shorter metal-ligand bond lengths and larger S-M-S angles. This is coherent with the smaller ionic radius of 0.49 Å for nickel(II) compared to palladium(II) and platinum(II), with values of 0.64 Å and 0.60 Å, respectively.⁶² The difference between both M-S bonds lengths for

[Ni{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] is 0.12 Å, close to their difference of ionic radii of 0.15 Å. In contrast, the differences of M-S bond lengths in [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] are only 0.005 Å and 0.001 Å. The same trends are observed for the deuterated complexes. Table XVII shows selected intermolecular distances and angles notably involving hydrogen (deuterium) atoms for [Ni{(CH₃)₂DTC}₂], [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] and their deuterated analogs. Deuteration has almost no effect on the geometry of the related intermolecular contacts, differences between M^{··}H and M^{··}D distances are identical within experimental precision. The geometry of M^{··}H-C (M^{··}D-C) contacts is identical for palladium(II) and platinum(II) complexes. Globally, these contacts are also the same in the nickel(II) complex but a closer examination shows a significant shortening of the M^{··}C distances compared to palladium(II) and platinum(II) analogs. Nickel(II) complexes show slightly shorter intermolecular M^{··}H distances of 2.89(7) Å compared to 3.01(3) Å and 2.99(6) Å for palladium(II) and platinum(II), respectively. For the deuterated analogs, the M^{··}D distances for the three complexes are identical within experimental precision, with values of 2.96(6) Å, 3.00(8) Å and 3.1(3) Å for nickel(II), palladium(II), and platinum(II), respectively. The analysis of the four S-M^{··}H angles reveals a slightly better alignment of the M^{··}H interaction in a direction perpendicular to the molecular plane for the nickel(II) complex, with angles closer to 90° than for the palladium(II) and platinum(II) complexes.

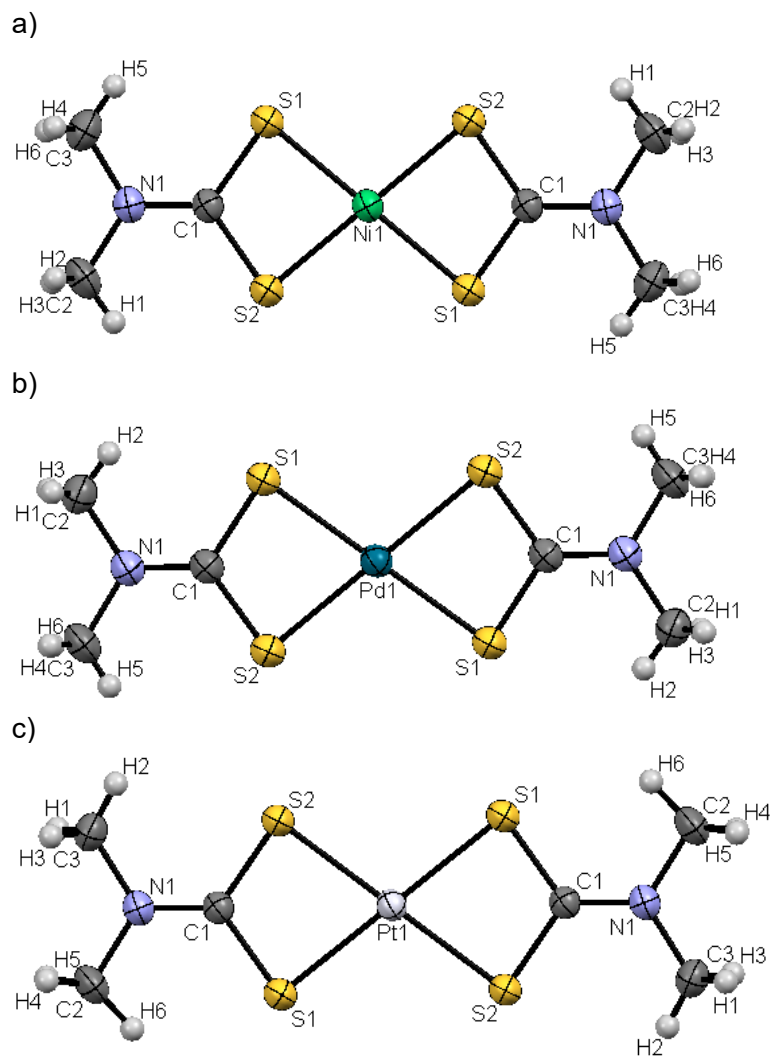


Figure 7.5 The perspective views of high resolution structures for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b) and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (c). Ellipsoids are shown at 50% probability.

Tableau XVI. Selected bond lengths and angles for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and their deuterated analogs, $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at room temperature, with measured H and D positions.

| Bonds (Å) | $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | | | $[\text{M}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | | |
|-------------------|---|-----------|-----------|---|-----------|----------|
| | Ni(II) | Pd(II) | Pt(II) | Ni(II) | Pd(II) | Pt(II) |
| M-S(1) | 2.212(1) | 2.3334(4) | 2.3281(7) | 2.2109(8) | 2.3324(9) | 2.329(2) |
| M-S(2) | 2.1924(8) | 2.3136(3) | 2.3118(6) | 2.1927(7) | 2.3148(6) | 2.313(2) |
| C(1)-S(1) | 1.718(8) | 1.722(1) | 1.722(2) | 1.716(3) | 1.722(4) | 1.724(8) |
| C(1)-S(2) | 1.718(3) | 1.724(1) | 1.733(2) | 1.716(3) | 1.734(3) | 1.740(7) |
| C(1)-N(1) | 1.325(4) | 1.313(2) | 1.307(3) | 1.331(3) | 1.300(4) | 1.299(9) |
| C(2)-N(1) | 1.447(6) | 1.459(3) | 1.462(4) | 1.439(6) | 1.457(7) | 1.45(1) |
| C(3)-N(1) | 1.449(5) | 1.460(2) | 1.463(4) | 1.448(5) | 1.459(6) | 1.47(1) |
| Angles (°) | | | | | | |
| S(1)-M-S(2) | 79.45(4) | 75.54(1) | 75.10(2) | 79.46(3) | 75.45(3) | 75.10(7) |
| S(1)-C(1)-S(2) | 110.0(2) | 111.40(8) | 109.9(1) | 110.2(2) | 110.7(2) | 109.5(4) |
| N(1)-C(1)-S(1) | 124.7(3) | 123.8(1) | 124.8(2) | 124.6(2) | 124.5(3) | 125.2(6) |
| N(1)-C(1)-S(2) | 125.3(3) | 124.8(1) | 125.3(2) | 125.2(2) | 124.8(3) | 125.2(6) |
| C(2)-N(1)-C(3) | 116.6(3) | 116.0(1) | 116.0(2) | 116.8(3) | 115.8(4) | 115.6(8) |

Tableau XVII. Selected intermolecular distances for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and their deuterated analogs, $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at room temperature, with measured H and D positions.

| Intermolecular ^a distance (Å) or angle (°) | $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | | | $[\text{M}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | | |
|---|---|----------|----------|---|----------|---------|
| | Ni(II) | Pd(II) | Pt(II) | Ni(II) | Pd(II) | Pt(II) |
| M \cdots H(D) | 2.89(7) | 3.01(3) | 2.99(6) | 2.96(6) | 3.00(8) | 3.1(3) |
| M \cdots C | 3.722(6) | 3.811(2) | 3.886(4) | 3.733(5) | 3.818(6) | 3.89(1) |
| M \cdots H(D)-C | 149(5) | 154(2) | 156(4) | 151(4) | 147(5) | 148(23) |
| S(1)-M \cdots H(D) | 82(1) | 77.0(5) | 74(1) | 80(1) | 77(1) | 74(5) |
| S(2)-M \cdots H(D) | 89(1) | 85.9(5) | 84(1) | 88(1) | 88(1) | 85(5) |
| S(1)'-M \cdots H(D) | 91(1) | 94.1(5) | 96(1) | 92(1) | 92(1) | 95(5) |
| S(2)'-M \cdots H(D) | 98(1) | 103.0(5) | 106(1) | 100(1) | 103(1) | 106(5) |

^aValues from the shortest intermolecular distance.

7.3.4 Variable pressure structure

The crystal structure determination of molecular materials under high-pressure by X-ray diffraction is more and more achievable yet still pioneering²⁰⁹ especially when looking for accurate atomic positions.²¹⁰ The crystal structure at variable pressure has been determined for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] in order to compare structural changes and variations of the luminescence spectra with pressure. We chose the platinum(II) complex for this study, as it shows the greatest shift of the luminescence maxima in the ambient pressure to 20 kbar range. Crystal structures were determined at 5 kbar and 10 kbar for the [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] complex using diamond-anvil cells (DAC). The crystallographic data is presented in Table XXXVIII (annexe) and show a decrease of the unit-cell parameters and volume as pressure increases. From ambient pressure to 10 kbar, the unit-cell volume decreases by about 8% when a, b and c parameters decrease by 3%, 1.5% and 3.8% respectively. These significant values reveal a slight anisotropy of the high-pressure effects on the crystal packing. The pressure on the sample was increased up to 20 kbar but the diffraction pattern quality was too low to determine the crystal structures beyond 10 kbar. As seen from the diffraction patterns presented in Figure A10.59 (annexe), broadening of the reflections increases gradually over the studied pressure range, indicating an alteration of the single-crystal quality at higher pressure in the pressure cell. This decrease of crystallinity is not a reversible phenomenon in this case and likely due to a degradation of the sample in this pressure range.

Selected bond lengths, angles, intermolecular distances and intermolecular angles are presented in Table XVIII. Compression of the metal-ligand bond lengths is too small to be determined in the measured pressure range. The C-N bond lengths vary with pressure and seem to slightly increase. The C-N-C angle between the methyl substituents is slightly compressed at higher pressure. Intermolecular distances are all reduced, leading to a denser crystal packing at higher pressure, as shown in Figure A10.61 (annexe). Interestingly, the intermolecular distances between the carbon and the metal for both methyl groups decrease anisotropically, with decreasing values from ambient to 10 kbar of 3.89(6) Å, 3.84(4) Å and 3.82(9) Å for Pt···C(4) and of 4.39(4) Å, 4.34(4) Å and 4.18(6) Å for Pt···C(5). Rotation of the methyl with H(D) is observed as pressure is varied, but not for the methyl involved in the M···H-C interaction, as seen in Figure A10.60 (annexe).

Tableau XVIII. Selected bond lengths, angles and intermolecular distances for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] at variable pressure and room temperature.

| Bonds (Å) | Pressure | | |
|-------------------------------------|-----------------|---------------|----------------|
| | Amb. | 5 kbar | 10 kbar |
| Pt-S(3) | 2.32(1) | 2.314(5) | 2.31(1) |
| Pt-S(2) | 2.326(7) | 2.333(7) | 2.33(1) |
| C(1)-S(3) | 1.70(3) | 1.70(2) | 1.68(7) |
| C(1)-S(2) | 1.71(4) | 1.71(3) | 1.69(5) |
| C(1)-N(1) | 1.40(3) | 1.36(2) | 1.30(5) |
| C(5)-N(1) | 1.46(6) | 1.46(3) | 1.54(9) |
| C(4)-N(1) | 1.41(5) | 1.48(4) | 1.56(7) |
| Angles (°) | | | |
| S(2)-Pt-S(3) | 75.4(3) | 75.1(2) | 75.2(5) |
| S(2)-C(1)-S(3) | 113(2) | 112(2) | 114(4) |
| N(1)-C(1)-S(2) | 121(3) | 125(2) | 124(5) |
| N(1)-C(1)-S(3) | 125(3) | 122(2) | 122(5) |
| C(4)-N(1)-C(5) | 118(3) | 116(2) | 110(5) |
| Intermolecular distances (Å) | | | |
| Pt···H(A) | 2.99 | 2.95 | 2.98 |
| Pt···H(D) | 4.14 | 3.63 | 3.47 |
| Pt···C(4) | 3.89(6) | 3.84(4) | 3.82(9) |
| Pt···C(5) | 4.39(4) | 4.34(3) | 4.18(6) |
| S(2)···S(3) | 4.48(2) | 4.41(1) | 4.33(2) |
| S(2)···H(E) ^a | 3.10(1) | 2.742(6) | 2.79(1) |
| S(3)···S(3) ^a | 3.84(1) | 3.752(9) | 3.64(2) |
| S(3)···S(2) ^a | 3.74(1) | 3.694(8) | 3.63(2) |
| Intermolecular angles (°) | | | |
| S(3)-Pt-H(A) | 74.5(3) | 75.3(2) | 74.6(4) |
| S(2)-Pt-H(A) | 83.4(2) | 84.7(2) | 87.2(4) |
| S(2)′-Pt-H(A) | 96.6(2) | 95.3(2) | 92.8(4) |
| S(3)′-Pt-H(A) | 105.5(3) | 104.7(2) | 105.4(4) |
| S(3)-Pt-C(4) | 72.2(7) | 72.0(5) | 72(1) |
| S(2)-Pt-C(4) | 78.2(7) | 78.6(5) | 80(1) |
| S(2)′-Pt-C(4) | 101.8(7) | 101.4(5) | 100(1) |
| S(3)′-Pt-C(4) | 107.8(7) | 108.0(5) | 108(1) |

^a Intermolecular distances for two complexes in the same plane as the ML₄ motif.

7.4 Discussion

7.4.1 Molecular structure and luminescence energy

At low temperature, the luminescence maximum E_{\max} of the nickel(II) complex is higher in energy than for the palladium(II) and platinum(II) analogs. Even at ambient temperature, the E_{\max} value of the nickel(II) complex stays higher in energy than for the palladium(II) complex. Ligand-field theory for perfectly square-planar coordination geometries predicts a lower energy for nickel(II), but chelating angles must be included in this comparison. For $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, the S-Ni-S angle of 79° is higher than for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ or $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ which show an angle of 75° . This leads to a better orbital overlap for the M-S bonds, and therefore energies of the d orbitals are affected. This is shown in Figure A10.62 (annexe) by angular overlap model (AOM) calculations where the S-M-S angle is varied from 70° to 90° . The HOMO-LUMO energy difference increases for angles close to 90° , a key factor contributing to the high E_{\max} observed for the nickel(II) complex. This angular structural variation leads to the unexpected E_{\max} order for this series of complexes.

Luminescence spectra at variable temperature show a shift of E_{\max} to lower energies occurring with a nearly constant bandwidth for nickel(II) complexes as temperatures increase. The shape of the band changes from asymmetric to more symmetric, which points to a dominant influence from a small structural variation as temperature is varied, as previously reported and analyzed for platinum(II) dithiocarbamate complexes.⁹¹ Lower temperature leads to a decrease of the unit cell volume, which is qualitatively equivalent to an increase of pressure. The structural effect induces an increase of E_{\max} as temperature decreases, the LUMO being more destabilized than the HOMO. The trend is qualitatively consistent with the negative $\Delta E_{\max}/\Delta T$ shift of nickel(II) complexes as temperature increases. This structural effect is not dominant in the spectra of palladium(II) and platinum(II) analogs, as their structure are different from the nickel(II) complexes. Palladium(II) and platinum(II) complexes show broadening of their spectra towards lower and higher energy, respectively. Broadening to lower energy is due to distortion in the excited state. Broadening to higher energy is due to thermal population of higher energy vibrational levels. The observed shifts are the results of these competing trends.⁹⁰

In view of their similar structures, variations of the luminescence spectra are expected to be similar for deuterated and non-deuterated complexes. This is the case for the nickel(II) complexes. Surprisingly, the deuterated palladium(II) complex shows a significantly steeper shift than $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The difference is mainly observable at high temperature, where the luminescence maximum is at around 13000 cm^{-1} for the non-deuterated complex, and around 12200 cm^{-1} for the deuterated analog.⁹⁰ This difference is likely due to different intermolecular interactions. $\text{M}\cdots\text{H}(\text{D})\text{-C}$ interaction appear to be stronger at ambient temperature for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ than for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, leading to a lower E_{max} .⁹³ As temperature is lowered, this interaction weakens for both systems, giving a different $\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ slope for the deuterated analog. For the deuterated platinum(II) complexes, an important increase of the intensity on the high-energy side is measured, leading to a significantly broader band at room temperature. $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ shows this as well, which is typical for vibronic intensity gain as temperature increase.^{90, 91} However, the spectrum of $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 293 K, in Figure A10.49f (annexe), has a bandwidth of 5000 cm^{-1} , which is 1000 cm^{-1} larger than the same temperature for the non-deuterated complex. This important difference cannot be accounted for by vibronic intensity gain. It is therefore suspected that $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ exhibits two overlapping emission bands from thermally populated excited states.

7.4.2 Pressure effects on luminescence spectra

The luminescence maxima of the $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complexes show higher positive $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values than the average $+12 \pm 2\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ expected⁹³ for square-planar complexes. These differences indicate that a stabilization of the HOMO occurs as pressure increases. In other words, intermolecular interactions present at ambient pressure are weakening as pressure increases, which leads to high positive values⁹⁴ of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ shown in Table XV (0 to 20 kbar). $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ shows the lowest $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $+26 \pm 5\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ among the metal complexes studied here, suggesting that it has the weakest $\text{M}\cdots\text{H-C}$ intermolecular effect on luminescence. This is rationalized by the smaller ionic radius of nickel(II) compared to palladium(II) and platinum(II). Literature examples of similar values of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ as $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are reported for palladium(II) or platinum(II) complexes with S-M-S angles of 90° , as illustrated by the value of $+29\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$.²⁵ In these complexes with monodentate ligands, the shift of the luminescence maxima is due to bond

compression only, with no extra intermolecular interaction contributing. The $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ is due to bond compression and possibly a very weak interaction. The deuterated nickel(II) analog shows a similar $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ shift of $+20 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. This is expected from the high-resolution structures, with equivalent measured positions of H and D.

For $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values are $+32 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+44 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, respectively. The higher $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ indicates a stronger destabilization of HOMO at ambient pressure, thus a stronger intermolecular interaction for the 5d metal than for the 4d analog. Structural differences alone cannot explain the differences observed in the luminescence spectra at variable pressure.

The $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ for the deuterated palladium(II) compound is higher by a factor of two than for the non-deuterated analog, with values of $+63 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+32 \pm 3 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, respectively. This indicates a stronger intermolecular interaction with the deuterium than with the hydrogen, even though the equilibrium position is the same. The Raman spectra in Figures A10.61 and A10.52 (annexe) show C-D stretching at $2100\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$, lower than C-H stretching at $2900\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. We suspect that the C-D stretching show narrower vibrational amplitude, leading to an overall better overlap with the d electron density from the metal center than for the non-deuterated complex. This results in a stronger intermolecular interaction for the deuterated analog.

Luminescence spectra of the deuterated platinum(II) complex show two transitions, despite identical crystal structures to the non-deuterated analog. The comparison of calculated energy levels in Figure A10.63 (annexe) shows that both deuterated and non-deuterated platinum(II) complexes have a molecular orbital centered on the ligand (LUMO+1) close in energy to the LUMO, different from the palladium(II) or the nickel(II) complexes. The higher-energy emission measured for the deuterated platinum(II) complex is possibly due to a metal-to-ligand charge transfer from LUMO+1. It gains intensity due to less efficient non-radiative relaxation in deuterated systems.²¹¹⁻²¹³ As pressure increases, non-radiative processes become more efficient, leading to the gradual intensity loss of the higher-energy transition, disappearing completely at pressures above 25 kbar.

Pronounced spectroscopic differences are observed between deuterated and non-deuterated complexes of palladium(II) and platinum(II), showing different $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values and emission patterns, respectively. This shows that the presence of C-D bonds significantly affects the luminescence spectra, allowing the deuteration effect to be probed by luminescence spectroscopy at variable pressure. In marked contrast, deuterated and non-deuterated nickel(II) complexes show identical variations of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values within the experimental precision. Therefore, deuteration does not affect the shift of their luminescence maxima, in contrast to palladium(II) and platinum(II) complexes. In view of the identical shifts for deuterated and non-deuterated nickel(II) complexes and their positive $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ values within the range reported for complexes without interaction, we conclude that Ni \cdots H(D)-C interactions have a negligible effect on the luminescence spectra.

7.4.3 Crystal structure at variable pressure

For [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], intermolecular distances decrease as expected with pressure, but metal-ligand bonds are not significantly compressed within the studied pressure range (0-10 kbar). Changes in the intermolecular region are however measurable. Figure 7.6 shows a view of three molecules in the crystal structure at ambient pressure and 10 kbar, to highlight the intermolecular movement. The top panel of Figure 7.6 shows a decrease in the vertical distances at 10 kbar compared to ambient pressure. The top and bottom molecules get closer to the middle molecule at 10 kbar, clearly showing the decrease of intermolecular distances. A horizontal sliding of the complexes also occurs as pressure increases. The vertical red line aligned on the platinum(II) center of the middle molecule shows that the top and bottom molecules get more centered at higher pressure. On the second panel, a decrease of the intermolecular distances in the vertical axis is also visible, the top and bottom molecules getting closer to the middle one. A sliding of the molecules along the horizontal axis is observed. The top and bottom molecules are pushed out at higher pressure, highlighted by the vertical red line passing through the sulfur atom (yellow) of the middle molecule. At low pressure, it is well aligned with the nitrogen (blue) of the top molecule, but at 10 kbar, the nitrogen is pushed on the left. The same observation is made with the bottom molecule, the nitrogen atom being more on the right at 10 kbar. In the last panel, the changes illustrated are minor. Movements described in the two last panels result in a diagonal sliding of the molecules in the bottom panel point of view. However, a change in both

N-C bonds also occurs, increasing from 1.46(6) Å at ambient pressure to 1.54(9) Å at 10 kbar for C(5)-N and from 1.41(5) Å to 1.56(7) Å for C(4)-N, which makes the diagonal sliding harder to see directly. The red circle highlights the movement of the C(4), part of the Pt···H-C interaction. At high pressure, the C(4) is getting further from the S atoms underneath it, being pushed along the diagonal. This also causes the carbon to be pushed away from the platinum(II) center.

All the observations from the three panels and data from Table XVIII show an increase of the misalignment between the CH₃ substituents and the platinum d_{z²} orbital as pressure increases, due to sliding of the molecules. This misalignment weakens the M···H-C interaction, which causes the high positive $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $+44 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. A suitable compound for comparison is [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂].⁸² This square-planar platinum(II) complex with thiocyanate ligands also shows a Pt···H-C interaction in its crystal structure. The d-d luminescence maxima shift to lower energy with pressure, with a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.⁸² In contrast to [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], the crystal structure of [Pt(SCN)₂{(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂}₂] shows a very good alignment between the metal center and the interacting hydrogen. The crystal packing prevents sliding of the complexes, and so, application of pressure results in a reduction of the intermolecular distance between interacting atoms. Therefore, pressure induces a strengthening of the Pt···H-C interaction, resulting in a pronounced negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ shift, in marked contrast to the observations for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂].

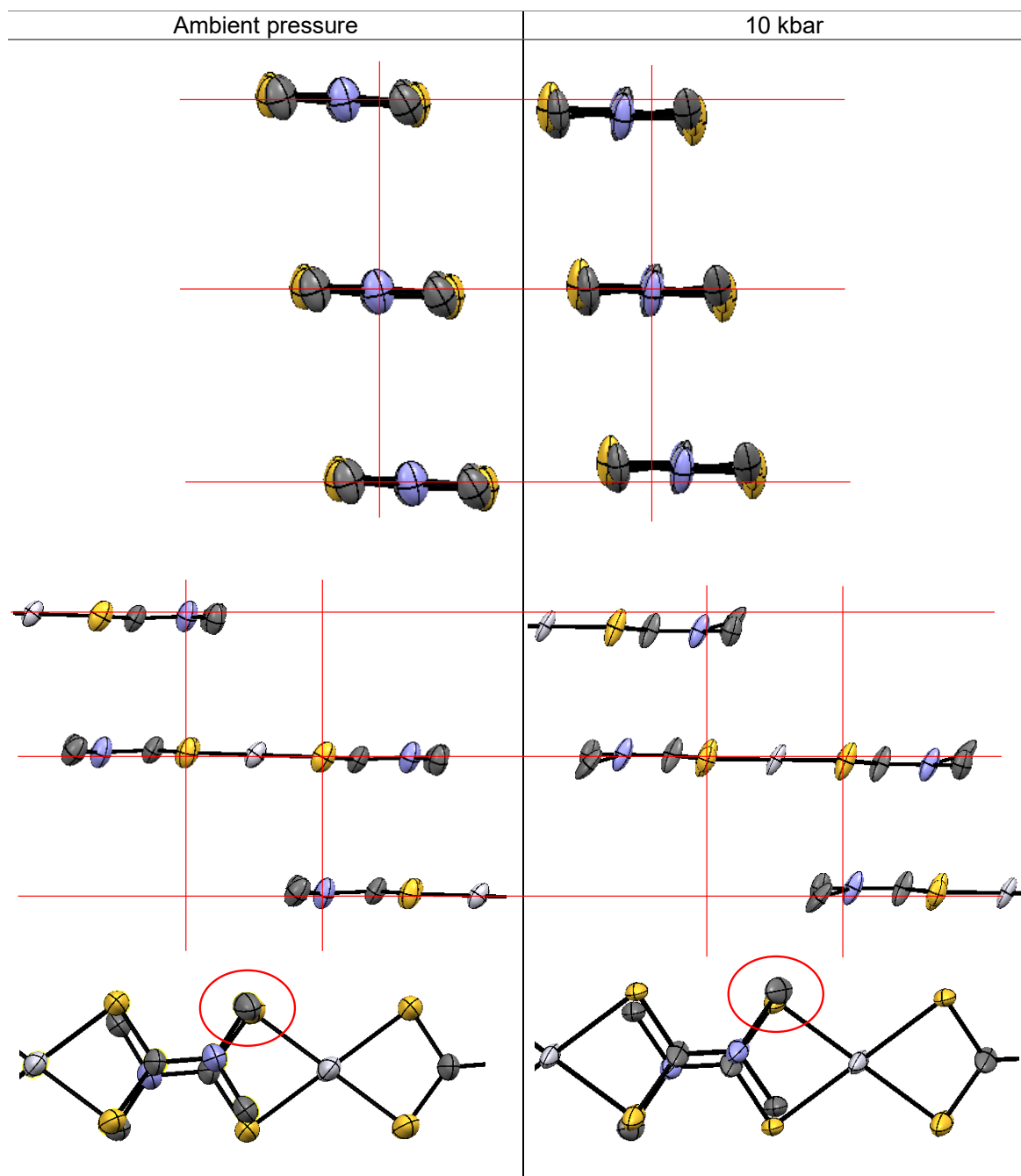


Figure 7.6 Three different views of three molecules of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure (left) and 10 kbar (right). Horizontal and vertical lines (red) are drawn as guide to the eye. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The sliding movement of the molecules in $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ may also cause broadening of the reflections in the diffraction pattern at pressure above 10 kbar, presented in Figure A10.59 (annexe). XRD clearly shows this phenomenon, absent in the luminescence spectra.

By extrapolation from this evolution of the crystal packing to higher pressure, the sliding of the molecules eventually causes the M \cdots H-C interaction to be completely lost. Therefore, at a certain point, it is expected that the evolution of the luminescence maxima changes. If a new interaction occurs due to the decreasing intermolecular distances, a negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value should be measured. In accordance with this expectation this is indeed observed for all non-deuterated complexes, and it all occurs at specific pressures. For [Ni{(CH₃)₂DTC}₂], the variation of the slope appears at 24 kbar, changing from $+26 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ to a negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $-15 \pm 6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Since the intermolecular distances decrease with pressure, at one point, another intermolecular interaction with the metal center occurs, as indicated with the negative value of $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$. For [Pd{(CH₃)₂DTC}₂], the initial interaction is lost in the same pressure, at 21 kbar, showing a $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value falling in the average range of $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. This indicates that, in that pressure region, the metal center has no additional interaction, the luminescence being influenced by bond compression only. Interestingly, at 45 kbar, a negative $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $-31 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ is observed, indicating a new intermolecular interaction. For [Pt{(CH₃)₂DTC}₂], the initial M \cdots H-C interaction is lost at higher pressure than for the two previous complexes, where its $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ changes at 40 kbar. Even though platinum(II) and palladium(II) complexes are isostructural, with very similar intermolecular distances, no range without interaction is measured for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. Instead, the luminescence maxima shift to lower energies, with an $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ value of $-37 \pm 8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, indicating a new dominant intermolecular interaction. Assuming identical intermolecular movement for isostructural complexes, this indicates a greater extent of the electronic density in the z axis for platinum(II), allowing the M \cdots H-C intermolecular interaction to be present at greater intermolecular distance. This effect was also observed in a recent study on isostructural complexes of lanthanides with chelating metalloligands of palladium(II) and platinum(II), clearly showing by EPR that 5d metal complexes have a wider radial extension than their 4d analogs.²¹⁴ In the [M{(CH₃)₂DTC}₂] complexes, the extended electronic density of the 5d metal allows the initial M \cdots H-C interaction to be present at higher pressure, showing stronger intermolecular interaction for same intermolecular distances than 4d metal.

The subtle structural variations affecting the weak M \cdots H-C interactions are not evident in the Raman spectra measured at variable pressure. In Figures A10.51 and A10.52 (annexe), a

zoom in the 2900-3000 cm^{-1} region is presented to look specifically for peaks corresponding to vibrations that could be involved in $\text{M}\cdots\text{H-C}$ interactions. No variation of the slope presented in Figures A10.55-A10.57 (annexe) is observed in the 0-40 kbar region for all complexes despite very clear effects observed in the luminescence spectra. Broadening of the diffraction peaks observed in the high-pressure diffraction patterns of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at 15-20 kbar due to loss of crystallinity does not lead to much broader peaks in the Raman spectra, as the prominent Raman peaks correspond to localized molecular modes. Only one peak for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ complex shows a very subtle change in its peak shift around 50 kbar, with values varying from $+0.45 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ to $0.0 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, which could correspond to an additional interaction occurring at shorter intermolecular distances. X-ray structures at variable pressure clearly show these small structural changes leading to new $\text{M}\cdots\text{H(D)-C}$ interaction that are too weak to be detected by Raman spectroscopy but clearly affecting luminescence spectra at variable pressure.

7.5 Conclusion

We present a detailed comparison of the luminescence properties of a series of square-planar nickel(II), palladium(II), and platinum(II) complexes. Despite identical ligands, the smaller ionic radius of nickel(II) induces a larger S-M-S angle and crystal-packing differences compared to the 4d and 5d analogs. This leads to higher-energy luminescence maxima E_{max} than expected. In the luminescence spectra at variable pressure, no intermolecular interaction effect is observed for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ under 20 kbar. This contrasts with the palladium(II) and platinum(II) analogs that both show a significant $\text{M}\cdots\text{H-C}$ effect in their spectra, which is more pronounced for the latter. Deuteration of the complexes induce no difference in the nickel(II) analogs, coherent with the absence of $\text{Ni}\cdots\text{H(D)-C}$ interaction, while it leads to stronger interactions in the palladium(II) systems and a multi-state emission for platinum(II) complexes. X-ray crystallography at variable pressure on $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ notably reveals a sliding of the layers containing complexes within the crystal structure, leading to the loss of $\text{M}\cdots\text{H-C}$ interaction proposed based on luminescence results. Despite very similar intermolecular contact topologies, the 4d and 5d complexes undergo this loss within different pressure ranges, higher

pressure being required for the platinum(II) complex. We conclude that their significant differences in intermolecular interaction strength is induced by their different radial electronic density along the axis perpendicular to the MS_4 coordination plane. Luminescence at variable pressure shows higher sensitivity than vibrational spectroscopy to characterize the subtle structural variations studied. Combined with accurate and *in situ* crystallographic data, it is possible to obtain a detailed characterization of isoelectronic complexes with different metal centers, taking in account even weak $M\cdots H-C$ intermolecular interactions. The approach developed here provides quantitative insight for understanding the differences of the luminescence proprieties for 3d, 4d and 5d complexes in the solid state.

7.6 Experimental details

7.6.1 Luminescence and Raman spectroscopy at variable pressure

Variable-pressure Raman and luminescence spectra of $[Ni\{(CH_3)_2DTC\}_2]$, $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ and $[Pt\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ and their deuterated analogs, $[Ni\{(CD_3)_2DTC\}_2]$, $[Pd\{(CD_3)_2DTC\}_2]$ and $[Pt\{(CD_3)_2DTC\}_2]$, were measured using a Renishaw InVia spectrometer coupled to an imaging microscope (Leica). The 488 nm excitation wavelength from an Argon-ion laser was used for all luminescence measurements and a diode laser (785 nm excitation wavelength) for Raman spectra. Calibration of the spectrometer was made with a tungsten lamp and luminescence intensities in spectra are corrected for system response. The crystals were inserted in a stainless-steel gasket along with ruby, used for pressure calibration. Nujol oil was added as pressure-transmitting medium. Pressure was applied through a diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics).

7.6.2 High-resolution X-ray diffraction

Single crystals of $[Ni\{(CH_3)_2DTC\}_2]$, $[Pd\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ and $[Pt\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ and their deuterated analogs, $[Ni\{(CD_3)_2DTC\}_2]$, $[Pd\{(CD_3)_2DTC\}_2]$ and $[Pt\{(CD_3)_2DTC\}_2]$ were mounted onto a Bruker-Apex II CCD at 293 K. The full collection of data was measured at a resolution of 0.55 Å, see text for justification. Hydrogen (deuterium) atoms positions were

determined on difference Fourier maps and refined freely. Structural solutions and least squares refinements were carried out using an Olex2 interface to the SHELX suite of programs. The crystallographic data is presented in Tables XXXV and XXXVI (annexe).

7.6.3 Variable pressure X-ray diffraction

High-pressure experiments on $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ were performed using a modified Merrill-Bassett diamond anvil cell (DAC). The single crystal sample was loaded into a stainless-steel gasket with ruby in the DAC to calibrate the pressure by measuring its luminescence peak. Pressure was measured before and after data collection. Paraffin oil was used as a hydrostatic medium. High pressure X-ray single-crystal diffraction data were collected at room temperature on a the XIPHOS II instrument at Newcastle University.²¹⁵ This instrument was custom built for high pressure single crystal X-ray diffraction studies with an Incoatec Ag $\text{I}\mu\text{s}$ $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.56086 \text{ \AA}$) source. Data were collected, using 10 phi scans to maximise accessible coverage. Ambient pressure, 5 kbar, 10 kbar, 15 kbar and 20 kbar data were measured, as well as ambient pressure after the pressure release. Sample reflections were identified using the reciprocal lattice viewer within the Apex II program¹²⁴ for initial unit cell refinement. The program ECLIPSE²¹⁶ was used to generate mask files for data integration. Data integration and global cell refinement were performed with the program SAINT²¹⁷ and data were corrected for absorption with the program SADABS.²¹⁸ The minimum transmission factor for the high-pressure structures is due to partial shadowing from the DAC gasket. Structural solutions and least squares refinements were carried out using the Olex2¹⁰⁷ interface to the SHELX^{194, 195} suite of programs. Suitable structures were obtained for three pressures: ambient, 5 kbar and 10 kbar.

8. Conclusion

Cette thèse a pour but de caractériser trois aspects peu explorés en littérature ayant une influence sur les propriétés de luminescence de complexes plan-carrés du nickel(II), du palladium(II) et du platine(II), soit l'effet du centre métallique (3d, 4d ou 5d), l'effet de la variation de structure et l'effet des interactions intermoléculaires de type $M \cdots H-C$. La nature des complexes a été variée dans le but d'obtenir les comparaisons souhaitées, soit en changeant le centre métallique ou les substituants sur les ligands pour avoir accès à divers types d'interactions intermoléculaires. En soumettant les complexes à une variation de température ou de pression, les effets des trois aspects visés ont pu être quantifiés et comparés à partir des spectres expérimentaux. Ces comparaisons permettent une compréhension globale des facteurs moins connus, mais influençant les propriétés de luminescence de manière significative. Ce chapitre de conclusion résume d'abord brièvement les avancées présentées dans cette thèse, suivi des perspectives en vue de travaux futurs.

8.1 Conclusions globales

8.1.1 Effet du centre métallique 3d, 4d ou 5d

D'après ce qui est observé en littérature, des différences marquées dans les propriétés de luminescence de composés isostructuraux de palladium(II) et de platine(II) sont mesurées à température variable. L'application d'un modèle théorique montre que le déplacement du maximum de la bande de luminescence vers les basses énergies pour les complexes de palladium(II) et vers les hautes énergies pour les complexes de platine(II) est dû à une évolution différente du paramètre ΔQ . Ce paramètre décrit la différence structurale entre l'état fondamental et l'état excité selon la coordonnée normale du mode de vibration totalement symétrique. À basse température, une plus petite déformation structurale de l'état excité est calculée pour les composés de palladium(II) que pour les composés de platine(II). Or, à température variable, la variation de cette déformation structurale est plus importante pour les composés de palladium(II) que pour les composés de platine(II). Les valeurs de ΔQ calculées par DFT pour un complexe sans un environnement cristallin sont similaires pour un centre

métallique de palladium(II) et de platine(II),¹⁰⁹ montrant que les différences ne sont pas dues à la nature du métal au sein du complexe seul. Il en est déduit que l'environnement des complexes joue un rôle central dans les différences observées. La fréquence d'élongation du lien M-S plus faible pour les composés de palladium(II) (274 cm⁻¹ pour [Pd(SCN)₄²⁻]) que pour leurs homologues de platine(II) (303 cm⁻¹ pour [Pt(SCN)₄²⁻]) avec une longueur de liaison identique indique que cette liaison est plus faible pour le composé de palladium(II) à l'état fondamental. Lorsque les complexes passent à l'état excité, une élongation des liens M-S s'ensuit à cause du peuplement électronique de la LUMO, une orbitale σ^* . Les liens Pd-S moins forts des complexes de palladium(II) font que l'élongation symétrique est restreinte par l'environnement cristallin à basse température, où la maille cristalline est plus compacte. Lorsque la température augmente et que la maille cristalline prend de l'expansion, l'environnement impose moins de restrictions dans le plan de coordination, permettant une augmentation considérable de la déformation structurale de l'état excité. Comme les composés de platine(II) analogues ont des liens Pt-S plus forts, la déformation de l'état excité dépend moins de l'environnement cristallin, ce qui est observé et analysé au chapitre 2, autant pour les complexes avec des ligands dithiocarbamate qu'avec des ligands thiocyanate.

Les résultats des études poursuivies au chapitre 6 et 7 montrent aussi des différences entre les complexes de palladium(II) et de platine(II) avec des ligands dithiocarbamate, cette fois à pression variable. Au chapitre 6, les valeurs de pentes de l'évolution des maxima des spectres de luminescence à pression variable ($\Delta E_{\max}/\Delta P$) montrent qu'une faible interaction M...H-C est renforcée à mesure que la pression augmente pour les composés [M(bmpDTC)₂]. Or, pour un même intervalle de pression, la pente varie pour le composé de platine(II), indiquant une interaction plus forte à une pression donnée. Pour le composé de palladium(II), la pente reste continue, indiquant une même interaction pour une plage de pression identique à celle du composé de platine(II). Les structures intramoléculaires et intermoléculaires des deux complexes étant similaires, cette différence est attribuée à une distribution électronique différente le long de la direction de l'orbitale d_{z^2} , le platine(II) étant dans la rangée 5d et ayant des fonctions d'onde radiales plus étendues. Ainsi, le platine(II) peut interagir avec des atomes voisins sur l'axe perpendiculaire au plan-carré à plus grande distance intermoléculaire que son analogue de palladium(II). Cette observation a aussi été faite dans le chapitre 7, pour les

composés diméthylthiocarbamate de palladium(II) et de platine(II). Dans ce cas, la pression amène une perte d'interaction intermoléculaire de type $M\cdots H-C$. Or, la perte d'interaction se produit à une pression plus élevée pour le composé de platine(II), indiquant que son recouvrement électronique dans l'axe perpendiculaire au plan MS_4 est plus étendu que pour l'analogue de palladium(II), malgré un rayon ionique et une longueur de liaison M-S similaire.

Ainsi, la différence dans les spectres de ces complexes dithiocarbamate est due à un environnement cristallin différent, issu des densités électroniques différentes des métaux le long de l'axe perpendiculaire au plan MS_4 . Dans le cas de la comparaison à température variable, aucun effet de cette contribution n'est mesuré dans les spectres. L'influence de l'environnement cristallin sur les spectres à température variable provient uniquement des limitations dans le plan de coordination, l'élongation des liens M-S de l'état excité étant l'effet déterminant les différences entre palladium(II) et platine(II). À pression variable, cette différence de variation de ΔQ est négligeable dans les spectres mesurés. Ce sont les variations structurales intramoléculaires et intermoléculaires de l'état fondamental qui dominent les effets observés dans les spectres, la dimension perpendiculaire au plan de coordination ayant un effet significatif sur les interactions $M\cdots H-C$.

Le chapitre 7 a aussi permis de comparer les propriétés de luminescence d'une série avec un centre métallique de la rangée 3d, 4d et 5d pour une première fois. Il s'est avéré que l'attente issue de la théorie du champ des ligands, soit que l'énergie des maxima des spectres de luminescence évolue selon l'ordre $3d \ll 4d < 5d$, n'est pas observée. Ces données expérimentales montrent bien les limites de la théorie du champ des ligands, à savoir qu'une structure identique doit être observée d'un complexe à l'autre pour atteindre cette relation. L'importante différence de rayon ionique entre le métal 3d et ceux des 4d et 5d induit des différences dans les structures cristallines. Ces différences, bien que légères, ont un impact significatif sur l'énergie d'émission, donnant l'ordre $4d < 5d < 3d$ pour la série des complexes avec des ligands diméthylthiocarbamate. Puisque le rayon ionique est intrinsèque au métal, ces résultats soulèvent des questions sur l'applicabilité des tendances générales élaborées par la théorie du champ des ligands pour la géométrie plan-carré. Le rayon ionique plus court du nickel(II) amène aussi des différences pour les interactions intermoléculaires. Les spectres de luminescence à pression variable du chapitre 7 montrent que les interactions de type $Ni\cdots H-C$

ne sont pas présentes à conditions ambiantes pour le composé $[\text{Ni}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$, malgré la plus courte distance intermoléculaire entre l'hydrogène et le métal comparé à ses analogues de palladium(II) et de platine(II). Ces exemples soulignent le fait qu'une distance intermoléculaire seule, obtenue à partir d'une structure mesurée par diffraction des rayons X à des conditions fixes, n'est pas suffisante pour déterminer la présence ou non de ce type d'interactions faibles. La distance intermoléculaire étant relative au rayon ionique ou à l'étendue électronique de l'orbitale d_{z^2} dans le cas d'un complexe à géométrie plan-carré, les comparaisons numériques directes entre les complexes ayant un centre métallique 3d et ceux ayant un centre métallique 4d ou 5d sont biaisées.

8.1.2 Effet de variation de structure intramoléculaire

La comparaison entre les différents métaux au chapitre 7 a aussi souligné l'impact de la variation de l'angle L-M-L sur les spectres de luminescence. Le rayon ionique du centre métallique affecte directement l'angle L-M-L des ligands bidentates. Ainsi, pour le nickel(II), l'angle du ligand diméthylthiocarbamate a une valeur de 79° , alors que pour le palladium(II) et le platine(II), qui ont des rayons ioniques semblables, l'angle L-M-L est de 75° . Cette différence de 4° influence l'énergie d'émission significativement, celle du nickel(II) se trouvant à plus haute énergie qu'attendu. D'après les résultats des calculs avec le modèle du champ des ligands (AOM) pour un complexe plan-carré présentés à la Figure 1.10, l'énergie d'émission augmente en se rapprochant d'un angle L-M-L de 90° . Cette analogie correspond à ce qui est observé pour le complexe de nickel(II). Or, le métal 3d entraîne aussi théoriquement le maximum du spectre de luminescence à être de plus basse énergie comparé aux métaux 4d ou 5d, mettant ces deux effets en compétition. En comparant la luminescence des complexes $[\text{M}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ ayant les mêmes ligands mais des métaux différents, il est montré que le changement d'angle L-M-L a un impact plus prononcé sur l'énergie d'émission que le changement de la nature du métal. Ainsi, les résultats obtenus montrent que, de ces deux effets en compétition, la variation d'angle L-M-L domine comme facteur déterminant l'énergie d'émission. Cette variation structurale est rarement prise en compte en littérature, mais la comparaison du chapitre 7 montre son influence significative sur les spectres de luminescence.

La structure a aussi un effet significatif lorsque les spectres de luminescence sont mesurés à température variable. Les substituants volumineux sur les ligands dithiocarbamate du composé [Pt(dopDTC)₂] présenté au chapitre 3 amènent une déformation au niveau du plan MS₄, le centre d'inversion de la molécule étant brisé. Cette déformation entraîne une plus basse énergie de luminescence que pour des complexes similaires avec un centre d'inversion, l'intensité vibronique ne contribuant plus majoritairement aux spectres. Dans ce complexe de géométrie plan-carré, la variation structurale de l'état fondamental induite par le changement de température est le facteur dominant dans les spectres. En augmentant la température, il a été montré que l'élongation des liens métal-ligand entraîne une diminution de l'énergie du maximum d'émission. Les structures mesurées par diffraction des rayons X à plusieurs températures montrent une élongation très légère des liens, du même ordre de grandeur que pour des exemples de complexes en géométrie octaédrique. Or, cette élongation est suffisante pour déplacer le maximum de luminescence vers les basses énergies, soit dans la direction inverse de l'effet d'intensité vibronique qui est normalement observé. Bien que pour les composés avec une géométrie contenant un centre d'inversion ce facteur n'est pas dominant, cette caractérisation a permis de montrer que l'élongation des liens métal-ligand induite par température a un impact significatif sur la luminescence pour les composés en géométrie plan-carré.

8.1.3 Effet des interactions intermoléculaires de type M···H-C

Une conclusion importante de ce travail est que les interactions intermoléculaires de type M···H-C ont un effet significatif sur les spectres de luminescence. Dans un premier temps, l'effet de la présence d'interactions M···H-C pour différents types de systèmes est présenté, montrant les variations spécifiques induites sur leurs pentes $\Delta E_{\max}/\Delta P$. Par la suite, les facteurs influençant la grandeur de cet effet ont été isolés, soit l'alignement et la possibilité de mouvement des atomes qui interagissent. Finalement, l'effet de deutération a été étudié. Ces divers facteurs influencent la force de l'effet des interactions intermoléculaires sur les spectres de luminescence.

Dans un premier temps, l'effet de la présence d'interactions M···H-C sur les spectres de luminescence a été étudié. Le travail contenu dans cette thèse a permis de dresser une tendance

générale des données expérimentales de déplacement des maxima de luminescence en fonction de la pression pour plusieurs complexes plan-carrés. Cinq complexes ayant des ligands bidentates sans interaction M \cdots H-C donnent une pente $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ moyenne de $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, centres métalliques de platine(II) ou de palladium(II) confondus. Il a été montré que ce déplacement est dû à la compression des liens métal-ligand en augmentant la pression. C'est à partir de déviations de cette tendance générale que la présence d'interactions intermoléculaires a pu être caractérisée dans des complexes analogues. Le chapitre quatre montre l'effet d'une interaction intermoléculaire de type M \cdots H-C sur un composé plan-carré de palladium(II) pour la première fois. Ce composé a une valeur de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ négative, déviant de la valeur moyenne pour les composés sans interaction. L'application d'un modèle simple explique cette valeur par une déstabilisation de l'orbitale HOMO induite par la présence de l'interaction M \cdots H-C. Cette explication est appuyée par des calculs DFT réalisés avec deux molécules voisines. L'orbitale HOMO calculée montre une interaction de type antiliante entre les lobes orbitales du métal en direction perpendiculaire au plan de coordination et d'un hydrogène du ligand de la molécule voisine. D'après les spectres de luminescence à pression variable, l'énergie de la transition diminue avec la pression, indiquant une déstabilisation de l'orbitale HOMO à haute pression, donc une interaction plus forte. Ainsi, dans ces systèmes, une augmentation de pression entraîne une diminution de la distance intermoléculaire des atomes en interaction, l'interaction étant de plus en plus forte à mesure que la pression augmente. Cette description générale de la tendance s'applique aussi aux résultats obtenus pour les complexes de type $[M(\text{bmpDTC})_2]$ présentés au chapitre 6, pour lesquels la présence d'interaction de type M \cdots H-C induit aussi un $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ négatif. Les travaux des chapitres 3, 5 et 7 traitant de complexes dithiocarbamate avec des substituants méthyle ont aussi permis de caractériser la relation entre la présence d'interactions intermoléculaires et l'évolution de l'énergie d'émission. Or, ces composés montrent des environnements cristallins assez différents pour observer différentes propriétés de luminescence, soit une valeur de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ plus élevée que pour des complexes sans interaction. En analogie avec le modèle simple établi, cela indique une stabilisation de l'orbitale HOMO à mesure que la pression augmente. Ainsi, dans ces systèmes, l'application de pression entraîne une augmentation de la distance intermoléculaire entre les atomes en interaction, affaiblissant graduellement l'interaction M \cdots H-C. Ainsi, la présence d'interaction implique une déviation de

la valeur moyenne de $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, autant dans des valeurs négatives que positives, dépendamment de l'environnement cristallin.

Par la suite, les facteurs influençant la grandeur de l'effet des interactions intermoléculaires sur les systèmes ont été caractérisés, en se penchant sur les valeurs absolues des pentes. Dans le chapitre 6, plusieurs complexes avec des ligands de types dithiocarbamate et différents substituants sont comparés. Les complexes présentant une interaction de type $M \cdots H-C$ ont été choisis pour que l'hydrogène soit lié à différents groupes fonctionnels lui conférant une possibilité de mouvement différente pour chaque système. En effet, le lien C-H est fixé sur un cycle aromatique du ligand pour le premier composé, sur un CH_2 pour le deuxième, et fait partie d'un méthyle pour le troisième, augmentant la possibilité de mouvement. Les valeurs de pente $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ ainsi obtenues sont différentes, passant de très négatif pour le premier composé à plus positif que le $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour le troisième. Ces résultats montrent qu'une augmentation de la possibilité de mouvement du lien C-H diminue la force d'interaction à pression variable. L'influence de l'alignement des atomes interagissant à condition ambiante a aussi été étudiée sur ces systèmes. Pour le complexe montrant la valeur la plus négative de $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$, donc avec une forte déstabilisation de l'orbitale HOMO, l'hydrogène se situe directement dans l'axe perpendiculaire au plan de coordination. Les autres complexes montrent un alignement moins favorable, ce qui empêche une interaction forte, les pentes $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ ne devenant pas fortement négatives. Un complexe montrant un alignement moins favorable combiné à une importante possibilité de mouvement ne subit pas nécessairement de diminution de la distance intermoléculaire de l'interaction $M \cdots H-C$. Ainsi, l'interaction n'est pas toujours renforcée avec la pression. Dans le chapitre 7, des structures à pression variable viennent confirmer ces observations pour le composé de platine(II) avec des substituants méthyle sur les ligands dithiocarbamate. Dans ce système ayant une haute possibilité de mouvement et un alignement non-optimal, le déplacement intermoléculaire induit par la pression augmente la distance intermoléculaire de l'interaction $M \cdots H-C$. Cela est en accord avec la valeur positive de la pente $\Delta E_{\text{max}}/\Delta P$ mesurée. L'environnement cristallin, responsable de la possibilité de mouvement et l'alignement des atomes interagissant, est donc un facteur important à considérer quant à la force des interactions intermoléculaires.

Finalement, l'effet de deutération a été exploré. Les études présentées aux chapitres 6 et 7 montrent que la force des interactions $M\cdots H-C$ est considérablement influencée par la deutération au niveau du substituant du méthyle pour les composés $[M(\{CH_3\}_2DTC)_2]$. Pour l'analogie de palladium(II), l'interaction intermoléculaire est plus forte pour le composé deutéré comme vu par la valeur de la pente $\Delta E_{max}/\Delta P$ plus positive, ce changement étant plus important qu'en variant le centre métallique de 4d à 5d. Le complexe deutéré du platine(II) montre une émission impliquant deux états excités, ce qui fait que la valeur de la pente $\Delta E_{max}/\Delta P$ n'a pu être déterminée. La deutération entraîne une masse plus importante d'un des atomes impliqués dans l'interaction intermoléculaire, diminuant la fréquence de vibration du lien C-H. Une émission provenant de plusieurs états indique que les mécanismes de désactivation non-radiative sont moins efficaces pour le composé deutéré. L'hypothèse des interactions de type $Pt\cdots D-C$ plus fortes, en analogie avec ce qui est observé pour les complexes analogues de palladium(II), va dans la même direction que cette observation, les mouvements moléculaires menant aux mécanismes de désactivation non-radiative étant limités par des interactions intermoléculaires plus fortes. Les travaux de cette thèse montrent que cette différence intrinsèque amène des changements significatifs au niveau de la force des liaisons intermoléculaires de type $M\cdots H-C$, et, par conséquent, les propriétés de luminescence pour les complexes plan-carrés sont influencées.

8.2 Apports

8.2.1 Tendances générales

Outre les observations de tendances à conditions variables, l'étude expérimentale de systèmes simples a permis de faire ressortir plusieurs règles générales pour prédire l'énergie d'émission relative des complexes, en complémentarité à la théorie du champ des ligands ou d'autres modèles théoriques moléculaires. Les travaux ont d'abord montré que, pour comparer les énergies d'émission de transitions d-d de complexes, ces derniers doivent avoir une structure identique. Cette règle est déjà implicite dans la théorie du champ des ligands, mais les travaux présentés dans cette thèse montrent bien que de légères modifications structurales, comme une

différence dans l'angle L-M-L ou au niveau du plan ML_4 , ont des effets significatifs sur l'énergie d'émission.

Aussi, ce premier énoncé rend difficile une comparaison entre complexes présentant différents centres métalliques pour la géométrie plan-carré, surtout avec des ligands chélates. Le changement d'un métal 3d à 4d ou 5d induit des changements structuraux significatifs, affectant l'angle L-M-L, la grandeur du rayon ionique variant considérablement. Ainsi, un bémol devrait être ajouté à la série spectrochimique des métaux, pour souligner que la comparaison reste valable seulement si le changement de métal n'entraîne pas un changement d'angle dans la structure. La comparaison entre 4d et 5d respecte plus facilement cette contrainte, et ces complexes montrent l'énergie d'émission relative attendue par la série spectrochimique, aussi en géométrie plan-carré.

Finalement, la géométrie plan-carré offre des possibilités d'interactions intermoléculaires impliquant le centre métallique qui ne sont pas tenues en compte par la théorie du champ des ligands, principalement parce qu'elle a été développée pour des complexes octaédriques. Un travail détaillé a été réalisé pour mieux comprendre les effets des interactions intermoléculaires de type $M \cdots H-C$ sur l'énergie d'émission de complexes plan-carré. Ainsi, à partir des résultats émis dans ce travail, quelques spécifications devraient être ajoutées pour prédire l'ordre énergétique d'émission d-d pour les complexes de géométrie plan-carré, à savoir :

La présence d'interactions intermoléculaires (de type $M \cdots H-C$) diminue l'énergie d'émission d'un complexe plan-carré. Plus ces interactions sont fortes, plus l'énergie d'émission est basse.

Les travaux ont aussi permis d'établir des règles générales pour évaluer la force des interactions $M \cdots H-C$, donc de la grandeur de l'effet sur l'énergie d'émission, à savoir :

La force d'une interaction intermoléculaire de type $M \cdots H-C$ dans une structure donnée dépend de trois facteurs : l'alignement interatomique, la nature du centre métallique et la deutération. Pour une même distance intermoléculaire, la force d'interaction est plus importante (i) plus les atomes en interaction sont alignés sur l'axe perpendiculaire au plan de coordination, (ii) pour un métal 5d que pour 4d et que pour 3d, coïncidant avec l'amplitude de la fonction de

recouvrement radial des métaux dans l'axe perpendiculaire au plan de coordination, et (iii) si l'hydrogène impliqué dans l'interaction est deutéré.

Ces dernières observations peuvent avoir des retombées sur plusieurs domaines s'intéressant aux interactions de type $M\cdots H-C$, notamment pour le « design » moléculaire ou la chimie supramoléculaire organométallique.

8.2.3 Technique développée

L'utilisation de la spectroscopie de luminescence à pression variable constitue une nouvelle approche pour mesurer les interactions intermoléculaires de type $M\cdots H-C$. Ces interactions sont habituellement déterminées expérimentalement par des distances et angles intermoléculaires spécifiques, ainsi que par des mesures de déplacements chimiques (RMN),⁴⁷ possibles en solution diluée et uniquement pour des interactions intramoléculaires. Or, les travaux présentés dans cette thèse montrent bien que les informations tirées d'une structure à des conditions fixes n'est pas suffisante pour bien déterminer la présence d'interactions et encore moins pour les caractériser, comme plusieurs facteurs influencent l'énergie d'émission. L'application de pression amène une vision plus globale du comportement de l'interaction, aidant à caractériser la force d'interaction et ainsi comparer l'impact sur divers systèmes. La luminescence de transitions d-d permet d'aller chercher de l'information sur l'effet de l'interaction sur les niveaux d'énergie du métal, permettant ainsi de connaître l'efficacité de ces interactions à des conditions données.

La spectroscopie de luminescence à pression variable permet de mesurer des variations significatives au sein de complexes ayant des interactions $M\cdots H-C$. Les valeurs de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ varient de -100 à +50 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, dépendamment des caractéristiques de l'interaction. Une approche à pression variable avec une spectroscopie vibrationnelle ne permet pas d'obtenir des variations aussi prononcées pour ce type d'interactions, rendant beaucoup plus difficile une mesure claire des changements au sein des interactions $M\cdots H-C$. Avec la structure mesurée par diffraction des rayons X, les changements importants des spectres de luminescence permettent de facilement identifier les changements structuraux influençant l'interaction. En variant la pression, il est possible de caractériser la force de cette interaction dans le système, en tenant compte des contraintes de l'environnement. Ainsi, la spectroscopie de luminescence à pression

variable permet une caractérisation quantitative, avec une sensibilité suffisante, des interactions intermoléculaires de type $M \cdots H-C$ à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. Cette approche permet une compréhension plus globale des effets de ces interactions, rendant les comparaisons entre systèmes plus détaillées et pertinentes.

8.3 Perspectives

8.3.1 Variation de métaux et changement structural

Les travaux ont montré que la différence spectroscopique principale entre les métaux 3d et 4d ou 5d est due à des variations structurales, induites par un rayon ionique significativement plus petit pour le métal 3d. Comme les mesures ont été réalisées sur des complexes plan-carrés avec des ligands bidentates, une plus petite longueur de liaison amène une variation dans l'angle L-M-L qui a un impact non-négligeable sur l'énergie d'émission. Cette modification de l'angle L-M-L induit un effet sur les spectres qui prédomine le changement attendu pour une variation de métal selon la série spectrochimique. Ainsi, les systèmes étudiés n'ont pas permis de se concentrer sur l'effet de la variation d'un centre métallique de 3d, 4d et 5d seul, les structures n'étant pas assez isostructurales. L'étude d'une série de complexes plan-carrés, mais cette fois, avec des ligands monodentate, permettrait d'éviter la variation d'angles et mieux isoler l'effet de la nature du centre métallique sur l'énergie d'émission. Avec des ligands non-chélatants, le plus petit rayon ionique du métal 3d devrait entraîner seulement une longueur de liaison plus courte comparée à ses complexes analogues avec les métaux 4d et 5d. Cette conséquence structurale étant intrinsèque à la nature du métal, il est probable que la série spectrochimique ait été construite sans considérer cet effet. Plus de données spectroscopiques sur des complexes plan-carrés seraient cependant intéressantes, pour valider l'ordre attendu de $3d \ll 4d < 5d$ montré pour les complexes octaédriques. Les complexes avec un centre métallique de configuration électronique d^8 sont de bons candidats pour effectuer une comparaison du genre en luminescence, en choisissant des ligands monodentates et des complexes dont l'environnement ne permet pas d'interactions intermoléculaires.

Il est aussi intéressant de se demander si cette différence de longueur de liaison entre les métaux de la rangée 3d et les rangées 4d ou 5d entraîne un effet sur l'énergie d'émission. En comparant les spectres de luminescence à pression variable d'une nouvelle série 3d, 4d et 5d en géométrie plan-carré sans ligand chélate et sans interaction intermoléculaire, il serait possible de comparer les effets observés de la compression des liens métal-ligand. Est-ce que les longueurs de liaisons plus petites des complexes 3d amènent une pente $\Delta E_{\max}/\Delta P$ plus importante que pour les analogues avec un métal 4d ou 5d? La valeur de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ mesurée au chapitre 7 pour le $[\text{Ni}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$ est de $+26 \pm 5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, soit plus importante que le $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ attendu pour des complexes plan-carrés avec des ligands bidentates sans interaction. Comme cette valeur moyenne a été tirée de spectres de complexes avec des centres métalliques de palladium(II) ou de platine(II), il faut se demander si cette différence est due à la nature du métal. Comme cette comparaison a été réalisée pour des complexes $[\text{Ni}(\{\text{CH}_3\}_2\text{DTC})_2]$, il est impossible d'exclure la possibilité d'une faible interaction $\text{Ni}\cdots\text{H-C}$ dans le système expliquant la valeur supérieure de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ par rapport au $+12 \pm 2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, même si les données du système deutéré semblent invalider cette hypothèse. Or, un moyen de le savoir serait de mesurer la valeur de la pente $\Delta E_{\max}/\Delta P$ pour une série de complexe sans interaction, et possiblement avec des ligands monodentates, pour ne garder que le changement de métal comme variable.

Un autre aspect intéressant serait de caractériser la variation de l'angle L-M-L à température variable pour comprendre son impact sur les spectres de luminescence. Au chapitre 3, les variations structurales induites en température pour le complexe $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ ont été attribuées à la compression des liens métal-ligand. En augmentant la température, les liens métal-ligand sont étirés, amenant une diminution du maximum du spectre de luminescence. Or, une élongation des liens entraîne aussi vraisemblablement une diminution de l'angle L-M-L dans un composé avec des ligands bidentates, contribuant aussi à une diminution d' E_{\max} . Pour isoler l'effet de l'élongation des liens uniquement, les spectres de luminescence à température variable d'un composé plan-carré avec des ligands monodentates et un angle de torsion dans le plan MS_4 pourraient être mesurés. En comparant avec les résultats du $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$, les effets de variation de la structure pourraient être séparés des autres effets.

8.3.2 Effet de l'alignement et la possibilité de mouvement dans les interactions intermoléculaires

Dans le chapitre 6, il a été montré que l'alignement et la possibilité de mouvement des atomes impliqués dans l'interaction $M\cdots H-C$ sont des facteurs influençant la grandeur de l'effet de cette interaction sur les spectres de luminescence à pression variable. L'empilement cristallin n'étant pas contrôlé, les systèmes comparés ont été choisis en fonction du groupement fonctionnel dans lequel faisait partie le lien C-H impliqué dans l'interaction, en touchant diverses possibilités de mouvements moléculaires. Or, dans les trois systèmes, le complexe ayant la plus forte interaction avait aussi l'alignement le plus favorable. Les deux autres complexes montrent des comportements de luminescence différents, ce qui a été relié aux différentes possibilités de mouvement de leurs groupements organiques. En vue des structures à pression variable mesurées au chapitre 7, il est clair que la possibilité de mouvement a un effet significatif sur la luminescence, mais il faut considérer tout l'empilement cristallin pour mieux prédire l'effet sur la luminescence. Est-il possible de faire une corrélation entre la possibilité de mouvement et l'alignement des atomes en interaction? En d'autres mots, est ce qu'un système avec une grande possibilité de mouvement mène à un mauvais alignement des atomes impliqués dans des interactions $M\cdots H-C$? Les interactions $M\cdots H-C$ ne sont pas des liaisons particulièrement fortes, alors un système avec beaucoup de mouvement pourrait préférer d'autres interactions lors de l'empilement cristallin, menant à un mauvais alignement des atomes impliqués dans les interactions $M\cdots H-C$. Par exemple, les complexes avec des ligands éthylthiocarbamate (EDTC) ont un empilement cristallin complètement différent des complexes diméthylthiocarbamate ($\{CH_3\}_2DTC$), ayant un carbone de plus sur leur ligand. Le mouvement induit par leur carbone supplémentaire ne justifie pas un empilement compact comme le complexe avec des substituants méthyle qui favorise une interaction $M\cdots H-C$. Or, si la mobilité diminue en ajoutant un substituant plus volumineux, comme dans le cas du bmpDTC, une interaction $M\cdots H-C$ est observée. Les complexes avec des ligands dithiocarbamate ayant une bonne diversité de cristallisation, il serait intéressant d'investiguer le rapport entre l'alignement et la possibilité de mouvement pour les interactions de type $M\cdots H-C$. En utilisant la spectroscopie de luminescence à pression variable pour évaluer la force des interactions, il serait

possible de mieux corrélérer ces deux facteurs, et de mieux comprendre l'implication des interactions $M\cdots H-C$ dans l'empilement cristallin.

8.3.3 Effet de deutération dans les interactions intermoléculaires

D'après les travaux des chapitres 5 et 7, l'effet de deutération s'est montré significatif sur les spectres de luminescence pour les composés avec les centres métalliques 4d et 5d. L'hypothèse principale issue des résultats est qu'une interaction $M\cdots D-C$ dans ces systèmes est plus forte que pour les complexes non-deutérés, montrant des changements plus importants sur les spectres de luminescence. Dans le cas du palladium(II), le changement de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ rend clair cette observation. Une première étape serait de mesurer les spectres de luminescence à pression variable pour une série de systèmes montrant des interactions $M\cdots H-C$, mais qui ne sont pas perdues avec la pression, pour voir si les mêmes conclusions sont tirées. Par exemple, les complexes bmpDTC pourraient être utilisés à cet effet. En se concentrant sur les analogues de palladium(II), une pente plus négative serait attendue pour les complexes deutérés si l'interaction est effectivement plus forte. La comparaison des valeurs de $\Delta E_{\max}/\Delta P$ pour les composés deutérés et non-deutérés permettrait d'évaluer avec plus de précision la force de l'effet.

Pour le complexe de platine(II) deutéré présenté au chapitre 7, une émission composée de deux transitions est observée, caractéristique spectroscopique mesurée pour la première fois pour un complexe dithiocarbamate. Comme la deutération n'entraîne pas de changements structuraux, elle est responsable de cette double émission qui n'est observée qu'avec le métal 5d. D'après la structure électronique des calculs DFT, deux états excités sont près en énergie, l'un d'eux étant centré uniquement sur les ligands. Ainsi, l'émission viendrait vraisemblablement d'une transition d-d et d'une transition de transfert de charge entre le métal et le ligand. Or, les raisons expliquant que cette deuxième transition est vue seulement avec le composé deutéré sont encore peu comprises, rendant le complexe $[Pt(\{CD_3\}_2DTC)_2]$ un système intéressant à étudier plus en profondeur. La comparaison avec une autre paire de complexes deutérés et non-deutérés et un centre métallique de platine(II) avec une interaction $M\cdots H(D)-C$ permettrait de voir si une multi-émission est aussi observée. En comparant les structures électroniques calculées et les deux séries de spectres de luminescence, il serait possible de mieux

identifier les facteurs responsables de la multi-émission. Aussi, comme les deux transitions observées sont de natures différentes, des temps de vies différentes sont attendus. En se basant sur ce concept, des mesures de luminescence résolues dans le temps permettraient d'observer séparément les deux transitions et d'en apprendre davantage sur ces dernières.

8.3.4 Composés d'autres métaux

À travers cette thèse, il est vu que la spectroscopie de luminescence à pression variable combinée à l'application de modèles simples s'est avérée être une approche efficace pour caractériser différents effets influençant les propriétés de luminescence. Bien que les travaux décrits ici se concentrent sur des complexes de configuration électronique d^8 , cette approche peut être appliquée sur n'importe quel complexe luminescent. Présentement, un des objectifs dans le domaine de la photochimie et la photophysique est de trouver des systèmes comprenant des métaux de première rangée, leur abondance naturelle étant plus importante ce qui les rend moins dispendieux et moins toxiques pour l'environnement une fois extraits.²¹⁹ Dans cette optique, une montée d'intérêt est en cours pour les complexes du chrome, dont plusieurs exemples sont photoactifs. Plusieurs configurations électroniques sont possibles pour ces complexes, les plus étudiées étant celles du Cr(III) et du Cr(0).²²⁰ Les complexes de Cr(III) montrent généralement une luminescence issue d'une transition d-d. D'après le diagramme de Tanabe-Sugano en configuration électronique d^3 , l'émission peut venir de l'état électronique 4T_2 si on se trouve à petit champ $10Dq$, ou de 2E si on se trouve à grand champ $10Dq$. L'état 2E correspond à un changement de multiplicité de spin par rapport à l'état fondamental, ce qui implique peu de déformation structurale dans l'état excité et n'entraîne pas de désactivation non-radiative, contrairement à l'état 4T_2 . Plus le complexe se situe à haut champ, ce qui dépend de la nature et des ligands et de la structure du complexe, plus l'écart en ces deux niveaux excités est important, ce qui affecte les propriétés de luminescence. Une façon de varier la position du complexe sur l'ordonnée du diagramme de Tanabe-Sugano sans changement chimique est réalisée par l'application de pression. Ainsi, en utilisant la spectroscopie de luminescence à pression variable sur des complexes de Cr(III), il est possible de corréler les propriétés de luminescence avec l'évolution des états excités. Cette approche pourrait s'avérer intéressante pour caractériser les composés de Cr(III) avec des ligands polypyridines.

Le Cr(0) a une configuration électronique d^6 , comme l'importante classe de luminophores comportant des métaux nobles tels que Ru(II) et Ir(III). Un complexe avec des ligands isonitrile montre une émission de type transfert de charge, soit MLCT.^{219, 220} L'approche utilisée dans cette thèse peut aussi s'appliquer aux transitions de transfert de charge. Sachant que la pression amène un changement structural moins prononcé pour les liaisons covalentes dans un ligand, l'orbitale moléculaire centrée sur ce dernier est généralement moins affectée par la pression. Or, l'étude de l'évolution du maximum de luminescence informe sur l'orbitale centrée sur le métal, ce qui s'avère intéressant dans le but d'une comparaison des différences entre, par exemple, le Cr(0) et le Ru(II) ou l'Ir(III). Le développement de complexes avec des métaux non-traditionnels montrant une émission de longue durée de vie est encore pionnier et beaucoup de travail reste à faire au niveau de la compréhension fondamentale pour mener à une optimisation des propriétés de luminescence. Ainsi, une approche à pression variable s'avère un outil intéressant pour acquérir de l'information expérimentale fondamentale.

8.3.5 Interactions intermoléculaires de seconde sphère

La spectroscopie à pression variable s'est montrée efficace pour caractériser les interactions de type $M \cdots H-C$ pour des systèmes montrant une émission issue de transitions d-d. Or, en mesurant des transitions de type transfert de charge entre le métal et le ligand, il serait aussi possible d'étudier des interactions de seconde sphère de coordination, soit des interactions intermoléculaires impliquant le ligand. Par exemple, il est possible de comparer l'émission MLCT de deux complexes de géométrie octaédrique avec un centre métallique de Ru(II),²²¹ dont un ayant une interaction de type $N-H \cdots O$ entre un de ses ligands et un contre-ion co-cristallisé. La mesure et la comparaison des spectres de luminescence à pression variable de ces deux complexes permettraient de tirer de l'information sur les effets de la présence de ce type d'interaction. En étudiant le déplacement du maximum de luminescence, il est possible de caractériser l'énergie de la HOMO du métal et la LUMO du ligand en fonction de la pression pour comprendre où l'effet de l'interaction a lieu. L'étude de ces effets sur des complexes métalliques simples ouvre la voie à une compréhension plus complète des effets de coordination de seconde sphère. Cela a de l'intérêt pour éventuellement pouvoir contrôler ce type d'interactions, ces dernières déterminant l'activité chimique de métalloenzymes et de protéines.²²²⁻²²⁴

En conclusion, même s'il a d'abord été étonnant de réaliser l'importance des interactions intermoléculaires $M \cdots H-C$ sur les propriétés de luminescence, les analyses présentées dans cette thèse montrent bien l'impact non-négligeable de cet effet. Effectivement, leur présence peut induire une variation plus prononcée de l'énergie du maximum d'émission que par un changement chimique des ligands ou des centres métalliques. L'environnement, surtout en milieu cristallin, s'avère être un facteur essentiel à une interprétation adéquate des spectres de luminescence que ce soit à température ou à pression variable. Ces résultats soulignent l'importance d'explorer au-delà de la structure moléculaire afin de bien comprendre et prédire les propriétés de luminescence des complexes inorganiques.

9. Bibliographie

- (1) Zollinger, H. *Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 3rd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (2) Zumdahl, S. S.; Zumdahl, S. A. *Chemistry: Media Enhanced Edition*. Houghton Mifflin Company: Boston, 2009.
- (3) Lees, A. J. Luminescence properties of organometallic complexes. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711-743.
- (4) Gaft, M.; Reisfeld, R.; Panczer, G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer: Switzerland, 2015; p 605.
- (5) Yam, V. W. W.; Au, V. K.; Leung, S. Y. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d⁸ and d¹⁰ Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728.
- (6) Zhang, J.; Xu, L.; Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 180-198.
- (7) Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2401-2425.
- (8) Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: 2007.
- (9) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343-1361.
- (10) Paw, W.; Cummings, S. D.; Adnan Mansour, M.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. Luminescent platinum complexes: tuning and using the excited state. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150.
- (11) Chou, P.-T.; Chi, Y.; Chung, M.-W.; Lin, C.-C. Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653-2665.
- (12) Li, K.; Ming Tong, G. S.; Wan, Q.; Cheng, G.; Tong, W.-Y.; Ang, W.-H.; Kwong, W.-L.; Che, C.-M. Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1653-1673.
- (13) Sagara, Y.; Kato, T. Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605-610.
- (14) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. Recent advances in mechanochromic luminescent metal complexes. *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 3376-3390.
- (15) Day, J. H. Thermochromism of inorganic compounds. *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 649-657.
- (16) Wenger, O. S. Vapochromism in organometallic and coordination complexes: chemical sensors for volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3686-3733.
- (17) Kobayashi, A.; Kato, M. Vapochromic Platinum(II) Complexes: Crystal Engineering toward Intelligent Sensing Devices. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4469-4483.
- (18) Zhao, Q.; Li, F.; Huang, C. Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3007-3030.
- (19) Demas, J. N.; DeGraff, B. A. Applications of Luminescent Transition Metal Complexes to Sensor Technology and Molecular Probes. *J. Chem. Ed.* **1997**, *74*, 690-695.

- (20) Lo, K. K.-W.; Hui, W.-K.; Chung, C.-K.; Tsang, K. H.-K.; Ng, D. C.-M.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. Biological labelling reagents and probes derived from luminescent transition metal polypyridine complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1434-1450.
- (21) Lo, K. K.-W. In *Structure Bonding*; Springer-Verlag: Berlin, 2006; Vol. 123, pp 205-245.
- (22) Powell, B. J. Theories of phosphorescence in organo-transition metal complexes – From relativistic effects to simple models and design principles for organic light-emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 46-79.
- (23) Brian N. Figgis; Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and Its Applications* Wiley-VCH: Canada, 2000.
- (24) Hollas, J. M. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons: England, 2004.
- (25) Grey, J. K.; Butler, I. S.; Reber, C. Pressure-induced enhancements of luminescence intensities and lifetimes correlated with emitting-state distortions for thiocyanate and selenocyanate complexes of platinum(II) and palladium(II). *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6503-6518.
- (26) Figgis, B. N.; A., H. M. *Ligand field theory and its applications*. Wiley-VCH: New York, 2000; p 376.
- (27) Atanasov, M.; Comba, P.; Daul, C. A.; Neese, F. *The ligand-field paradigm - Insight into electronic properties of transition-metal complexes based on calculations of electronic structure*. Springer: 2008; p 411.
- (28) Tsuchida, R. Absorption Spectra of Co-ordination Compounds. I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 388-400.
- (29) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. Second ed.; Pearson Education Limited: England, 2005; p 949.
- (30) Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Chimie inorganique*. De Boeck Université: France, 2001; p 763.
- (31) Aliprandi, A.; Genovese, D.; Mauro, M.; De Cola, L. Recent Advances in Phosphorescent Pt(II) Complexes Featuring Metallophilic Interactions: Properties and Applications. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1152-1169.
- (32) Strassert, C. A.; Chien, C. H.; Galvez Lopez, M. D.; Kourkoulos, D.; Hertel, D.; Meerholz, K.; De Cola, L. Switching on luminescence by the self-assembly of a platinum(II) complex into gelating nanofibers and electroluminescent films. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 946-950.
- (33) Bray, K. L.; Drickamer, H. G. Piezochromism: pressure-induced isomerizations in the tetrachlorocuprate anion in the solid state with various cations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2154-2159.
- (34) Neve, F.; Crispini, A.; Di Pietro, C.; Campagna, S. Light-Emitting Cyclopalladated Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridines with Hydrogen-Bonding Functionality. *Organometallics* **2002**, *21*, 3511-3518.
- (35) Husain, A.; Nami, S. A. A.; Singh, S. P.; Oves, M.; Siddiqi, K. S. Anagostic interactions, revisiting the crystal structure of nickel dithiocarbamate complex and its antibacterial and antifungal studies. *Polyhedron* **2011**, *30*, 33-40.
- (36) Singh, S. K.; Drew, M. G. B.; Singh, N. Self assembly of homoleptic Ni(II) dithiocarbamates and dithiocarbimates via Ni...H-C anagostic and C-H... π (chelate) interactions. *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 10255-10265.
- (37) Gupta, A. N.; Kumar, V.; Singh, V.; Manar, K. K.; Drew, M. G. B.; Singh, N. Intermolecular anagostic interactions in group 10 metal dithiocarbamates. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 9299-9307.

- (38) Scherer, W.; Dunbar, A. C.; Barquera-Lozada, J. E.; Schmitz, D.; Eickerling, G.; Kratzert, D.; Stalke, D.; Lanza, A.; Macchi, P.; Casati, N. P. M.; Ebad-Allah, J.; Kuntscher, C. Anagostic Interactions under Pressure: Attractive or Repulsive? *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2535-2539.
- (39) Lewis, J. C.; Wu, J.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Preagostic Rh–H Interactions and C–H Bond Functionalization: A Combined Experimental and Theoretical Investigation of Rhodium(I) Phosphinite Complexes. *Organometallics* **2005**, *24*, 5737-5746.
- (40) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Rhodium-catalyzed C-C bond formation via heteroatom-directed C-H bond activation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624-655.
- (41) Huynh, H. V.; Wong, L. R.; Ng, P. S. Anagostic Interactions and Catalytic Activities of Sterically Bulky Benzannulated N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel(II). *Organometallics* **2008**, *27*, 2231-2237.
- (42) Sun, Y.; Tang, H.; Chen, K.; Hu, L.; Yao, J.; Shaik, S.; Chen, H. Two-State Reactivity in Low-Valent Iron-Mediated C-H Activation and the Implications for Other First-Row Transition Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 3715–3730.
- (43) Chirik, P. J.; Dalleska, N. F.; Henling, L. M.; Bercaw, J. E. Experimental Evidence for γ -Agostic Assistance in β -Methyl Elimination, the Microscopic Reverse of α -Agostic Assistance in the Chain Propagation Step of Olefin Polymerization. *Organometallics* **2005**, *24*, 2789-2794.
- (44) Prosenc, M. H.; Janiak, C.; Brintzinger, H. H. Agostic assistance to olefin insertion in alkylzirconocene cations: a molecular orbital study by the extended Hückel method. *Organometallics* **1992**, *11*, 4036-4041.
- (45) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1346.
- (46) Siddiqui, K. A.; Tiekink, E. R. A supramolecular synthon approach to aid the discovery of architectures sustained by C–H···M hydrogen bonds. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8501-8503.
- (47) Brookhart, M.; Green, M. L.; Parkin, G. Agostic interactions in transition metal compounds. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 6908-6914.
- (48) Genre, C.; Levasseur-Thériault, G.; Reber, C. Emitting-state properties of square-planar dithiocarbamate complexes of palladium(II) and platinum(II) probed by pressure-dependent luminescence spectroscopy. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1625-1635.
- (49) Pelletier, Y.; Reber, C. Near-Infrared Electronic Spectroscopy and Emitting-State Properties of K_2PdCl_4 and K_2PdBr_4 . *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 721-728.
- (50) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. The potential of palladacycles: more than just precatalysts. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527-2571.
- (51) Lai, S.-W.; Cheung, T.-C.; Chan, M. C. W.; Cheung, K.-K.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. Luminescent Mononuclear and Binuclear Cyclometalated Palladium(II) Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridines: Spectroscopic and Structural Comparisons with Platinum(II) Analogues. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 255-262.
- (52) Deeth, R. J. Ligand field and density functional descriptions of the d-states and bonding in transition metal complexes. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 379-391.
- (53) Pelletier, Y.; Reber, C. Luminescence Spectroscopy and Emitting-State Properties of $Pd(SCN)_4^{2-}$ in Crystals. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4535-4541.
- (54) Yersin, H.; Otto, H.; Zink, J. I.; Gliemann, G. Franck-Condon analysis of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 951-955.
- (55) Preston, D. M.; Guentner, W.; Lechner, A.; Gliemann, G.; Zink, J. I. Unusual spectroscopic features in the emission and absorption spectra of single-crystal potassium

- tetrachloroplatinate(II) ($K_2[PtCl_4]$) caused by multiple-mode excited-state distortions. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5628-5633.
- (56) Ferguson, J. In *Progress in inorganic chemistry*; Wiley: New York, 1970; Vol. 12, pp 159-294.
- (57) McCaffery, A. J.; Dickinson, J. R.; Schatz, P. N. Intensity as a criterion in assigning electronic transitions in metal complexes. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1563-1565.
- (58) Balhausen, C. J. *Introduction to ligand-field theory*. McGraw-Hill Book Company, Inc.: U. S. A., 1962; p 298.
- (59) Lebedda, J. D.; Palmer, R. A. Vibronic spectrum of bis(diethyl dithiophosphato)nickel(II). II. Temperature dependence and fine structure analysis. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 108-112.
- (60) Caretta, A.; Miranti, R.; Arkenbout, A. H.; Polyakov, A. O.; Meetsma, A.; Hidayat, R.; Tjia, M. O.; Palstra, T. T.; van Loosdrecht, P. H. Thermochromic effects in a Jahn-Teller active $CuCl_6^{4-}$ layered hybrid system. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 505901-505906.
- (61) Houlding, V. H.; Miskowski, V. M. The effect of linear chain structure on the electronic structure of Pt(II) diimine complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 145-152.
- (62) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **1976**, *32*, 751-767.
- (63) Clendenen, R. L.; Drickamer, H. G. Lattice Parameters of Nine Oxides and Sulfides as a Function of Pressure. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4223-4228.
- (64) Minomura, S.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Spectra of Transition Metal Ions in MgO and Al₂O₃. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 903-907.
- (65) Jorgensen, C. K. In *Quelques Problèmes de Chimie Minérale*; R. Stoops: Brussels, 1956; p 355.
- (66) Parsons, R. W.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Spectra of Certain Transition Metal Complexes. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 930-937.
- (67) Stephens, D. R.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Spectra of Five Nickel Complexes. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 937-940.
- (68) Trueba, A.; Garcia-Fernandez, P.; Garcia-Lastra, J. M.; Aramburu, J. A.; Barriuso, M. T.; Moreno, M. Spectrochemical series and the dependence of Racah and 10 Dq parameters on the metal-ligand distance: microscopic origin. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1423-1432.
- (69) Garcia-Lastra, J. M.; Moreno, M.; Barriuso, M. T. Pressure effects on $CrCl_6^{3-}$ embedded in cubic Cs_2NaMCl_6 (M=Sc,Y) lattices: study through periodic and cluster calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144708-144719.
- (70) Seijo, L.; Barandiarán, Z. High pressure effects on the structure and spectroscopy of V^{3+} substitutional defects in Cs_2NaYCl_6 . An ab initio embedded cluster study. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1921-1928.
- (71) Reber, C.; Sonnevile, C.; Poirier, S.; Bélanger-Desmarais, N.; Connick, W. B.; Chatterjee, S.; Franz, P.; Decurtins, S. In *RSC Specialist Periodical Reports: Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*; Yarwood, J., Douthwaite, R., Duckett, S. B., Ed.; The Royal Society of Chemistry: 2014; Vol. 45, pp 260-273.
- (72) Byrne, P. J.; Richardson, P. J.; Chang, J.; Kusmartseva, A. F.; Allan, D. R.; Jones, A. C.; Kamenev, K. V.; Tasker, P. A.; Parsons, S. Piezochromism in nickel salicylaldoximate complexes: tuning crystal-field splitting with high pressure. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7738-7748.
- (73) Alvarez, S. Distortion Pathways of Transition Metal Coordination Polyhedra Induced by Chelating Topology. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13447-13483.

- (74) Wenger, O. S.; Güdel, H. U. Luminescence spectroscopy of V³⁺ doped Cs₂NaYCl₆ under high pressure. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 75-81.
- (75) Takagi, H. D.; Noda, K.; Itoh, S.; Iwatsuki, S. Piezochromism and Related Phenomena Exhibited by Palladium Complexes. *Plat. Met. Rev.* **2004**, *48*, 117-124.
- (76) Zahner, J. C.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on Crystal-Field Energy and Covalency in Octahedral Complexes of Ni²⁺, Co²⁺, and Mn²⁺. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1483-1490.
- (77) Drickamer, H. G. The effect of high pressure on the electronic structure of solids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 952-957.
- (78) Galloway, K. W.; Moggach, S. A.; Parois, P.; Lennie, A. R.; Warren, J. E.; Brechin, E. K.; Peacock, R. D.; Valiente, R.; González, J.; Rodríguez, F.; Parsons, S.; Murrie, M. Pressure-induced switching in a copper(II) citrate dimer. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 2516-2519.
- (79) Drickamer, H. G.; Bray, K. L. Pressure tuning spectroscopy as a diagnostic for pressure-induced rearrangements (piezochromism) of solid-state copper(II) complexes. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 55-61.
- (80) Pierce, E.; Lanthier, E.; Genre, C.; Chumakov, Y.; Luneau, D.; Reber, C. Interaction of thioether groups at the open coordination sites of palladium(II) and platinum(II) complexes probed by luminescence spectroscopy at variable pressure. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4901-4908.
- (81) Hidvegi, I.; Tuszyński, W.; Gliemann, G. Luminescence of K₂Pt(SCN)₄ single crystals at high pressure. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *77*, 517-519.
- (82) Levasseur-Thériault, G.; Reber, C.; Aronica, C.; Luneau, D. Large pressure-induced red shift of the luminescence band originating from nonstacked square-planar [Pt(SCN)₄]²⁻ in a novel trimetallic complex. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2379-2381.
- (83) Gliemann, G.; Yersin, H. Spectroscopic properties of the quasi one-dimensional tetracyanoplatinate(II) compounds. *Struct. Bonding* **1985**, *62*, 87-153.
- (84) Yersin, H.; Hidvegi, I.; Gliemann, G.; Stock, M. Transition energy tuning from 3.3 to 1.4 eV in the system M_x[Pt(CN)₄]·mH₂O. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 177-180.
- (85) Wenger, O. S.; García-Revilla, S.; Güdel, H. U.; Gray, H. B.; Valiente, R. Pressure dependence of Pt(2,2'-bipyridine)Cl₂ luminescence. The red complex converts to a yellow form at 17.5 kbar. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 190-192.
- (86) Takeda, K.; Shirotani, I.; Yakushi, K. Pressure-Induced Insulator-to-Metal-to-Insulator Transitions in One-Dimensional Bis(dimethylglyoximate)platinum(II), Pt(dmg)₂. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 912-916.
- (87) Shirotani, I.; Inagaki, Y.; Utsumi, W.; Yagi, T. Pressure-sensitive absorption spectra of thin films of bis(diphenylglyoximate)platinum(II), Pt(dpg)₂: potential application as an indicator of pressure. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 1041-1043.
- (88) Konno, M.; Okamoto, T.; Shirotani, I. Structure changes and proton transfer between O··O in bis(dimethylglyoximate)platinum(II) at low temperature (150K) and at high pressures (2.39 and 3.14 GPa). *Acta Crysta.* **1989**, *B45*, 142-147.
- (89) Zahner, J. C.; Drickamer, H. G. Pressure Effects in Nickel Dimethylglyoxime and Related Chelates. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1625-1628.
- (90) Poirier, S.; Guionneau, P.; Luneau, D.; Reber, C. Why do the luminescence maxima of isostructural palladium(II) and platinum(II) complexes shift in opposite directions? *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 958-965.
- (91) Poirier, S.; Roberts, R. J.; Le, D.; Leznoff, D. B.; Reber, C. Interpreting Effects of Structure Variations Induced by Temperature and Pressure on Luminescence Spectra of Platinum(II) Bis(dithiocarbamate) Compounds. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3728-3735.

- (92) Poirier, S.; Czypiel, 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.
- (93) Poirier, S.; Tailleux, E.; Lynn, H.; Reber, C. Characterization of Pd^{II}-H-C interactions in bis-dimethyldithiocarbamate palladium(II) and its deuterated analog by luminescence spectroscopy at variable pressure. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10883-10886.
- (94) Poirier, S.; Rahmani, F.; Reber, C. Large d-d luminescence energy variations in square-planar bis(dithiocarbamate) platinum(II) and palladium(II) complexes with near-identical MS₄ motifs: a variable-pressure study. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5279-5287.
- (95) Song, D.; Wu, Q.; Hook, A.; Kozin, I.; Wang, S. Syntheses and Structures of New Luminescent Cyclometalated Palladium(II) and Platinum(II) Complexes: M(Bab)Cl, M(Br-Bab)Cl (M = Pd(II), Pt(II)), and Pd₃Cl₄(Tab)₂ (Bab = 1,3-bis(7-azaindolyl)phenyl, Br-Bab = 1-Bromo-3,5-bis(7-azaindolyl)phenyl, Tab = 1,3,5-tris(7-azaindolyl)phenyl). *Organometallics* **2001**, *20*, 4683-4689.
- (96) Yam, V. W.-W.; Tao, C.-H.; Zhang, L.; Wong, K. M.-C.; Cheung, K.-K. Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence Properties of Branched Palladium(II) and Platinum(II) Acetylide Complexes. *Organometallics* **2001**, *20*, 453-459.
- (97) Sacksteder, L.; Baralt, E.; DeGraff, B. A.; Lukehart, C. M.; Demas, J. N. Site-selective spectroscopy of luminescent square-planar platinum(II) complexes. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2468-2476.
- (98) Connick, W. B.; Henling, L. M.; Marsh, R. E.; Gray, H. B. Emission Spectroscopic Properties of the Red Form of Dichloro(2,2'-bipyridine)platinum(II). Role of Intermolecular Stacking Interactions. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6261-6265.
- (99) Grove, L. J.; Oliver, A. G.; Krause, J. A.; Connick, W. B. Structure of a crystalline vapo-chromic platinum(II) salt. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1408-1410.
- (100) Fornies, J.; Fuertes, S.; Lopez, J. A.; Martin, A.; Sicilia, V. New water soluble and luminescent platinum(II) compounds, vapo-chromic behavior of [K(H₂O)][Pt(bzq)(CN)₂], new examples of the influence of the counterion on the photophysical properties of d⁸ square-planar complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7166-7176.
- (101) Day, P.; Orchard, A. F.; Thomson, A. J.; Williams, R. J. P. Electronic Absorption Spectra of Square-Planar d⁸ Complexes in Different Crystal Environments. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1973-1981.
- (102) Pelletier, Y. Spectroscopie électronique de composés de coordination et de matériaux inorganiques. Université de Montréal, 1998
- (103) Levasseur-Thériault, G. Spectroscopie sous pression de complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II) : effets intra- et intermoléculaires. Université de Montréal, 2006 <http://hdl.handle.net/1866/7844>.
- (104) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- (105) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- (106) Rohde, J. U.; Malottki, B. v.; Preetz, W. Kristallstrukturen, spektroskopische Charakterisierung und Normalkoordinatenanalyse von (n-Bu₄N)₂[M(ECN)₄] (M=Pd, Pt; E=S, Se). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 905-910.
- (107) 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. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.

- (108) Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Siliqi, D.; Spagna, R. IL MILIONE: a suite of computer programs for crystal structure solution of proteins. *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 609-613.
- (109) Lanthier, E.; Reber, C.; Carrington, T. Vibronic coupling in square planar complexes of palladium(II) and platinum(II). *Chem. Phys.* **2006**, *329*, 90-98.
- (110) Heller, E. J. The semiclassical way to molecular spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368-375.
- (111) Zink, J. I. Photo-induced metal–ligand bond weakening, potential surfaces, and spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 69-96.
- (112) 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.
- (113) Zhang, L.; Tian, L.; Li, M.; He, R.; Shen, W. A theoretical study on tuning the electronic structures and photophysical properties of newly designed platinum(II) complexes by adding substituents on functionalized ligands as highly efficient OLED emitters. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6500-6512.
- (114) Daws, C. A.; Exstrom, C. L.; Sowa, J. R.; Mann, K. R. “Vapochromic” Compounds as Environmental Sensors. 2. Synthesis and Near-Infrared and Infrared Spectroscopy Studies of [Pt(arylisocyanide)₄][Pt(CN)₄] upon Exposure to Volatile Organic Compound Vapors. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 363-368.
- (115) 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.
- (116) Abe, T.; Itakura, T.; Ikeda, N.; Shinozaki, K. Luminescence color change of a platinum(II) complex solid upon mechanical grinding. *Dalton Trans.* **2009**, 711-715.
- (117) Ni, J.; Zhang, X.; Qiu, N.; Wu, Y. H.; Zhang, L. Y.; Zhang, J.; Chen, Z. N. Mechanochromic luminescence switch of platinum(II) complexes with 5-trimethylsilylethynyl-2,2'-bipyridine. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9090-9096.
- (118) Zhang, X.; Wang, J. Y.; Ni, J.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N. Vapochromic and mechanochromic phosphorescence materials based on a platinum(II) complex with 4-trifluoromethylphenylacetylde. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5569-5579.
- (119) Ni, J.; Wang, Y.-G.; Wang, H.-H.; Pan, Y.-Z.; Xu, L.; Zhao, Y.-Q.; Liu, X.-Y.; Zhang, J.-J. Reversible Dual-Stimulus-Responsive Luminescence and Color Switch of a Platinum Complex with 4-[(2-Trimethylsilyl)ethynyl]-2,2'-bipyridine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 986-993.
- (120) Ni, J.; Zhang, X.; Wu, Y. H.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N. Vapor- and mechanical-grinding-triggered color and luminescence switches for bis(sigma-fluorophenylacetylde) platinum(II) complexes. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1171-1183.
- (121) Allan, D. R.; Blake, A. J.; Huang, D.; Prior, T. J.; Schroder, M. High pressure coordination chemistry of a palladium thioether complex: pressure versus electrons. *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2006**, 4081-4083.
- (122) Norén, B.; Oskarsson, A.; Svensson, C. Cis/trans influences on bond distances in square-planar complexes. Crystal structure of trans-dichlorobis (tetrahydrothiophene) palladium(II) and trans-dichlorobis (tetrahydrothiophene) platinum(II). *Acta chemica scandinavica* **1997**, *51*, 289-294.

- (123) Roberts, R. J.; Belanger-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. (Cambridge, U.K.)* **2014**, *50*, 3148-3150.
- (124) Sheldrick, G. M. Bruker AXS Inc., Madison, WI *Bruker Apex II* **2004**.
- (125) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- (126) Farrugia, L. J. ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565-565.
- (127) Fenn, T.; Ringe, D.; Petsko, G. POVScript+: a program for model and data visualization using persistence of vision ray-tracing. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 944-947.
- (128) 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.
- (129) Baker, A. T.; Emmett, M. T. *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 429-434.
- (130) Amim, R. S.; Oliveira, M. R. L.; Perpétuo, G. J.; Janczak, J.; Miranda, L. D. L.; Rubinger, M. M. M. Syntheses, crystal structure and spectroscopic characterization of new platinum(II) dithiocarbamate complexes. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1891-1897.
- (131) Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Guilardi, S.; de Faria Franca, E.; Ellena, J.; De Bellis, V. M. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate platinum(II) complexes. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1153-1158.
- (132) Ferraro, J.; Meek, D.; Siwec, E.; Quattrochi, A. Effect of pressure on the ligand-field spectra of some five-coordinate nickel (II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3862-3866.
- (133) Onwudiwe, D. C.; Mugo, J. N.; Hrubaru, M.; Hosten, E. Bis diallyl dithiocarbamate Pt(II) complex: synthesis, characterization, thermal decomposition studies, and experimental and theoretical studies on its crystal structure. *J. Sulfur Chem.* **2014**, *36*, 36-47.
- (134) Nakamoto, K.; Fujita, J.; Condrate, R. A.; Morimoto, Y. Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. IX. A Normal Coordinate Analysis of Dithiocarbamate Complexes. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 423-427.
- (135) Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Acad. Academic Press, London: 1970.
- (136) Moreno, M.; Aramburu, J.; Barriuso, M. In *Optical Spectra and Chemical Bonding in Inorganic Compounds*; Springer: 2004; pp 127-152.
- (137) Minguez Espallargas, G.; Brammer, L.; Allan, D. R.; Pulham, C. R.; Robertson, N.; Warren, J. E. Noncovalent interactions under extreme conditions: high-pressure and low-temperature diffraction studies of the isostructural metal-organic networks (4-chloropyridinium)₂[CoX₄] (X = Cl, Br). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9058-9071.
- (138) Yam, V. W.; Au, V. K.; Leung, S. Y. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d(8) and d(10) Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728.
- (139) Takagi, H. D.; Noda, K.; Itoh, S.; Iwatsuki, S. Piezochromism and Related Phenomena Exhibited by Palladium Complexes. *Platin. Met. Rev.* **2004**, *48*, 117-124.
- (140) Grey, J. K.; Butler, I. S.; Reber, C. Large Pressure-Induced Increase in Luminescence Intensity for the [Pd(SCN)₄]²⁻ Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9384-9385.
- (141) Rodrigue-Witchel, A.; Rochester, D. L.; Zhao, S.-B.; Lavelle, K. B.; Williams, J. A. G.; Wang, S.; Connick, W. B.; Reber, C. Pressure-induced variations of MLCT and ligand-centered luminescence spectra in square-planar platinum(II) complexes. *Polyhedron* **2016**, *108*, 151-155.
- (142) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. Temperature dependence of the luminescence of cyclometalated

palladium(II), rhodium(III), platinum(II), and platinum(IV) complexes. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3644-3647.

(143) Borisov, S. M.; Nuss, G.; Klimant, I. Red light-excitable oxygen sensing materials based on platinum(II) and palladium(II) benzoporphyrins. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9435-9442.

(144) Bray, K. L. In *Topics in Current Chemistry*; 2001; Vol. 213, pp 1-94.

(145) 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.

(146) Reber, C.; Grey, J. K.; Lanthier, E.; Frantzen, K. A. Pressure-induced change of d-d luminescence energies, vibronic structure and band intensities in transition metal complexes. *Comments Inorg. Chem.* **2005**, *26*, 233-254.

(147) Allan, D. R.; Blake, A. J.; Huang, D.; Prior, T. J.; Schröder, M. High pressure coordination chemistry of a palladium thioether complex: pressure versus electrons. *Chem. Commun.* **2006**, *39*, 4081-4083.

(148) Maestri, M.; Balzani, V.; Deuschel-Cornioley, C.; von Zelewsky, A. In *Adv. Photochem.*; John Wiley & Sons Inc.: United States of America, 1992; Vol. 17, pp 39-50.

(149) Schwarz, R.; Gliemann, G.; Chassot, L.; Jolliet, P.; von Zelewsky, A. Spectroscopic Studies of Cyclometallated Pd(II) and Pt(II) Complexes: Optical absorption and emission of single crystals of [Pd(thpy)₂] and [Pt(thpy)₂]. *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 224-236.

(150) Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Deuschel-Cornioley, C.; Jolliet, P. Absorption Spectra and Luminescence Properties of Isomeric Platinum (II) and Palladium (II) Complexes containing 1,1'-biphenyldiyl, 2-phenylpyridine, and 2,2'-bipyridine as ligands. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1053-1059.

(151) Brückmann, L.; Tyrra, W.; Stucky, S.; Mathur, S. Novel air-stable and volatile bis(pyridylalkenolato)palladium(II) and -platinum(II) derivatives. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 536-542.

(152) 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.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09. *Gaussian 09* **2013**.

(153) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew--Burke--Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.

(154) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

(155) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982-9985.

(156) 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.

- (157) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
- (158) Burns, R. G. 2nd ed.; Cambridge University Press: New York, 1993; pp 30-31.
- (159) 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.
- (160) Chakraborty, J.; Mayer-Figge, H.; Sheldrick, W. S.; Banerjee, P. Structure and property of unsymmetrical binuclear [(3,5-dimethylpyrazole)₂Pd₂(μ-3,5-dimethylpyrazolate)₂(2,6-dipicolinate)] and mononuclear [Na₂(H₂O)₄Pd(2,6-dipicolinate)₂] complexes. *Polyhedron* **2006**, *25*, 3138-3144.
- (161) Ghedini, M.; Pucci, D.; Calogero, G.; Barigelletti, F. Luminescence of azobenzene derivatives induced by cyclopalladation. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 341-344.
- (162) Gliemann, G.; Yersin, H. Spectroscopic properties of the quasi one-dimensional tetracyanoplatinate(II) compounds. *Struc. Bonding* **1985**, *62*, 87-153.
- (163) Baer, L.; Englmeier, H.; Gliemann, G.; Klement, U.; Range, K. J. Luminescence at high pressures and magnetic fields and the structure of single-crystal platinum(II) binuclear complexes Mx[Pt₂(POP)₄].nH₂O (Mx = Ba₂, [NH₄]₄; POP = P₂O₅H₂²⁻). *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1162-1168.
- (164) Tan, Y. S.; Halim, S. N. A.; Molloy, K. C.; Sudlow, A. L.; Otero-de-la-Roza, A.; Tiekink, E. R. T. Persistence of C–H···π(chelate ring) interactions in the crystal structures of Pd(S₂COR)₂. The utility of Pd(S₂COR)₂ as precursors for palladium sulphide materials. *Cryst. Eng. Comm.* **2016**, *18*, 1105-1117.
- (165) Bushuyev, O. S.; Friščić, T.; Barrett, C. J. Controlling Dichroism of Molecular Crystals by Cocrystallization. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 541-545.
- (166) Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147-5157.
- (167) Brammer, L. Metals and hydrogen bonds. *Dalton Trans.* **2003**, 3145.
- (168) Grove, L. J.; Oliver, A. G.; Krause, J. A.; Connick, W. B. Structure of a crystalline vapochromic platinum(II) salt. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1408-1410.
- (169) Kato, M. Luminescent Platinum Complexes Having Sensing Functionalities. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 287-294.
- (170) Heines, P.; Keller, H. L.; Armbruster, M.; Schwarz, U.; Tse, J. Pressure-induced internal redox reaction of Cs₂[PdI₄].I₂, Cs₂[PdBr₄].I₂, and Cs₂[PdCl₄].I₂. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9818-9825.
- (171) Sassmannshausen, J. Quo vadis, agostic bonding? *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1919-1923.
- (172) Lein, M. Characterization of agostic interactions in theory and computation. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625-634.
- (173) Yao, W.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Interactions between C···H and N···H bonds and d⁸ square planar metal complexes: hydrogen bonded or agostic? *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *254*, 105-111.
- (174) Crabtree, R. H.; Eisenstein, O.; Sini, G.; Peris, E. New types of hydrogen bonds. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 7-11.
- (175) Epstein, L. M.; Shubina, E. S. New types of hydrogen bonding in organometallic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165-181.

- (176) Baya, M.; Belio, U.; Martin, A. Synthesis, characterization, and computational study of complexes containing Pt...H hydrogen bonding interactions. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 189-200.
- (177) Zhang, Y.; Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.; Oldfield, E. NMR Shifts, Orbitals, and M...H-X Bonding in d⁸ Square Planar Metal Complexes. *Organometallics* **2006**, *25*, 3515-3519.
- (178) Yadav, M. K.; Rajput, G.; Prasad, L. B.; Drew, M. G. B.; Singh, N. Rare intermolecular M...H-C anagostic interactions in homoleptic Ni(II)-Pd(II) dithiocarbamate complexes. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5493-5499.
- (179) Wang, X.; Beckmann, P. A.; Mallory, C. W.; Rheingold, A. L.; DiPasquale, A. G.; Carroll, P. J.; Mallory, F. B. Intramolecular and intermolecular contributions to the barriers for rotation of methyl groups in crystalline solids: electronic structure calculations and solid-state NMR relaxation measurements. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5170-5176.
- (180) Yam, V. W. W.; Au, V. K.; Leung, S. Y. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d(8) and d(10) Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728.
- (181) Gareth Williams, J.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L. Optimising the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs)☆. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596-2611.
- (182) Deda, M. L.; Ghedini, M.; Aiello, I.; Pugliese, T.; Barigelletti, F.; Accorsi, G. Organometallic emitting dyes: Palladium(II) nile red complexes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 857-861.
- (183) Ma, B.; Li, J.; Djurovich, P. I.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthetic control of Pt...Pt separation and photophysics of binuclear platinum complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 28-29.
- (184) Chung, C. Y.-S.; Yam, V. W. W. Selective label-free detection of G-quadruplex structure of human telomere by emission spectral changes in visible-and-NIR region under physiological condition through the FRET of a two-component PPE-SO₃⁻-Pt(II) complex ensemble with Pt...Pt, electrostatic and π-π interactions. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 377-387.
- (185) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093-2126.
- (186) Ma, B.; Djurovich, P. I.; Garon, S.; Alleyne, B.; Thompson, M. E. Platinum Binuclear Complexes as Phosphorescent Dopants for Monochromatic and White Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2438-2446.
- (187) Kishi, S.; Kato, M. Vapochromism and Crystal Structures of Luminescent Dicyano(2,2'-Bipyridine)Platinum(II). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *379*, 303-308.
- (188) Li, K.; Chen, Y.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C. M. A cyclometalated platinum(II) complex with a pendent pyridyl motif as solid-state luminescent sensor for acidic vapors. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 4109-4112.
- (189) Moffitt, W.; Ballhausen, C. J. Quantum Theory. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1956**, *7*, 107-136.
- (190) Mitani, M.; Nakano, T.; Fujita, T. Unprecedented living olefin polymerization derived from an attractive interaction between a ligand and a growing polymer chain. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2396-2403.

- (191) Sundquist, W. I.; Bancroft, D. P.; Lippard, S. J. Synthesis, characterization, and biological activity of cis-diammineplatinum(II) complexes of the DNA intercalators 9-aminoacridine and chloroquine. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1590-1596.
- (192) Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- (193) Kenney, J. W. In *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Roundhill, D. M., Fackler Jr., J. P., Ed.; Springer US: 1999; pp 231-268.
- (194) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- (195) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- (196) Grey, J. K.; Marguerit, M.; Butler, I. S.; Reber, C. Pressure-dependent Raman spectroscopy of metal-oxo multiple bonds in rhenium(V) and osmium(VI) complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 361-367.
- (197) Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, tau4. *Dalton Trans.* **2007**, 955-964.
- (198) Otto, S.; Grabolle, M.; Forster, C.; Kreitner, C.; Resch-Genger, U.; Heinze, K. [Cr(ddpd)₂]³⁺: A Molecular, Water-Soluble, Highly NIR-Emissive Ruby Analogue. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 11572-11576.
- (199) Büldt, L. A.; Wenger, O. S. Chromium complexes for luminescence, solar cells, photoredox catalysis, upconversion, and phototriggered NO release. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7359-7367.
- (200) Otto, S.; Scholz, N.; Behnke, T.; Resch-Genger, U.; Heinze, K. Thermo-Chromium: A Contactless Optical Molecular Thermometer. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12131-12135.
- (201) Chabera, P.; Liu, Y.; Prakash, O.; Thyraug, E.; Nahhas, A. E.; Honarfar, A.; Essen, S.; Fredin, L. A.; Harlang, T. C.; Kjaer, K. S.; Handrup, K.; Ericson, F.; Tatsuno, H.; Morgan, K.; Schnadt, J.; Haggstrom, L.; Ericsson, T.; Sobkowiak, A.; Lidin, S.; Huang, P.; Styring, S.; Uhlig, J.; Bendix, J.; Lomoth, R.; Sundstrom, V.; Persson, P.; Warnmark, K. A low-spin Fe(III) complex with 100-ps ligand-to-metal charge transfer photoluminescence. *Nature* **2017**, *543*, 695-699.
- (202) Sun, Q.; Mosquera-Vazquez, S.; Suffren, Y.; Hankache, J.; Amstutz, N.; Lawson Daku, L. M.; Vauthey, E.; Hauser, A. On the role of ligand-field states for the photophysical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282-283*, 87-99.
- (203) Tkacz, M.; Drickamer, H. G. High pressure study of changes in energy and intensity of excitations in crystalline metal glyoximes. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1184-1189.
- (204) Hall, C.; Perutz, R. N. Transition Metal Alkane Complexes. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125-3146.
- (205) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*. Third ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Canada, 1995; p 838.
- (206) Wölpl, A.; Oelkrug, D. Lumineszenz von [Co(CN)₆]³⁻, [Rh(CN)₆]³⁻, [Ir(CN)₆]³⁻ mit verschiedenen Gegenionen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 394-400.
- (207) Woinska, M.; Grabowsky, S.; Dominiak, P. M.; Wozniak, K.; Jayatilaka, D. Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600192.
- (208) Howard, J. A.; Probert, M. R. Cutting-edge techniques used for the structural investigation of single crystals. *Science* **2014**, *343*, 1098-1102.

- (209) Guionneau, P.; Collet, E. In *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; HALCROW, M. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013; pp 507-526.
- (210) Casati, N.; Genoni, A.; Meyer, B.; Krawczuk, A.; Macchi, P. Exploring charge density analysis in crystals at high pressure: data collection, data analysis and advanced modelling. *Acta Crystallogr. B* **2017**, *73*, 584-597.
- (211) Van Houten, J.; Watts, R. J. Effect of ligand and solvent deuteration on the excited state properties of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion in aqueous solution. Evidence for electron transfer to solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3843-3844.
- (212) Li, R.; Lim, E. C. Quantitative Study of Luminescence in Aromatic and Heteroaromatic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 605-612.
- (213) Hirota, N.; Hutchison, C. A. Effect of Deuteration of Durene on the Lifetime of the Phosphorescent Triplet State of Naphthalene in a Durene Host Crystal. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1561-1564.
- (214) Sørensen, M. A.; Weihe, H.; Vinum, M. G.; Mortensen, J. S.; Doerrer, L. H.; Bendix, J. Imposing high-symmetry and tuneable geometry on lanthanide centres with chelating Pt and Pd metalloligands. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3566-3575.
- (215) Probert, M.; Coome, J.; Goeta, A.; Howard, J. Silver the new gold standard for high-pressure single crystal X-ray diffraction. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr* **2011**, *67*, C528.
- (216) Parsons, S. ECLIPSE, The University of Edinburgh, Edinburgh, UK. **2009**.
- (217) SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, WI. **2007**.
- (218) SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, WI. **2001**.
- (219) Buldt, L. A.; Wenger, O. S. Luminescent complexes made from chelating isocyanide ligands and earth-abundant metals. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15175-15177.
- (220) Buldt, L. A.; Wenger, O. S. Chromium complexes for luminescence, solar cells, photoredox catalysis, upconversion, and phototriggered NO release. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7359-7367.
- (221) Pannwitz, A.; Poirier, S.; Bélanger-Desmarais, N.; Prescimone, A.; Wenger, O. S.; Reber, C. Controlling second coordination sphere effects in luminescent ruthenium complexes by external pressure. *Chem. Eur. J.* **2018**, accepted, DOI: 10.1002/chem.201800703.
- (222) Key, H. M.; Dydio, P.; Clark, D. S.; Hartwig, J. F. Abiological catalysis by artificial haem proteins containing noble metals in place of iron. *Nature* **2016**, *534*, 534-537.
- (223) Hyster, T. K.; Knorr, L.; Ward, T. R.; Rovis, T. Biotinylated Rh(III) complexes in engineered streptavidin for accelerated asymmetric C-H activation. *Science* **2012**, *338*, 500-503.
- (224) Ward, T. R. Artificial metalloenzymes based on the biotin-avidin technology: enantioselective catalysis and beyond. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 47-57.
- (225) Wenger, O. S.; Valiente, R.; Güdel, H. U. Influence of hydrostatic pressure on the Jahn–Teller effect in the $^4T_{2g}$ excited state of $CrCl_6^{3-}$ doped $Cs_2NaScCl_6$. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3819-3826.
- (226) de Viry, D.; Denis, J. P.; Tercier, N.; Blanzat, B. Effect on pressure on trivalent chromium photoluminescence in fluoride garnet $Na_3In_2Li_3F_{12}$. *Solid State Commun.* **1987**, *63*, 1183-1188.
- (227) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453-457.
- (228) Becke, A. D. Becke's three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

(229) Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 297-306.

10. Annexe

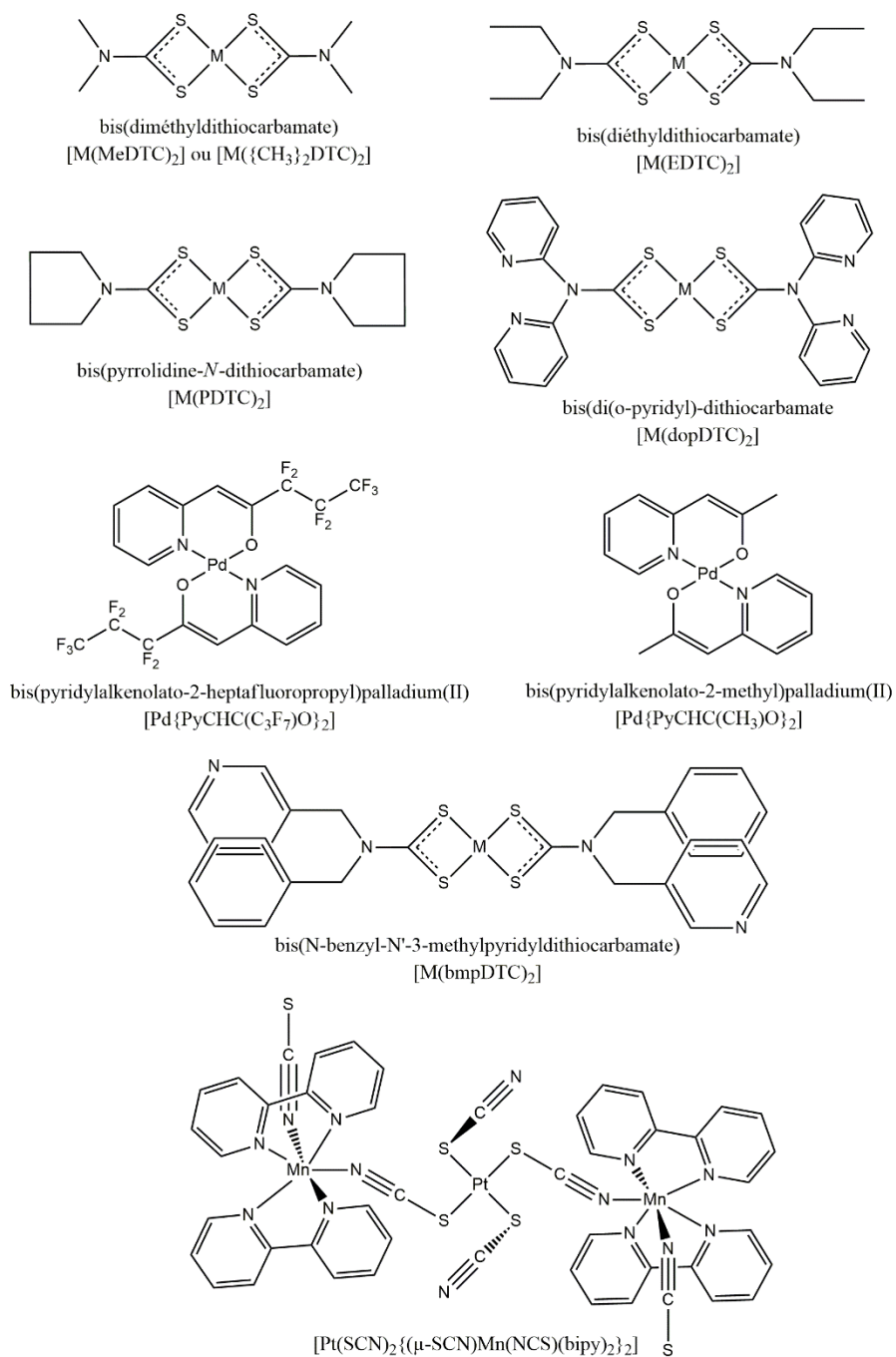


Figure A10.1. Schéma des complexes principaux étudiés et comparés dans cette thèse.

Annexe - Chapitre 2

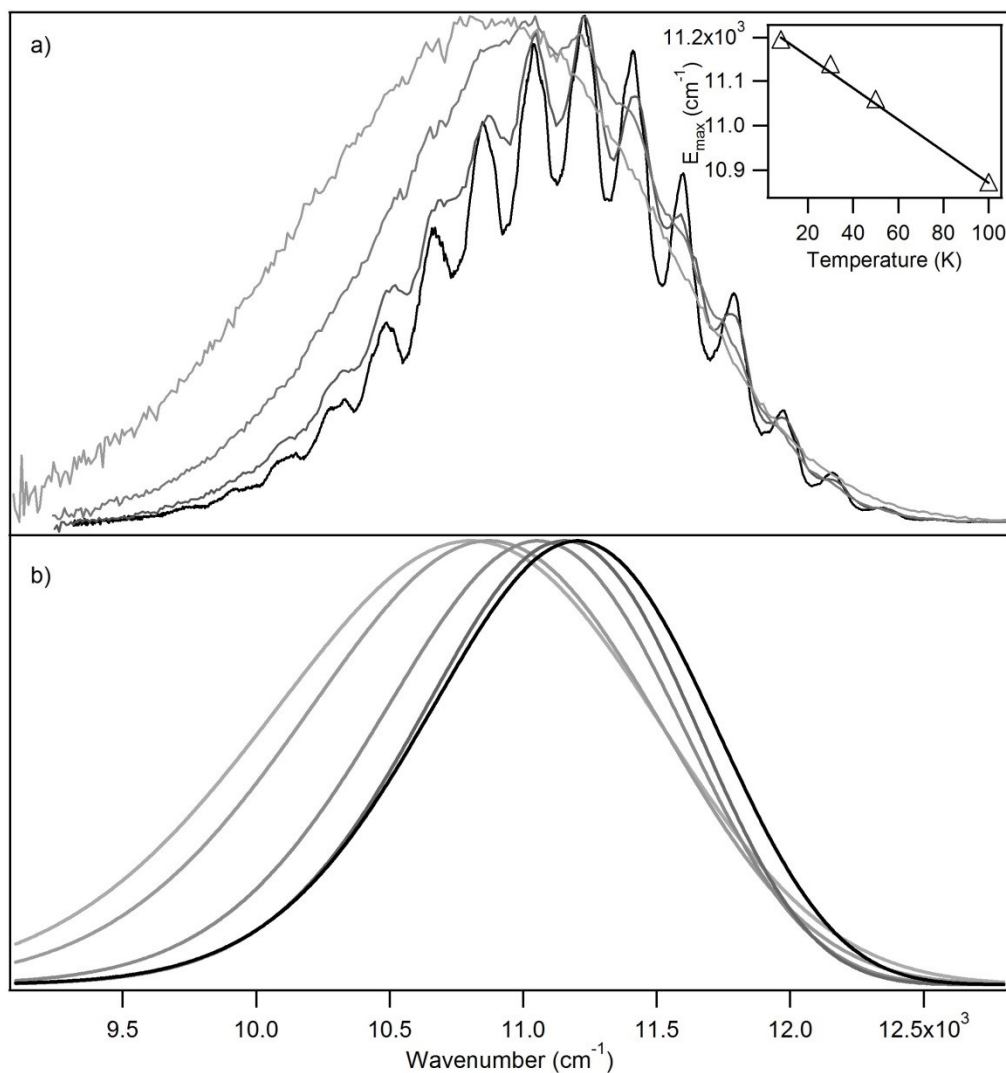


Figure A10.2. (a) Temperature-dependent luminescence spectra of $K_2[PdBr_4]$ crystals shown at 8, 30, 50, and 100 K (from dark to light). Intensity of each spectrum is presented at the same height, to show more clearly the shift of the maxima. The inset shows evolution of the maxima with temperature. (b) Calculated spectra from temperature-dependent luminescence spectra of $K_2[PdBr_4]$ are shown at 8, 30, 50, 100 K, and 150 K (from dark to light).

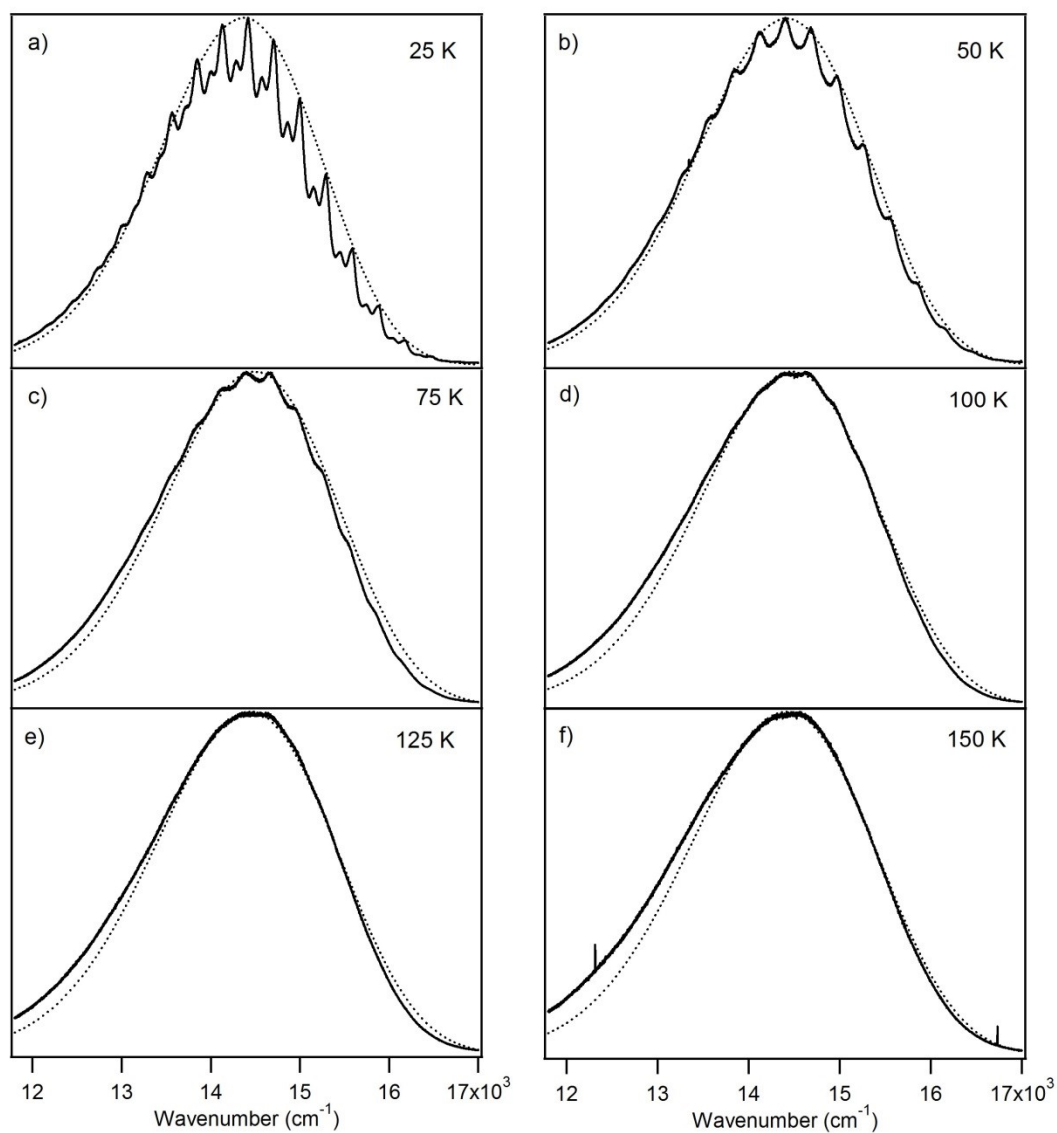


Figure A10.3. Comparison of calculated (dotted line) and experimental (plain line) luminescence spectra for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ at (a) 25 K, (b) 50 K, (c) 75 K, (d) 100 K, (e) 125 K, and (f) 150 K.

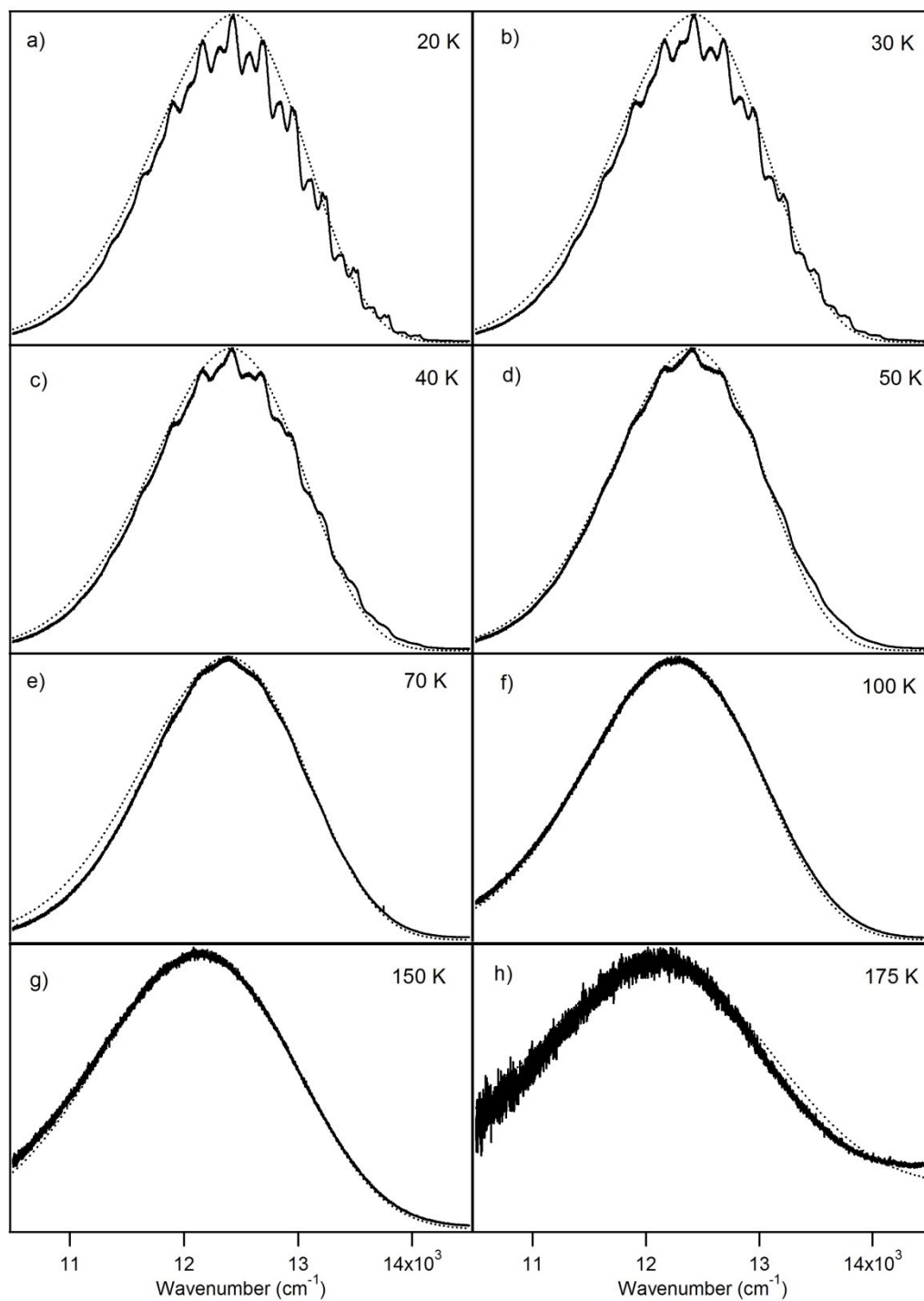


Figure A10.4. Comparison of calculated (dotted line) and experimental (plain line) luminescence spectra for $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ at (a) 20 K, (b) 30 K, (c) 40 K, (d) 50 K, (e) 70K, (f) 100 K, (g) 150 K, and (h) 175 K.

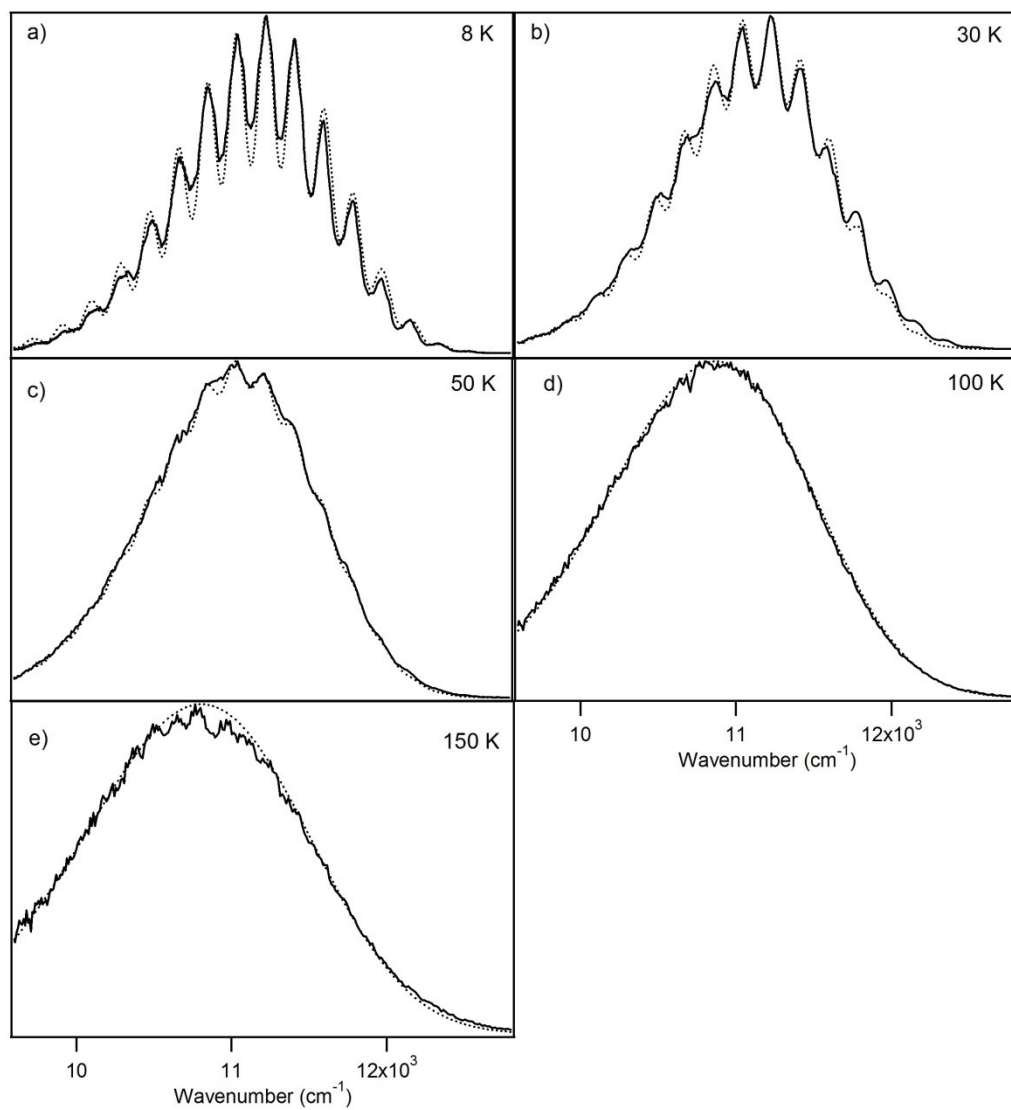


Figure A10.5. Comparison of calculated (dotted line) and experimental (plain line) luminescence spectra for $K_2[PdBr_4]$ at (a) 8 K, (b) 30 K, (c) 50 K, (d) 100 K, and (e) 150 K.

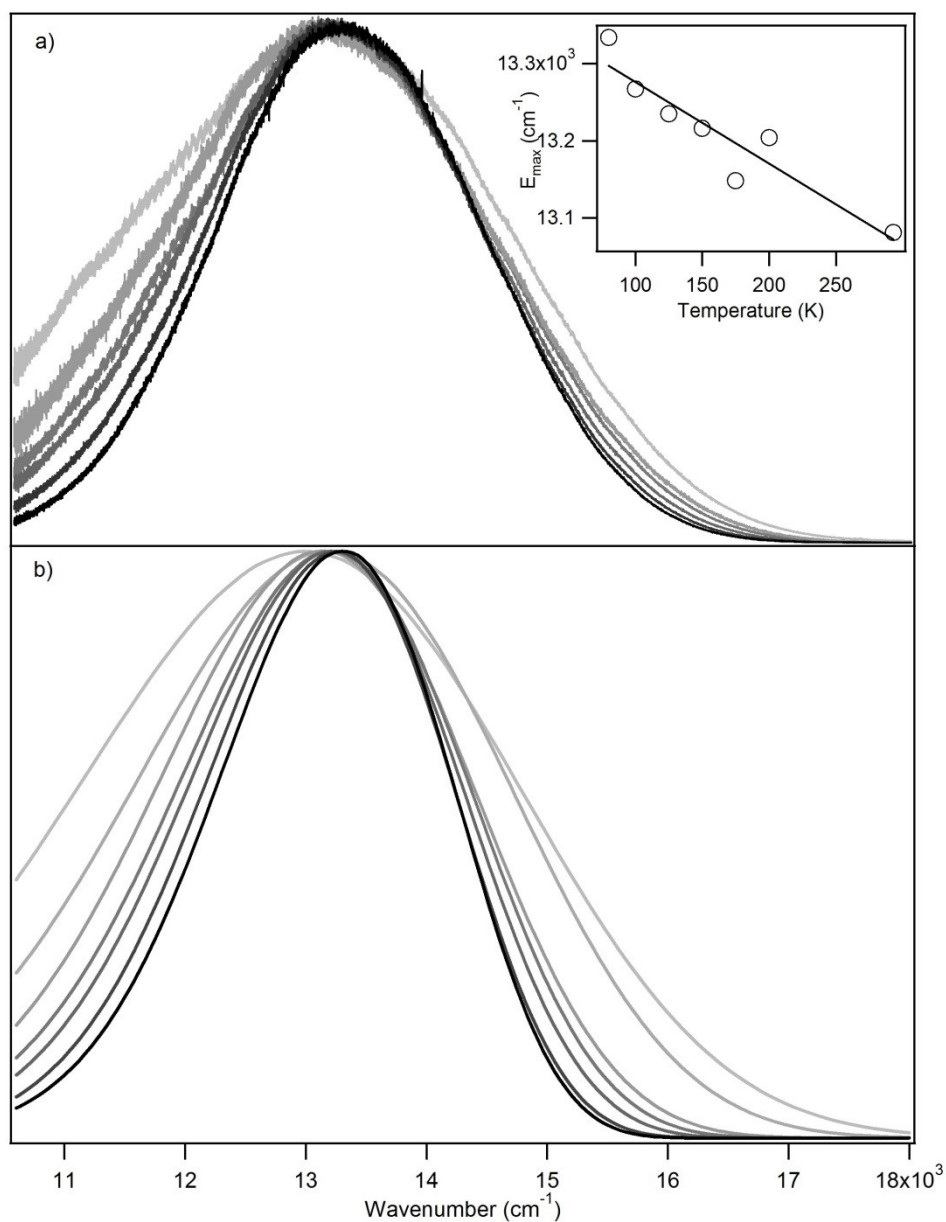


Figure A10.6. (a) Temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ crystals shown at 80, 100, 125, 150, 175, and 200 K (from dark to light). Intensity of each spectrum is presented at the same height, to show more clearly the shift of the maxima. The inset shows evolution of the maxima with temperature. (b) Calculated spectra from temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 293 K (from dark to light).

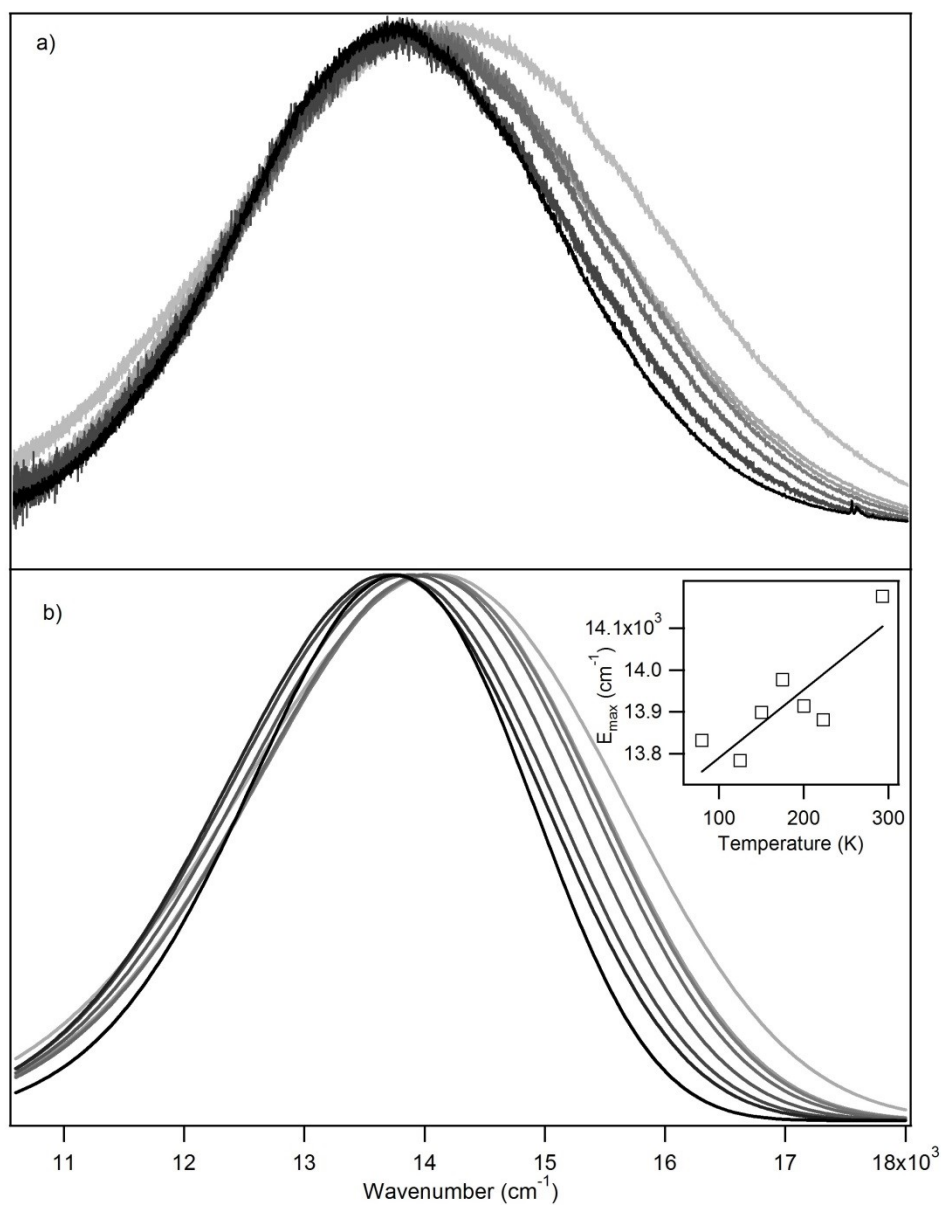


Figure A10.7. (a) Temperature-dependent luminescence spectra of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] crystals shown at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (from dark to light). Intensity of each spectrum is presented at the same height, to show more clearly the shift of the maxima. The inset shows evolution of the maxima with temperature. (b) Calculated spectra from temperature-dependent luminescence spectra of [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] are shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (from dark to light).

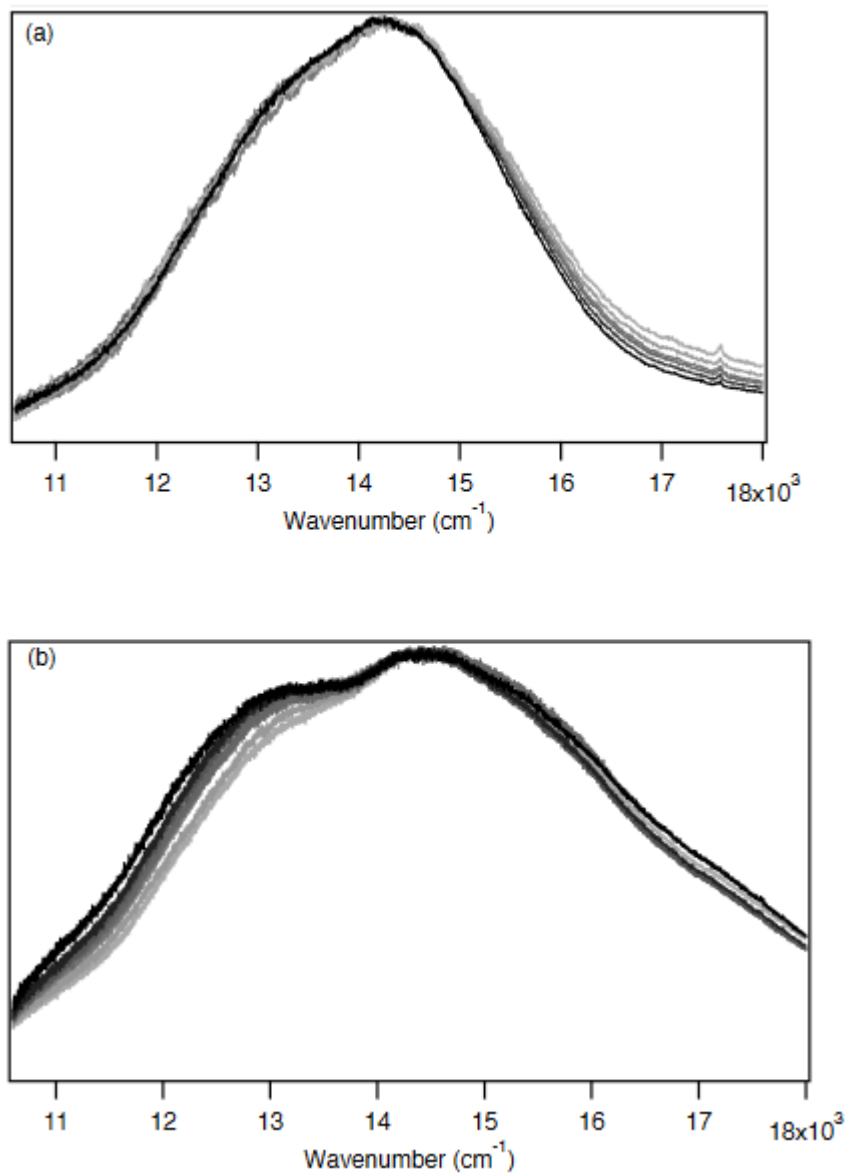


Figure A10.8. Luminescence spectra of PVA films. (a) Spectra of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ in a film, measured at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (dark to light). (b) Spectra of $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ in a film, measured at 100, 125, 150, 175, 200, 223, and 293 K (dark to light).

Tableau XIX. Parameter values used to calculate luminescence spectra.

| Compound | Vibrational frequency (cm ⁻¹) | Γ (cm ⁻¹) | ΔQ (dimensionless) | E_{00} (cm ⁻¹) | Temperature (K) |
|---|---|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------|
| <i>(n</i> -Bu ₄ N) ₂ Pd(SCN) ₄ | 274 | 42 | 3.4 | 13795 | 10 |
| | | 120 | 3.42 | 13795 | 20 |
| | | 120 | 3.42 | 13790 | 30 |
| | | 120 | 3.43 | 13785 | 40 |
| | | 120 | 3.43 | 13780 | 50 |
| | | 120 | 3.75 | 14050 | 70 |
| | | 120 | 4 | 14180 | 100 |
| | | 120 | 4.5 | 14600 | 150 |
| | | 120 | 5.5 | 15820 | 175 |
| <i>(n</i> -Bu ₄ N) ₂ Pt(SCN) ₄ | 303 | 75 | 4.3 | 16845 | 5 |
| | | 140 | 4.3 | 16845 | 25 |
| | | 140 | 4.49 | 17130 | 50 |
| | | 140 | 4.64 | 17400 | 75 |
| | | 140 | 4.65 | 17400 | 100 |
| | | 140 | 4.83 | 17600 | 125 |
| | | 140 | 4.83 | 17580 | 150 |
| [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | 390 | 180 | 3.6 | 15420 | 80 |
| | | 180 | 3.8 | 15630 | 100 |
| | | 180 | 4.2 | 16168 | 125 |
| | | 180 | 4.5 | 16620 | 150 |
| | | 180 | 4.9 | 17215 | 175 |
| | | 180 | 5.9 | 19200 | 200 |
| | | 180 | 6.7 | 20830 | 293 |
| [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | 394 | 180 | 4.3 | 16900 | 80 |
| | | 180 | 4.9 | 17840 | 100 |
| | | 180 | 5 | 18080 | 125 |
| | | 180 | 5.1 | 18380 | 150 |
| | | 180 | 5.2 | 18700 | 175 |
| | | 180 | 5.3 | 18930 | 200 |
| | | 180 | 5.35 | 19030 | 223 |
| | | 180 | 5.9 | 20200 | 293 |
| K ₂ [PdBr ₄] | 187.4 | 42 | 3.7 | 12350 | 8 |
| | | 50 | 3.81 | 12355 | 30 |
| | | 60 | 4.18 | 12525 | 50 |
| | | 100 | 5 | 13000 | 100 |
| | | 100 | 5.5 | 13400 | 150 |

Annexe - Chapitre 3

Tableau XX. Shifts of pressure-dependent d-d luminescence maxima for square-planar platinum(II) complexes. Pressure ranges are given.

| Complex | E_{\max} shift ($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$) | Pressure range (kbar) | References |
|---|--|-----------------------|------------|
| $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ | +24 | 6 - 30 | a |
| $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SeCN})_4]$ | +12 | 2 - 35 | a |
| $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ | +10 | 0 - 57 | b |
| $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ | $+11 \pm 1$ | 2 - 43 | c |
| $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$ | +15 | 4 - 21 | d |
| $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | $+47 \pm 3$ | 5 - 33 | c |
| $[\text{Pt}(\text{SCN})_2\{(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2\}_2]$ | -99 | 0 - 32 | e |

^a Reference 25.

^b Reference 81.

^c This work.

^d Reference 48.

^e Reference 82.

Tableau XXI. Experimental and theoretical results for structure and energy changes for complexes with octahedral geometry.

| Complex | Δ_{oct} (cm ⁻¹ /kbar) | M-L distance (x 10 ⁻⁴ Å/kbar) | Δ_{oct} variation (cm ⁻¹ /Å) |
|------------------------------------|---|--|---|
| NiO | +7.7 (exp.) ^a | -2.8 (exp.) ^a | -3200 ^b |
| [CrCl ₆] ³⁺ | +28 (exp.) ^c | -2.5(theor.) ^c -1.1(theor.) ^c | -4500 ^d |
| [CrCl ₆] ³⁺ | | | -5000 ^e |
| [CrBr ₆] ³⁺ | | | -3333 ^e |
| [CrI ₆] ³⁺ | | | -2778 ^e |
| [CrF ₆] ³⁺ | +15 (exp.) ^f | | -6666 ^e |
| [VCl ₆] ³⁺ | +38 (exp.) ^g +47(theor.) ^h | | -4122 ^h |

^a Reference 67.

^b Reference 63.

^c Reference 225.

^d Reference 69.

^e Reference 68.

^f Reference 226.

^g Reference 74.

^h Reference 70.

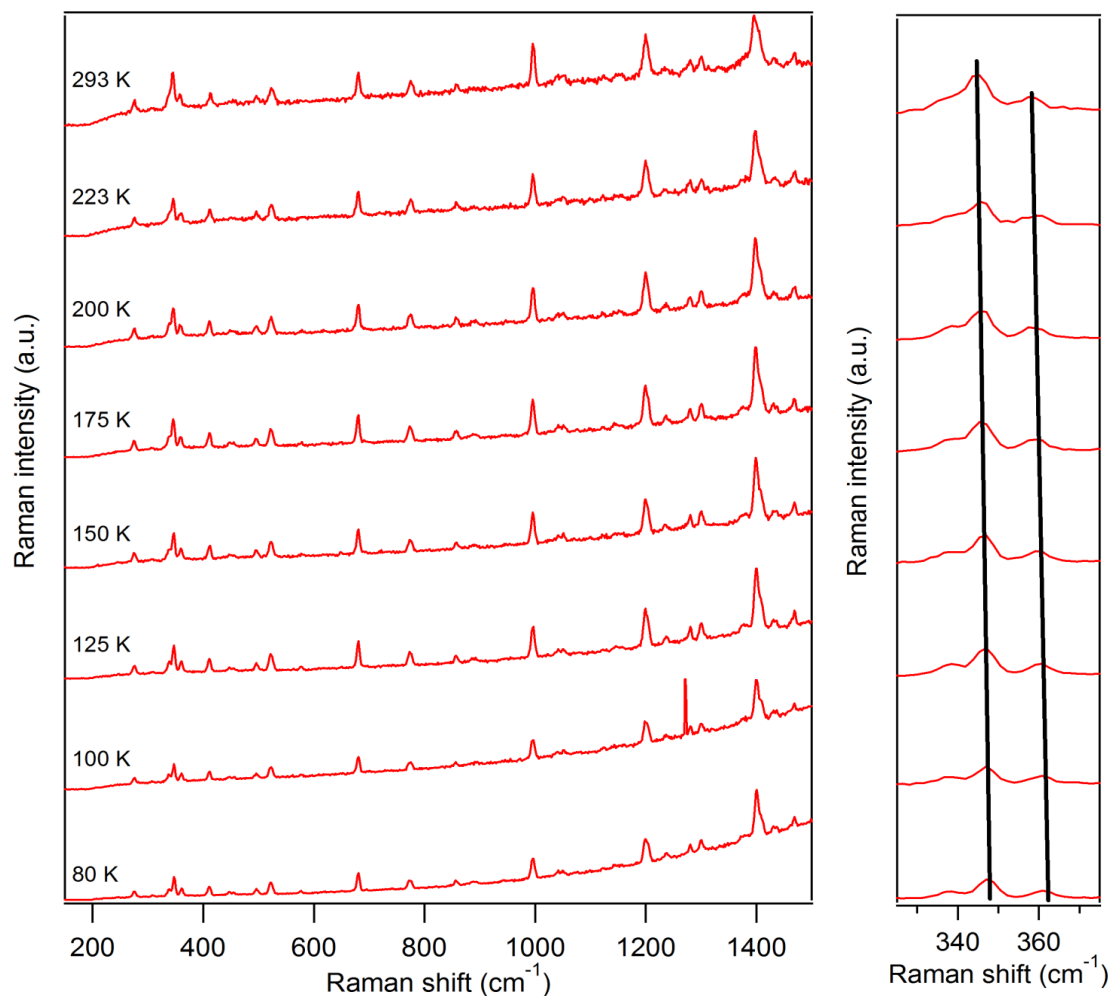


Figure A10.9. Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ from 80 K (bottom) to 293 K (top). The evolution of the frequencies of non-totally symmetric stretching of Pt-S_4 with temperature is represented on the right. Broadening of the band is observed with increase of temperature as well as a shift of $-0.013 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for the 345 cm^{-1} frequency and of $-0.021 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ for the 359 cm^{-1} frequency. Frequencies at 293 K are 276, 345, 357, 412, 523, 680, 775, 858, 995, 1199, 1280, 1300, 1396, 1470, 1569, 1589, and 3055 cm^{-1} .

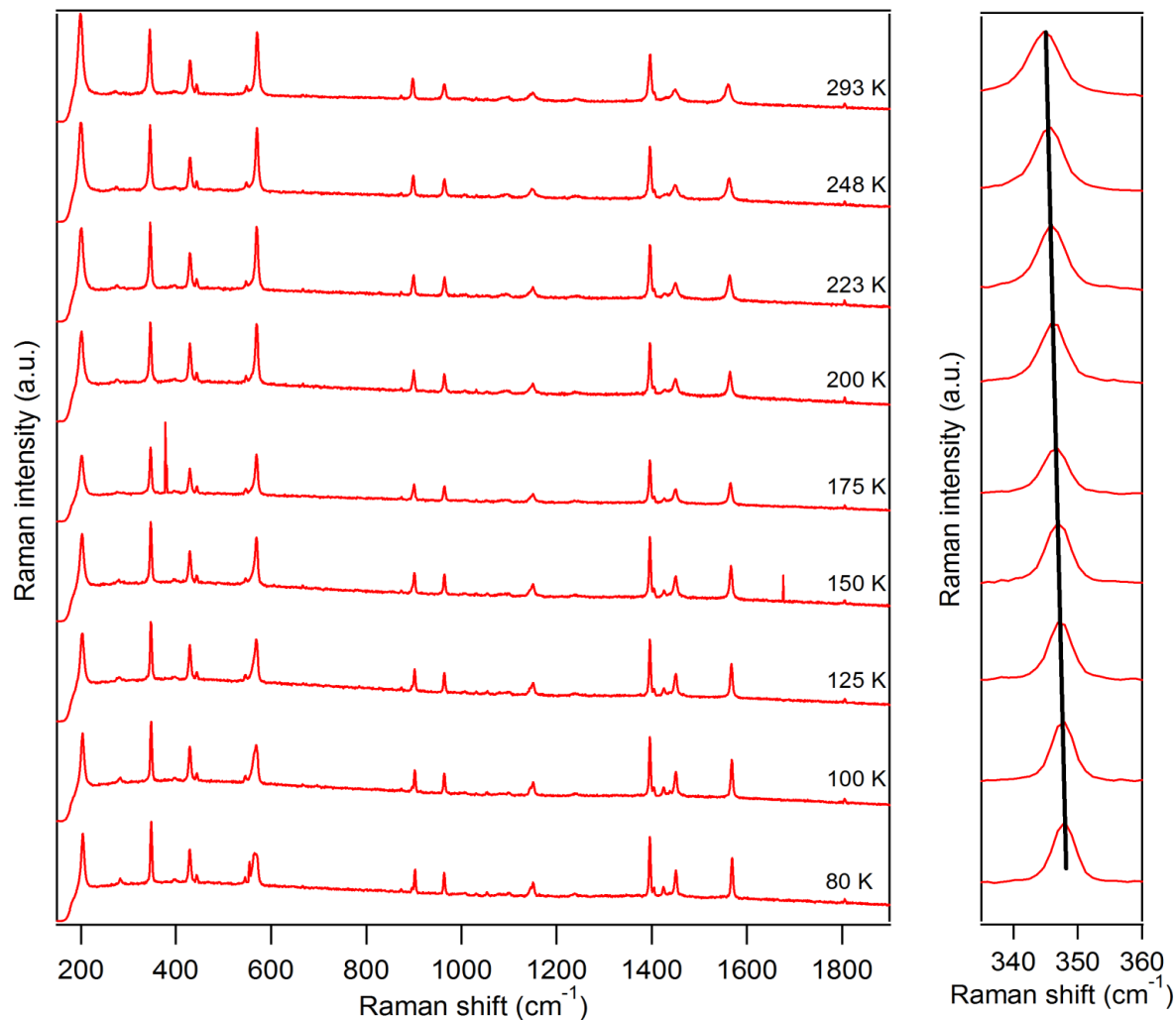


Figure A10.10. Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ from 80 K (bottom) to 293 K (top). The evolution of the frequency of the non-totally symmetric stretching of Pt-S_4 with temperature is represented on the right. Broadening of the band and a shift of $-0.014 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ is observed for the 346 cm^{-1} frequency with increase of temperature. Frequencies at 293 K are 199, 273, 345, 429, 443, 548, 570, 873, 898, 963, 1149, 1397, 1450, 1560, 1806, 2414, and 2780 cm^{-1} .

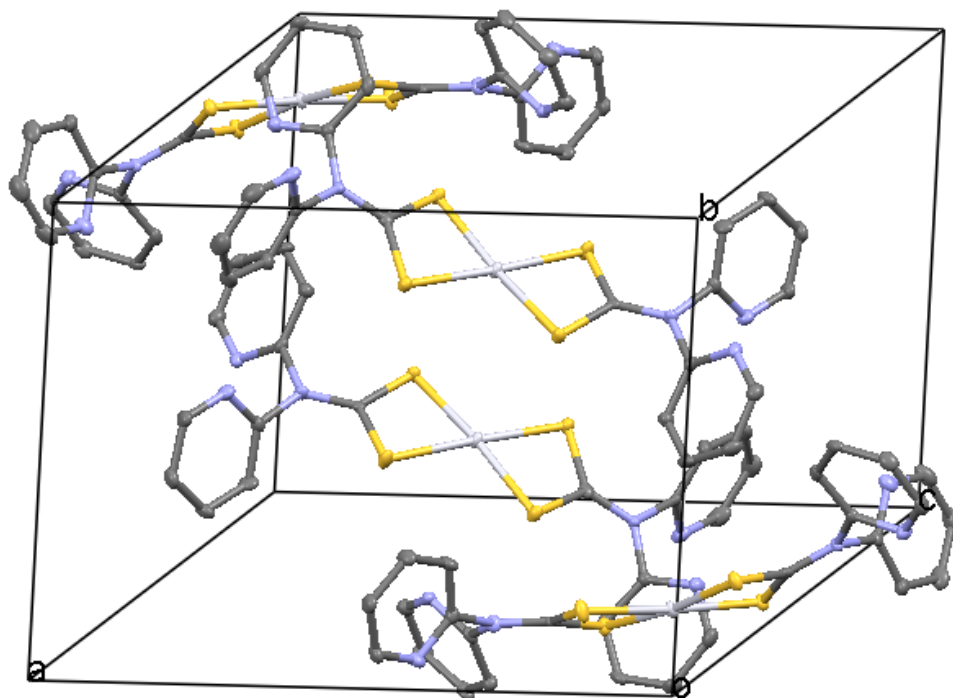


Figure A10.11. Crystal packing of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

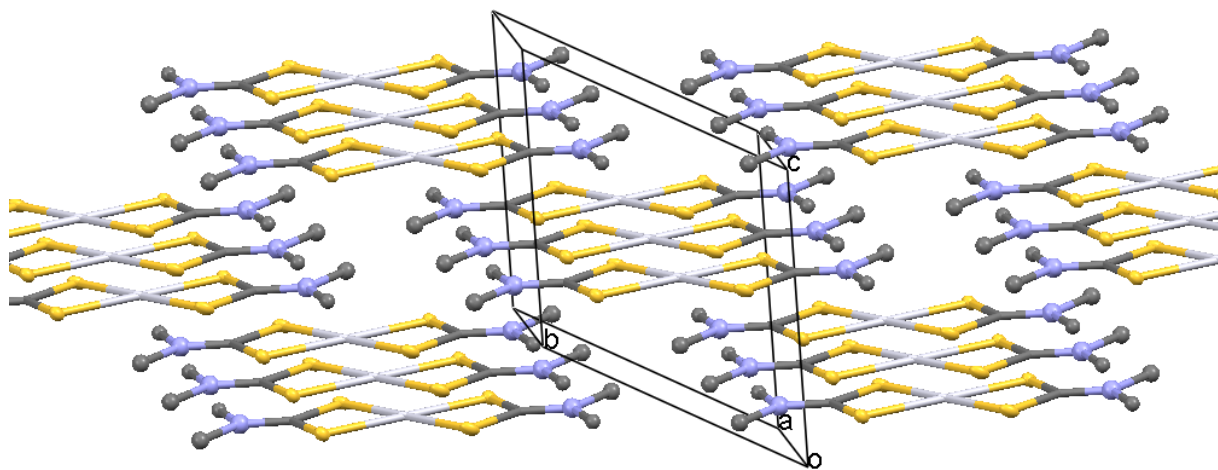


Figure A10.12. Crystal packing of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

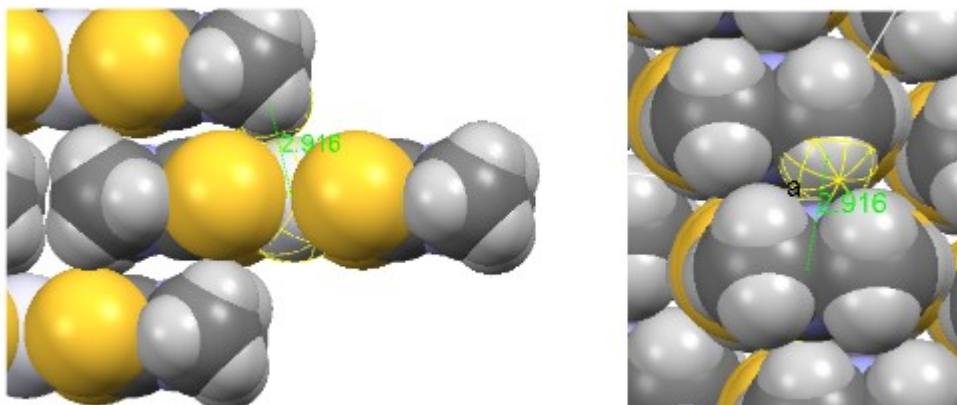


Figure A10.13. Lateral (left) and in-plane (right) view of the intermolecular distance between Pt and H from the methyl substituent (green) in $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.

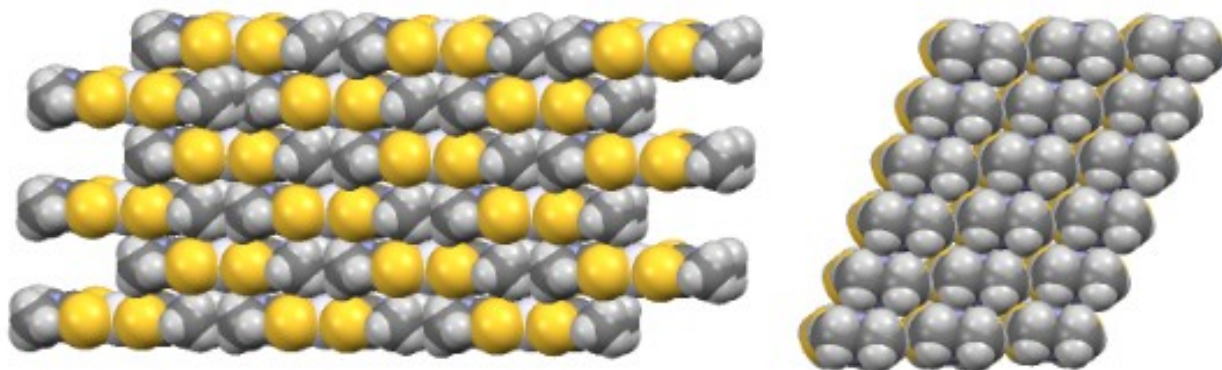


Figure A10.14. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ in spacefill view.

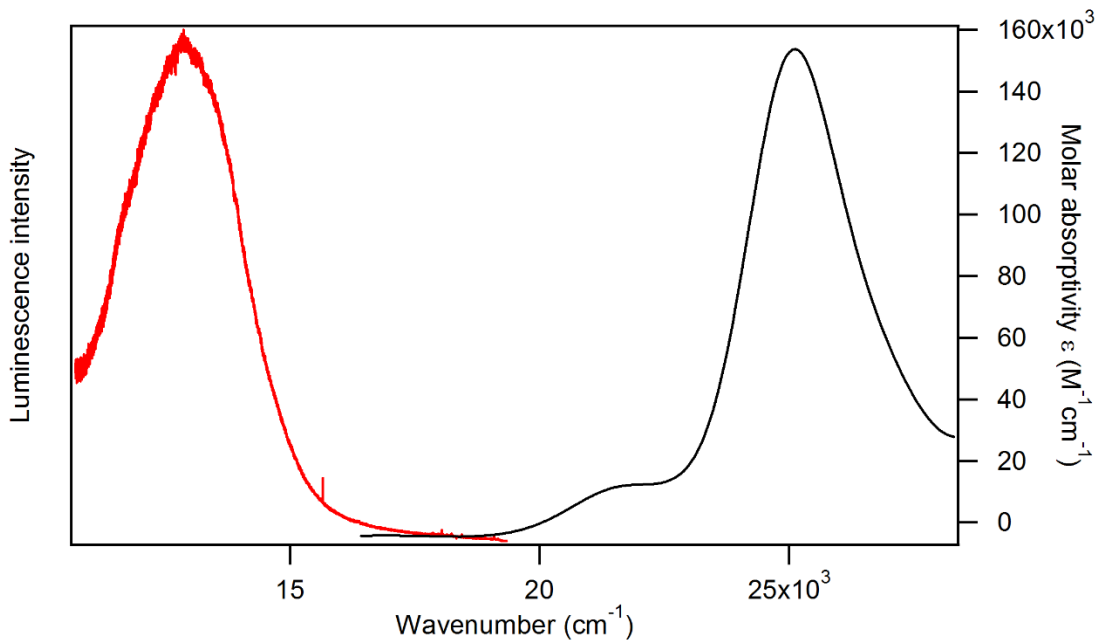


Figure A10.15. Superposition of absorption (293 K, 5.96×10^{-6} M in chloroform) and luminescence spectra (223 K, crystal) of $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$.

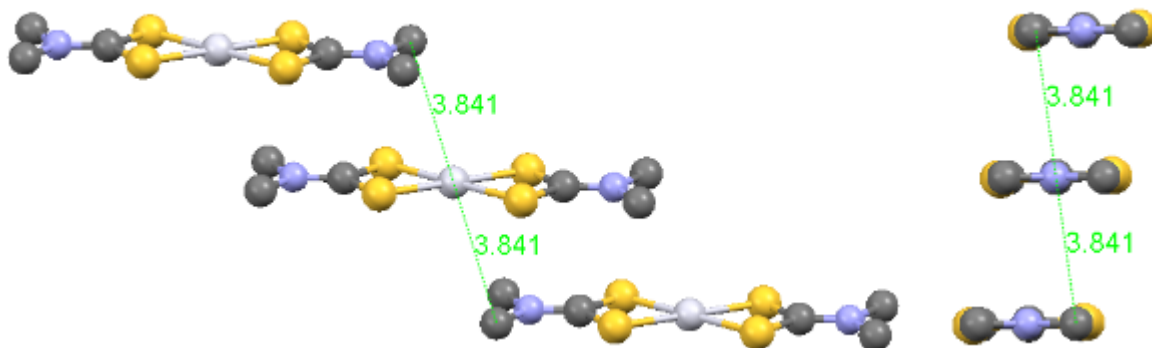


Figure A10.16. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. Intermolecular distance between Pt and C from the ethyl substituent is represented by green dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

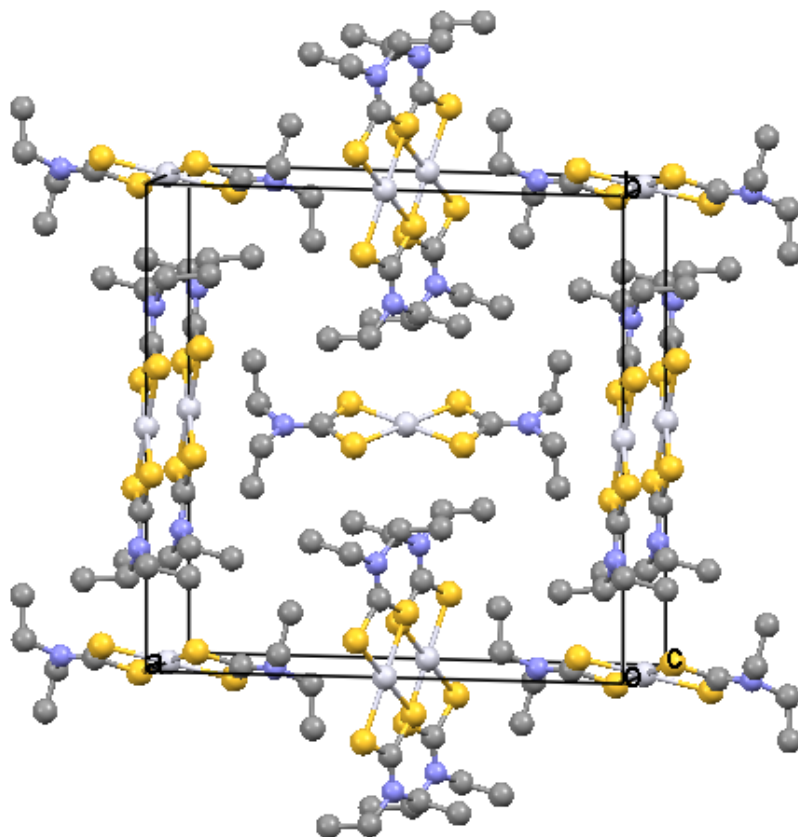


Figure A10.17. Crystal packing of $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$.¹²⁹ Hydrogen atoms are omitted for clarity.

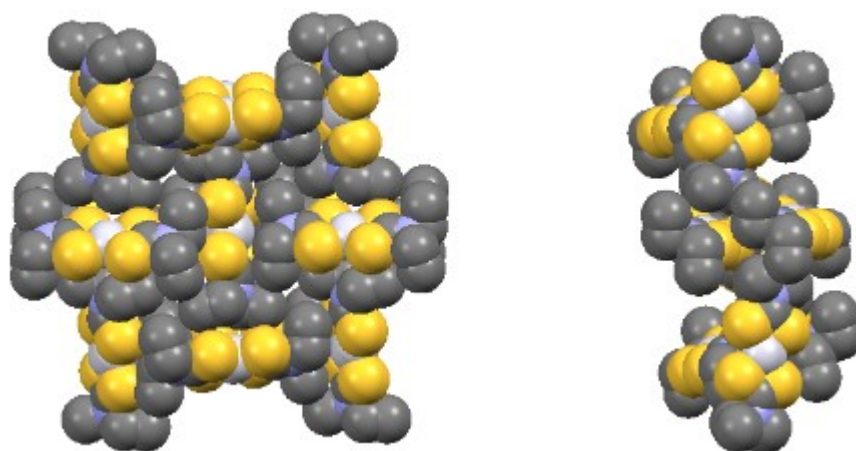


Figure A10.18. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$ in spacefill view. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

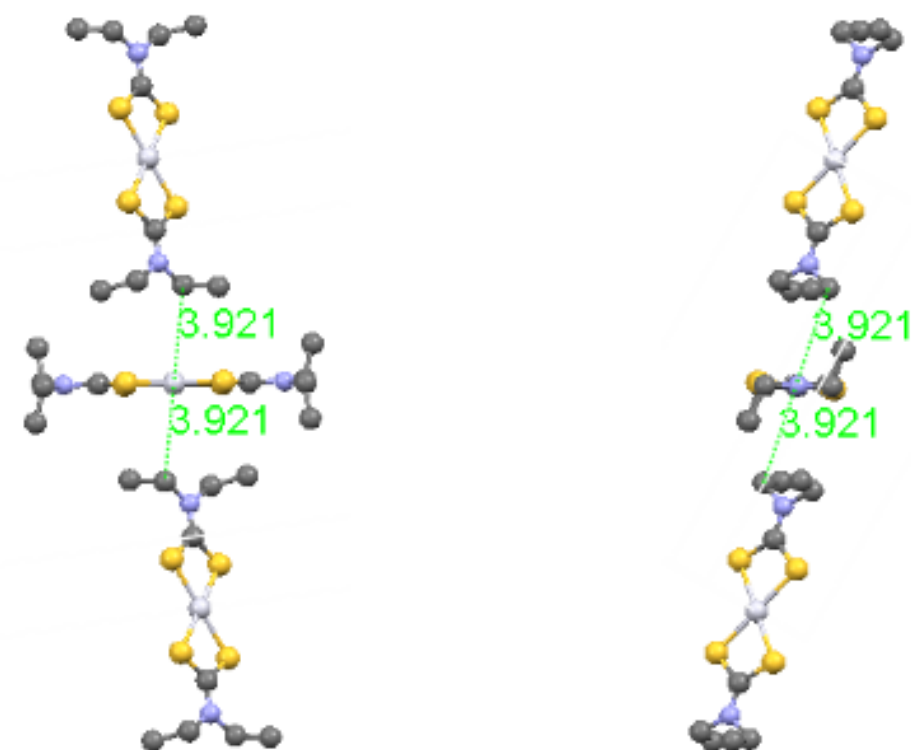


Figure A10.19. Lateral (left) and in-plane (right) view of crystal packing of [Pt(EDTC)₂].¹²⁹ Intermolecular distance between Pt and C from the ethyl substituent is represented by green dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Annexe - Chapitre 4

Tableau XXII. Calculated optimized structure of [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] in the gas-phase, singlet ground state.

| Atoms | X | Y | Z |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| Pd | 0.00000900 | -0.00003100 | 0.00020900 |
| O | 0.35579100 | 2.00404200 | 0.00029900 |
| O | -0.35582000 | -2.00408700 | 0.00009300 |
| N | 2.03488100 | -0.45377400 | 0.00007300 |
| N | -2.03485300 | 0.45379500 | 0.00029400 |
| C | 1.56138600 | 2.58691800 | -0.00030700 |
| C | -1.56143900 | -2.58692400 | -0.00024300 |
| C | 2.38069900 | -1.78465400 | 0.00063600 |
| C | 3.03926000 | 0.51386100 | -0.00049700 |
| C | -2.38066900 | 1.78468800 | 0.00075700 |
| C | -3.03925700 | -0.51382100 | -0.00032100 |
| C | 2.78656600 | 1.93008700 | -0.00092700 |
| C | 1.48565300 | 4.10468800 | -0.00011600 |
| C | -2.78658300 | -1.93005000 | -0.00040300 |
| C | -1.48573000 | -4.10468600 | -0.00027400 |
| H | 1.53293900 | -2.47331900 | 0.00104900 |
| C | 3.70523500 | -2.23498800 | 0.00060400 |
| C | 4.41025800 | 0.08062700 | -0.00059100 |
| H | -1.53289900 | 2.47332600 | 0.00122800 |
| C | -3.70520500 | 2.23502200 | 0.00054800 |
| C | -4.41024300 | -0.08057400 | -0.00074000 |
| H | 3.67943500 | 2.56182200 | -0.00151900 |
| H | 0.93507300 | 4.45622800 | 0.89181300 |
| H | 0.93294500 | 4.45646000 | -0.89058600 |
| H | 2.48909800 | 4.55956500 | -0.00123000 |
| H | -3.67946400 | -2.56176700 | -0.00063900 |
| H | -0.93301500 | -4.45621600 | -0.89087100 |
| H | -0.93516400 | -4.45648200 | 0.89152500 |
| H | -2.48917900 | -4.55955400 | -0.00152600 |
| H | 3.90827800 | -3.30904100 | 0.00102600 |
| C | 4.74951200 | -1.27288000 | -0.00005600 |
| H | 5.18611700 | 0.85251600 | -0.00100200 |
| H | -3.90823100 | 3.30907800 | 0.00100800 |
| C | -4.74948500 | 1.27292300 | -0.00031200 |
| H | -5.18610400 | -0.85246000 | -0.00138500 |
| H | 5.79979900 | -1.58323200 | -0.00011300 |
| H | -5.79976800 | 1.58329200 | -0.00065800 |

Tableau XXIII. Calculated optimized structure of [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂] in acetone, singlet ground state.

| Atoms | X | Y | Z |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| Pd | -0.00000300 | -0.00000200 | -0.00018800 |
| O | 0.35767700 | 2.00373200 | -0.10305600 |
| O | -0.35764500 | -2.00373700 | 0.10263600 |
| N | 2.03626400 | -0.45626800 | -0.00964700 |
| N | -2.03627000 | 0.45627400 | 0.00942100 |
| C | 1.56456700 | 2.59020100 | -0.02285900 |
| C | -1.56455700 | -2.59020500 | 0.02268600 |
| C | 2.38534900 | -1.78774700 | -0.05611800 |
| C | 3.04030700 | 0.51185800 | 0.02915000 |
| C | -2.38533300 | 1.78777300 | 0.05553000 |
| C | -3.04032800 | -0.51186200 | -0.02861200 |
| C | 2.78607000 | 1.93014600 | 0.04795900 |
| C | 1.48982500 | 4.10711600 | -0.02154400 |
| C | -2.78609200 | -1.93014900 | -0.04753800 |
| C | -1.48979500 | -4.10711700 | 0.02110600 |
| H | 1.54188500 | -2.48083500 | -0.08227500 |
| C | 3.71087700 | -2.23542300 | -0.05392000 |
| C | 4.41208400 | 0.08129200 | 0.04395100 |
| H | -1.54185200 | 2.48086700 | 0.08105400 |
| C | -3.71086200 | 2.23544500 | 0.05387400 |
| C | -4.41211800 | -0.08131100 | -0.04264800 |
| H | 3.67812500 | 2.56035200 | 0.10340100 |
| H | 0.89064600 | 4.45875300 | 0.83854600 |
| H | 0.98883100 | 4.46581100 | -0.93928000 |
| H | 2.49243900 | 4.55921200 | 0.03575800 |
| H | -3.67816800 | -2.56035400 | -0.10267000 |
| H | -0.88986400 | -4.45854600 | -0.83853200 |
| H | -0.98960100 | -4.46602600 | 0.93920600 |
| H | -2.49235700 | -4.55921000 | -0.03713900 |
| H | 3.91692300 | -3.30792100 | -0.09247800 |
| C | 4.75365300 | -1.27215800 | 0.00314000 |
| H | 5.18748800 | 0.85223100 | 0.08225000 |
| H | -3.91688800 | 3.30796100 | 0.09204000 |
| C | -4.75366900 | 1.27215100 | -0.00211200 |
| H | -5.18754200 | -0.85226800 | -0.08017800 |
| H | 5.80362400 | -1.58111800 | 0.01220500 |
| H | -5.80364900 | 1.58110000 | -0.01057800 |

Tableau XXIV. Calculated optimized structure of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O₂}] in the gas-phase, singlet ground state.

| Atoms | X | Y | Z |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| Pd | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| F | 3.35113300 | -1.87800100 | 2.57586500 |
| F | 3.85233000 | -3.59019700 | 1.14050000 |
| F | 4.52837500 | -0.07855100 | 0.48542100 |
| F | 5.27911300 | -2.00591700 | -0.48840400 |
| O | 1.67999000 | -0.77579600 | 0.82617800 |
| N | -0.04107800 | -1.44178100 | -1.51019800 |
| C | -1.03970200 | -1.33380800 | -2.44847600 |
| H | -1.71281700 | -0.48508900 | -2.31711500 |
| C | -1.19806500 | -2.24297100 | -3.50256900 |
| H | -2.01502600 | -2.09698400 | -4.21344000 |
| C | -0.29304100 | -3.32665100 | -3.61266400 |
| H | -0.38791400 | -4.05920700 | -4.42030200 |
| C | 0.73006300 | -3.44049000 | -2.66637000 |
| H | 1.45269900 | -4.26022300 | -2.71764000 |
| C | 0.86952900 | -2.49106700 | -1.60425300 |
| C | 1.97049700 | -2.67681300 | -0.68720200 |
| H | 2.60615800 | -3.54509800 | -0.87485200 |
| C | 2.29731400 | -1.87005000 | 0.38223000 |
| C | 3.55211200 | -2.19675200 | 1.19768500 |
| C | 4.84823100 | -1.43502300 | 0.73560000 |
| C | 6.07027600 | -1.44111900 | 1.72248300 |
| F | 6.35046700 | -2.73291500 | 2.18442400 |
| F | 7.21237100 | -0.95750700 | 1.06661200 |
| F | 5.83288300 | -0.61556900 | 2.82819800 |
| F | -3.35113300 | 1.87800100 | -2.57586500 |
| F | -3.85233000 | 3.59019700 | -1.14050000 |
| F | -4.52837500 | 0.07855100 | -0.48542100 |
| F | -5.27911300 | 2.00591700 | 0.48840400 |
| O | -1.67999000 | 0.77579600 | -0.82617800 |
| N | 0.04107800 | 1.44178100 | 1.51019800 |
| C | 1.03970200 | 1.33380800 | 2.44847600 |
| H | 1.71281700 | 0.48508900 | 2.31711500 |
| C | 1.19806500 | 2.24297100 | 3.50256900 |
| H | 2.01502600 | 2.09698400 | 4.21344000 |
| C | 0.29304100 | 3.32665100 | 3.61266400 |
| H | 0.38791400 | 4.05920700 | 4.42030200 |
| C | -0.73006300 | 3.44049000 | 2.66637000 |

| | | | |
|---|-------------|------------|-------------|
| H | -1.45269900 | 4.26022300 | 2.71764000 |
| C | -0.86952900 | 2.49106700 | 1.60425300 |
| C | -1.97049700 | 2.67681300 | 0.68720200 |
| H | -2.60615800 | 3.54509800 | 0.87485200 |
| C | -2.29731400 | 1.87005000 | -0.38223000 |
| C | -3.55211200 | 2.19675200 | -1.19768500 |
| C | -4.84823100 | 1.43502300 | -0.73560000 |
| C | -6.07027600 | 1.44111900 | -1.72248300 |
| F | -6.35046700 | 2.73291500 | -2.18442400 |
| F | -7.21237100 | 0.95750700 | -1.06661200 |
| F | -5.83288300 | 0.61556900 | -2.82819800 |

Tableau XXV. Calculated optimized structure of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ in acetone, singlet ground state.

| Atoms | X | Y | Z |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| Pd | 0.00000000 | 0.00000000 | 0.00000000 |
| F | 3.33124300 | -1.99047800 | 2.56472200 |
| F | 3.89668700 | -3.60257000 | 1.04259600 |
| F | 4.47049300 | -0.04343800 | 0.56505000 |
| F | 5.29832600 | -1.90076100 | -0.47463200 |
| O | 1.65717900 | -0.81687400 | 0.84530400 |
| N | -0.07173900 | -1.45544100 | -1.50211100 |
| C | -1.09895700 | -1.36682100 | -2.41210200 |
| H | -1.78239600 | -0.52953100 | -2.26527600 |
| C | -1.26914000 | -2.27673300 | -3.46450200 |
| H | -2.10769700 | -2.14648200 | -4.15253900 |
| C | -0.34540400 | -3.34070700 | -3.60574300 |
| H | -0.44615200 | -4.07021600 | -4.41446300 |
| C | 0.70376700 | -3.43920300 | -2.68506300 |
| H | 1.43781100 | -4.24636800 | -2.75916500 |
| C | 0.84906800 | -2.49296600 | -1.62205300 |
| C | 1.96831100 | -2.67514300 | -0.72307500 |
| H | 2.61454500 | -3.52835000 | -0.94146900 |
| C | 2.28747500 | -1.89289800 | 0.36531600 |
| C | 3.54644500 | -2.22383400 | 1.16709100 |
| C | 4.82512900 | -1.40016400 | 0.76423200 |
| C | 6.02732700 | -1.41119300 | 1.77667800 |
| F | 6.31948100 | -2.70994300 | 2.21374500 |
| F | 7.17619000 | -0.89347500 | 1.16003300 |
| F | 5.75190200 | -0.61912500 | 2.89781500 |

| | | | |
|---|-------------|------------|-------------|
| F | -3.33124300 | 1.99047800 | -2.56472200 |
| F | -3.89668700 | 3.60257000 | -1.04259600 |
| F | -4.47049300 | 0.04343800 | -0.56505000 |
| F | -5.29832600 | 1.90076100 | 0.47463200 |
| O | -1.65717900 | 0.81687400 | -0.84530400 |
| N | 0.07173900 | 1.45544100 | 1.50211100 |
| C | 1.09895700 | 1.36682100 | 2.41210200 |
| H | 1.78239600 | 0.52953100 | 2.26527600 |
| C | 1.26914000 | 2.27673300 | 3.46450200 |
| H | 2.10769700 | 2.14648200 | 4.15253900 |
| C | 0.34540400 | 3.34070700 | 3.60574300 |
| H | 0.44615200 | 4.07021600 | 4.41446300 |
| C | -0.70376700 | 3.43920300 | 2.68506300 |
| H | -1.43781100 | 4.24636800 | 2.75916500 |
| C | -0.84906800 | 2.49296600 | 1.62205300 |
| C | -1.96831100 | 2.67514300 | 0.72307500 |
| H | -2.61454500 | 3.52835000 | 0.94146900 |
| C | -2.28747500 | 1.89289800 | -0.36531600 |
| C | -3.54644500 | 2.22383400 | -1.16709100 |
| C | -4.82512900 | 1.40016400 | -0.76423200 |
| C | -6.02732700 | 1.41119300 | -1.77667800 |
| F | -6.31948100 | 2.70994300 | -2.21374500 |
| F | -7.17619000 | 0.89347500 | -1.16003300 |
| F | -5.75190200 | 0.61912500 | -2.89781500 |

Tableau XXVI. DFT calculated Pd-L distances for the two $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{R})\text{O}\}_2]$ compounds ($\text{R} = \text{CH}_3$ and $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$).

| R = | Pd-L | Distances (Å) | | |
|-------------------------------|------|---------------|----------------|----------------------|
| | | XRD | PBEPBE/Lanl2dz | PBEPBE/Lanl2dz (PCM) |
| CH ₃ | Pd-N | 2.055 | 2.085 | 2.087 |
| | Pd-O | 1.984 | 2.035 | 2.038 |
| C ₃ F ₇ | Pd-N | 2.027 | 2.088 | 2.093 |
| | Pd-O | 1.981 | 2.027 | 2.032 |

Tableau XXVII. Experimental and calculated Raman shifts for [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂].

| Experimental Raman shift (cm ⁻¹) at 293 K | Variation (cm ⁻¹ /K) | Calculated Raman shift (cm ⁻¹) | Assignment |
|---|---------------------------------|--|--|
| 200 | -0.017 | 203 | γPd-N + γPd-O + γC-H (enol) |
| 262 | -0.027 | 254 | γPd-N + γC-H (pyridine) + γC-H (enol) |
| 288* | -0.007 | 295 | γC-H (enol) + γC-H (pyridine) |
| 305 | -0.005 | 333 | C-F scissor mode |
| 319 | +0.014 | 349 | δC-C(-N)-C + δC-F |
| 377 | -0.003 | 485 | νPd-O + δC-F + γC-H (pyridine) |
| 545 | -0.006 | 532 | νPd-O + νC-F + δC-F |
| 588 | -0.012 | 579 | γC-H (enol) + γC-H (pyridine) + δC-F |
| 633 | +0.019 | 652 | νPd-O + νC-F + γenol + νPd-N |
| 654 | -0.007 | 657 | γenol + νC-C (C ₃ F ₇) + νC-F |
| 749 | +0.002 | 776 | γC-H (pyridine) + γC-H (enol) |
| 815 | -0.005 | 826 | γC-H (enol) + γC-H (pyridine) |
| 879 | -0.016 | 855 | τC-C (pyridine) + τC-C (enol) + γC-H(enol) + γC-H (pyridine) |
| 1024 | -0.016 | 999 | νC-F + γC-H (pyridine) + τC-C (pyridine) |
| 1271 | -0.019 | 1303 | δC-H (pyridine) + νC-N |
| 1313 | -0.004 | 1342 | νC=N + δC-H (enol) + δC-H (pyridine) |
| 1485 | -0.005 | 1440 | δC-H (enol) + δC-H (pyridine) + νC=O |
| 1542 | 0 | 1545 | νC-C (pyridine) + δC-H (pyridine) + δC-C (pyridine) + νC-N + νC-C (enol) |
| 1604 | +0.006 | 1603 | νC-C (pyridine) + δC-H + δC-C |
| 1621 | -0.016 | 1629 | νC=C (enol) |
| 3080 | -0.024 | 3188, 3178, 3169, 3164, 3148 | νC-H (pyridine or enol) |
| 3107 | -0.014 | 3188, 3178, 3169, 3164, 3148 | νC-H (pyridine or enol) |

*at 200 K, ν indicates stretch; δ, in-plane bend; γ, out-of-plane bend and τ, torsion

Tableau XXVIII. Experimental and calculated Raman shifts for [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂].

| Experimental Raman shift (cm ⁻¹) at 293 K | Variation (cm ⁻¹ /K) | Variation (cm ⁻¹ /kbar) | Calculated Raman shift (cm ⁻¹) | Assignment |
|---|---------------------------------|------------------------------------|--|--|
| 211 | -0.006 | | 244 | ν Pd-O + δ C-C (CH ₃) |
| 274 | -0.015 | | 264 | γ C-H (enol) + γ C-C (enol) + γ C-H (pyridine) + γ C-C (pyridine) + γ Pd-N |
| 413 | +0.004 | | 384 | ν Pd-O + ν C-C (CH ₃) + δ C-H (enol) + δ C-H (pyridine) |
| 611 | +0.004 | | 648 | τ C-C (pyridine) + ν Pd-N + δ C-H (pyridine) |
| 656 | +0.004 | | 672 | τ C-C (pyridine) + ν Pd-O + ν C-C(CH ₃) |
| 778 | -0.004 | | 804 | γ C-H (enol) + γ C-H (pyridine) |
| 867 | -0.004 | | 853 | ν C-N + τ C-C (pyridine) + δ C-H (pyridine) + δ C-H (enol) + δ C-H(CH ₃) |
| 956 | -0.004 | | 943 | ν C-C(CH ₃) + ν C-O |
| 1017 | -0.007 | +0.431 | 1055 | δ C-H (pyridine) |
| 1283 | -0.018 | | 1305 | δ C-H (pyridine) + δ C-H (enol) + ν C-N |
| 1401 | -0.002 | | 1428 | C-H scissor mode (CH ₃) + δ C-H (enol) + δ C-H (pyridine) + ν C-O |
| 1513 | -0.014 | +0.376 | 1535 | ν C=C (pyridine) + ν C-N (pyridine) + δ C-H (pyridine) + ν C=C (enol) + δ C-H (enol) + C-H scissor mode (CH ₃) |
| 1586 | -0.013 | +0.325 | 1602 | ν C=C (enol) + ν C=C (pyridine) + δ C-H (pyridine) + δ C-H (enol) + δ C-C (pyridine) |
| 1609 | -0.008 | | 1612 | ν C=C (enol) + ν C=C (pyridine) + δ C-H (pyridine) + δ C-H (enol) + δ C-C (pyridine) |
| 2911 | 0 | +0.595 | 2986 | ν C-H (CH ₃) |
| 3076 | 0 | +0.844 | 3138 | ν C-H (pyridine) or ν C-H (enol) |

ν indicates stretch; δ , in-plane bend; γ , out-of-plane bend and τ , torsion

Tableau XXIX. Intermolecular distances closest to the palladium center and R groups in the crystal structure. Distances calculated from published structures at room temperature.¹⁵¹

| CH₃ | | C₃F₇ | |
|---|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Intermolecular distance of closest atoms from palladium | | | |
| Bond | Distance (Å) | Bond | Distance (Å) |
| Pd-C3 | 5.21 | Pd-C3 | 4.34 |
| Pd-H3 | 5.57 | Pd-H3 | 4.59 |
| Pd-C4 | 4.19 | Pd-C4 | 3.54 |
| Pd-H4 | 3.85 | Pd-H4 | 3.37 |
| Pd-C5 | 4.09 | Pd-C5 | 3.76 |
| Pd-C6 | 3.59 | Pd-C6 | 3.76 |
| Pd-H6 | 3.12 | Pd-H6 | 3.25 |
| Pd-C7 | 4.26 | Pd-C7 | 4.75 |
| Pd-C8 | 4.50 | Pd-C8 | 5.36 |
| Pd-H8 | 3.83 | Pd-F8 | 4.70 |
| Intermolecular distance of closest atoms from R groups (CH₃ and C₃F₇) | | | |
| C1-H8 (of CH ₃) | 2.80 | C1-F8 (of CF ₂) | 3.37 |
| C2-H8 (of CH ₃) | 3.15 | C2-F8 (of CF ₂) | 3.52 |
| C3-H8 (of CH ₃) | 3.57 | C3-F8 (of CF ₂) | 3.57 |
| C1-C8 (of CH ₃) | 3.67 | C1-C8 (of CF ₂) | 4.00 |
| C2-C8 (of CH ₃) | 3.89 | C2-C8 (of CF ₂) | 3.89 |
| C3-C8 (of CH ₃) | 4.06 | C3-C8 (of CF ₂) | 4.13 |
| C4-C8 (of CH ₃) | 4.04 | C4-C8 (of CF ₂) | 4.50 |
| C5-C8 (of CH ₃) | 3.88 | C5-C8 (of CF ₂) | 4.63 |
| N-C8 (of CH ₃) | 3.67 | N-C8 (of CF ₂) | 4.37 |

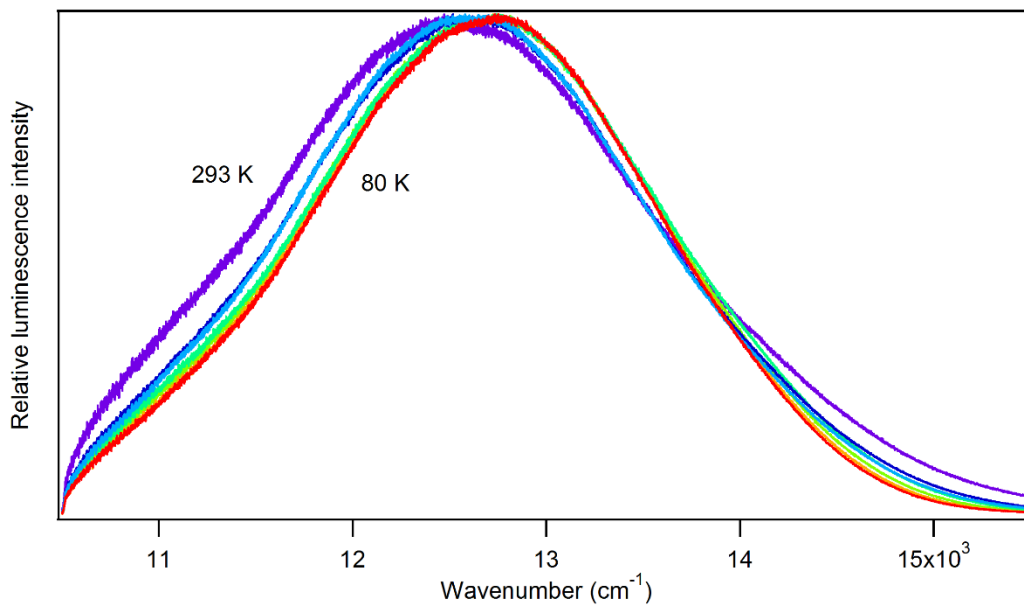


Figure A10.20. Temperature-dependent luminescence spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ shown at 80, 100, 125, 175, 180, 200, and 293 K (red to blue). Band maxima are set to identical height to illustrate the shift with temperature.

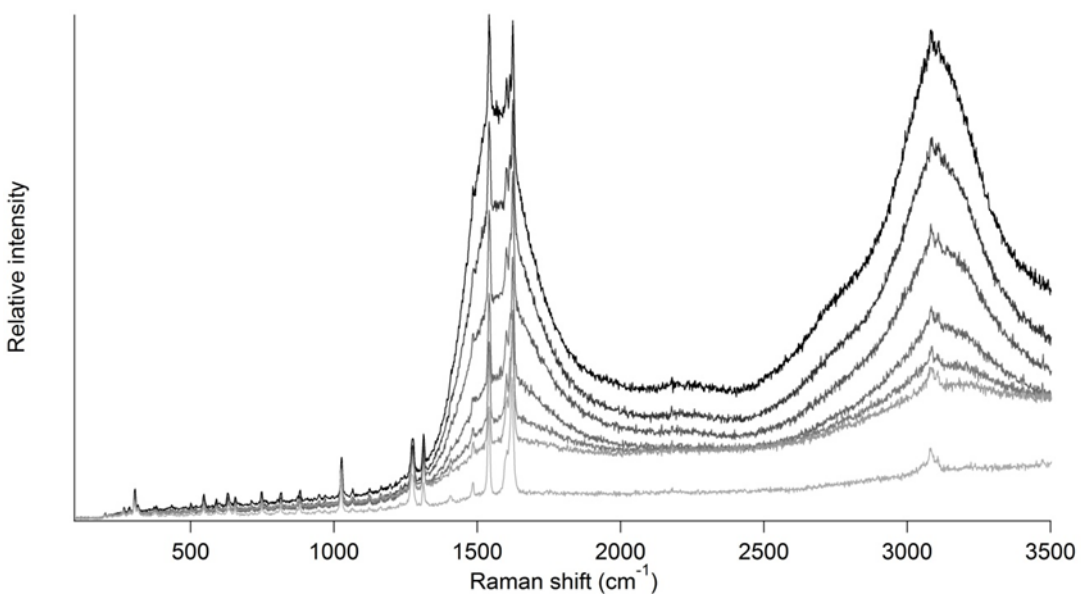


Figure A10.21. Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 293 K (dark to light).

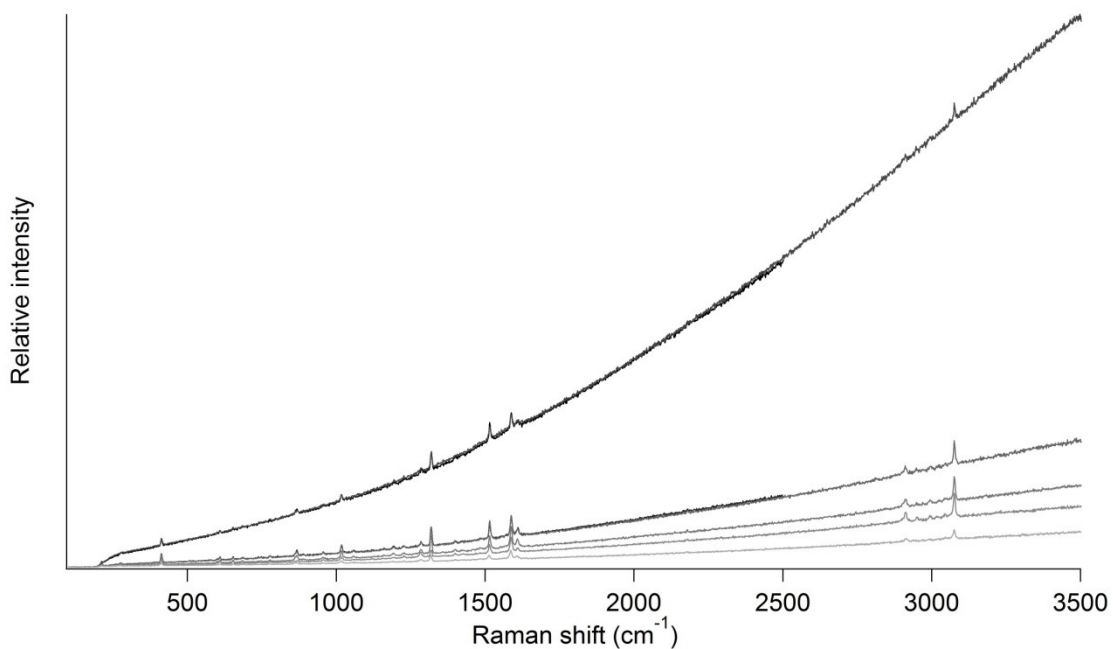


Figure A10.22. Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ shown at 80, 100, 125, 150, 175, 200, and 293 K (dark to light).

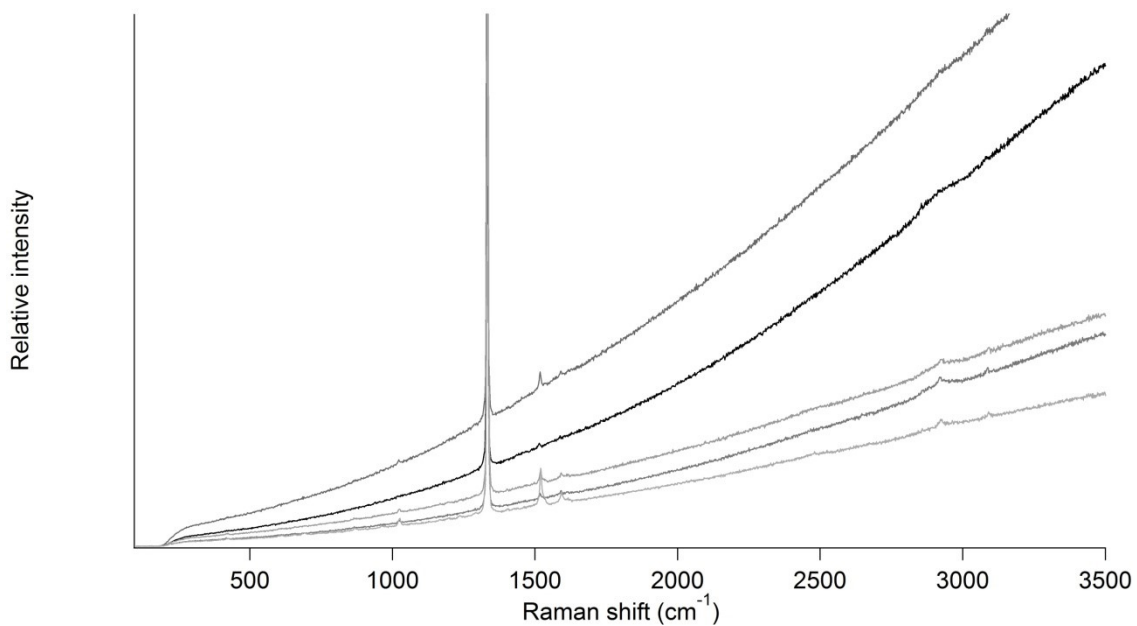


Figure A10.23. Pressure-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ shown at 6, 13, 15, 19, and 20 kbar (dark to light).

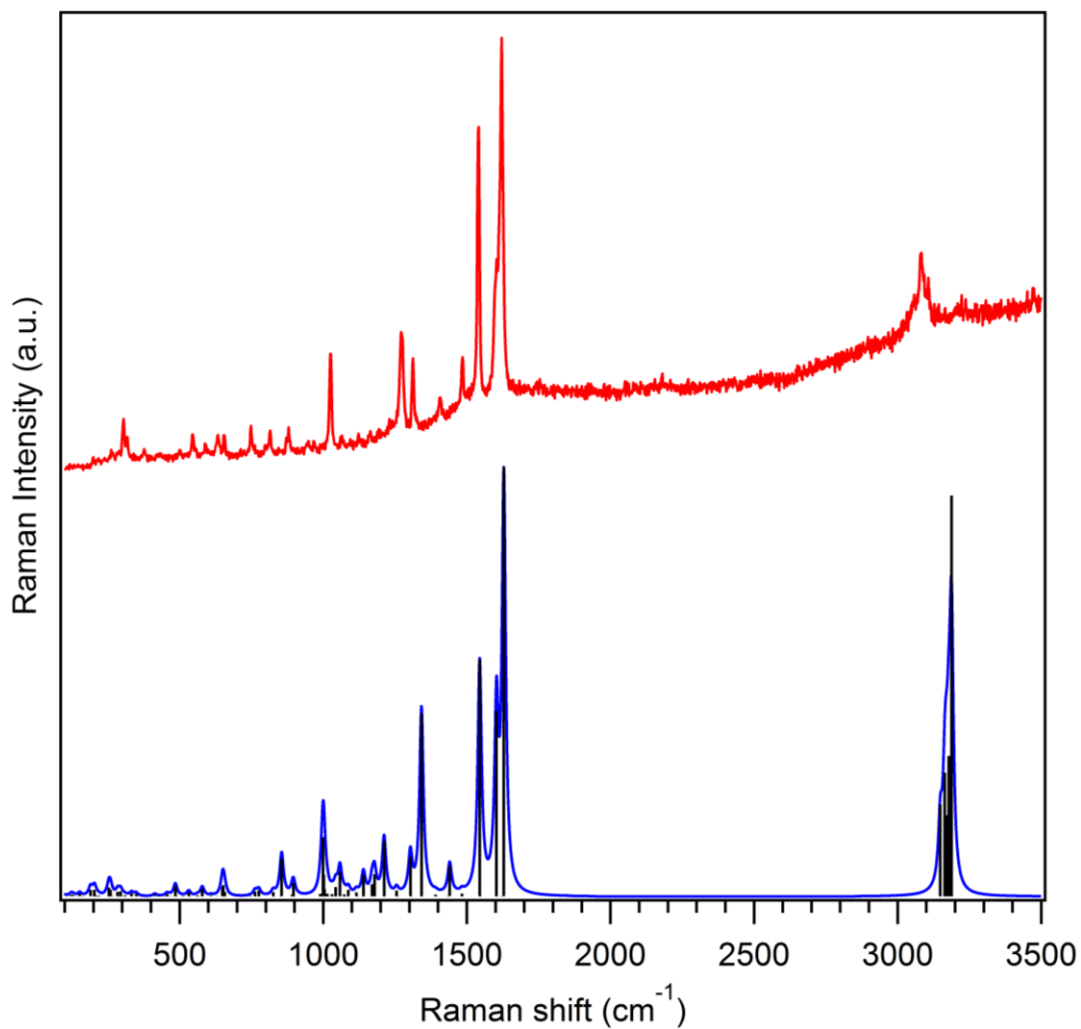


Figure A10.24. Comparison between the experimental Raman spectrum of [Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂] (top) and the theoretical Raman spectrum calculated with DFT in the gas-phase (bottom, PBEPBE/Lan12dz). The vertical lines represent the calculated transitions. Their full-width-at-half-maximum was set to 8 cm⁻¹ to yield the blue spectrum. The spectra were normalized and offset along the y-axis for clarity.

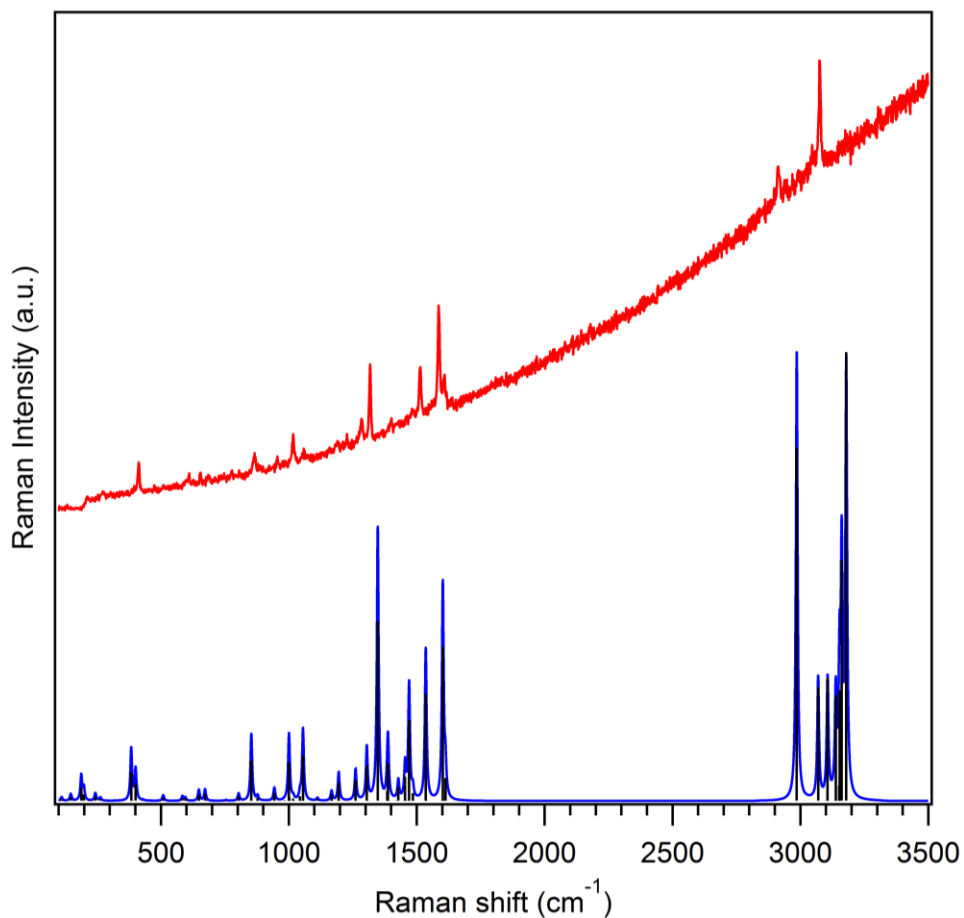
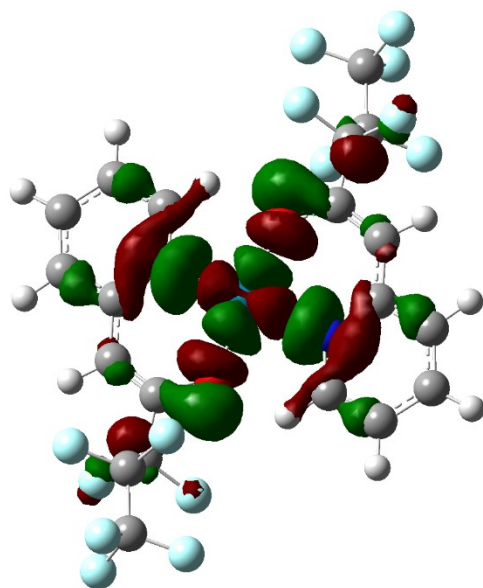
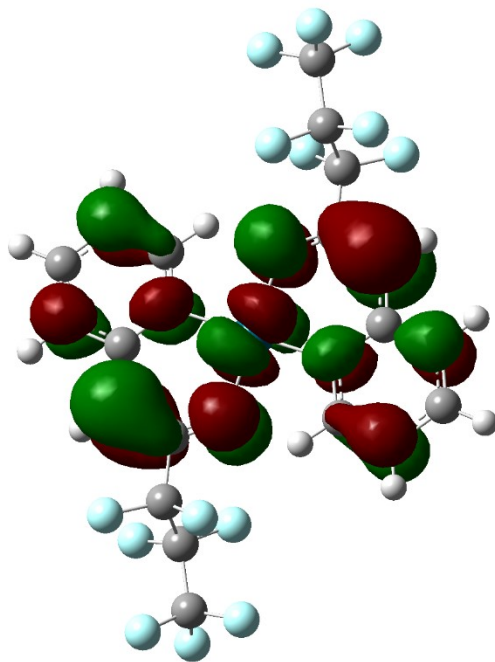


Figure A10.25. Comparison between the experimental Raman spectrum of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (top) and the theoretical Raman spectrum calculated with DFT in the gas-phase (bottom, PBE/PBE/Lanl2dz). The vertical lines represent the calculated transitions. Their full-width-at-half-maximum was set at 4 cm^{-1} to yield the blue spectrum. The spectra were normalized and offset along the y-axis for clarity.



LUMO



HOMO

Figure A10.26. LUMO (top) and HOMO (bottom) for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ visualized with an isovalue of 0.02 atomic units.

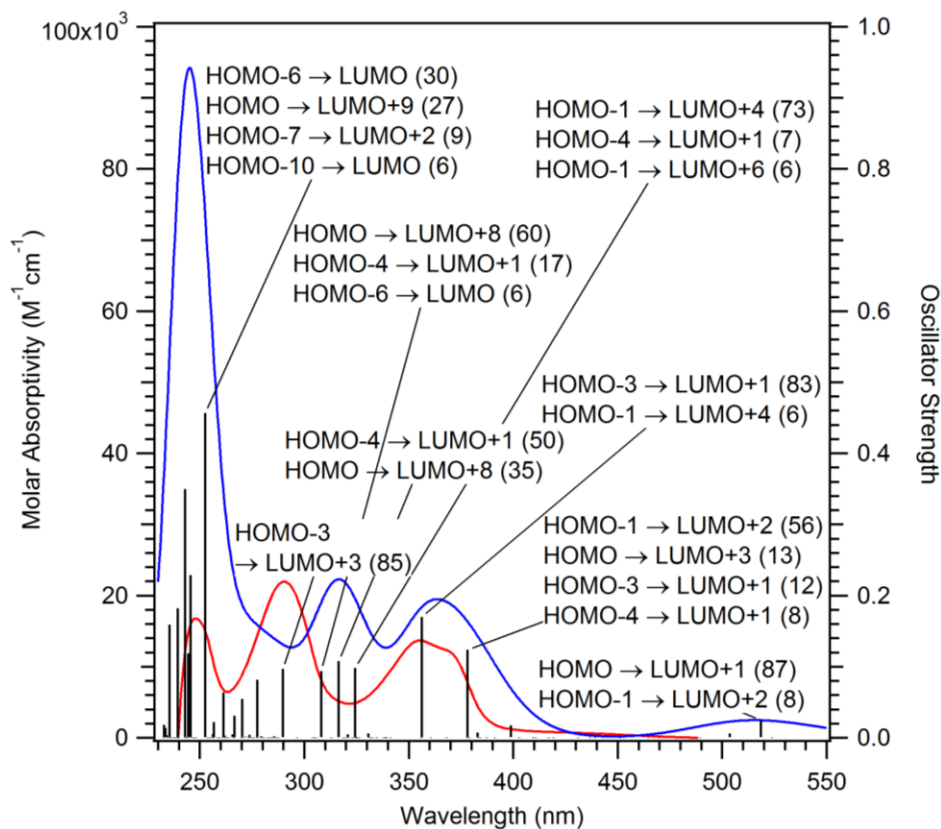


Figure A10.27. Comparison between the experimental absorption spectrum in acetone of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ (red) and the theoretical absorption spectrum calculated by TD-DFT in acetone by mean of the polarizable continuum model (PCM) (blue, PBE/PBE/Lanl2dz). The vertical black lines represent the calculated transitions with their oscillator strength given on the right axis. Their full-width-at-half-maximum was set at 1300 cm^{-1} to yield the blue spectrum.

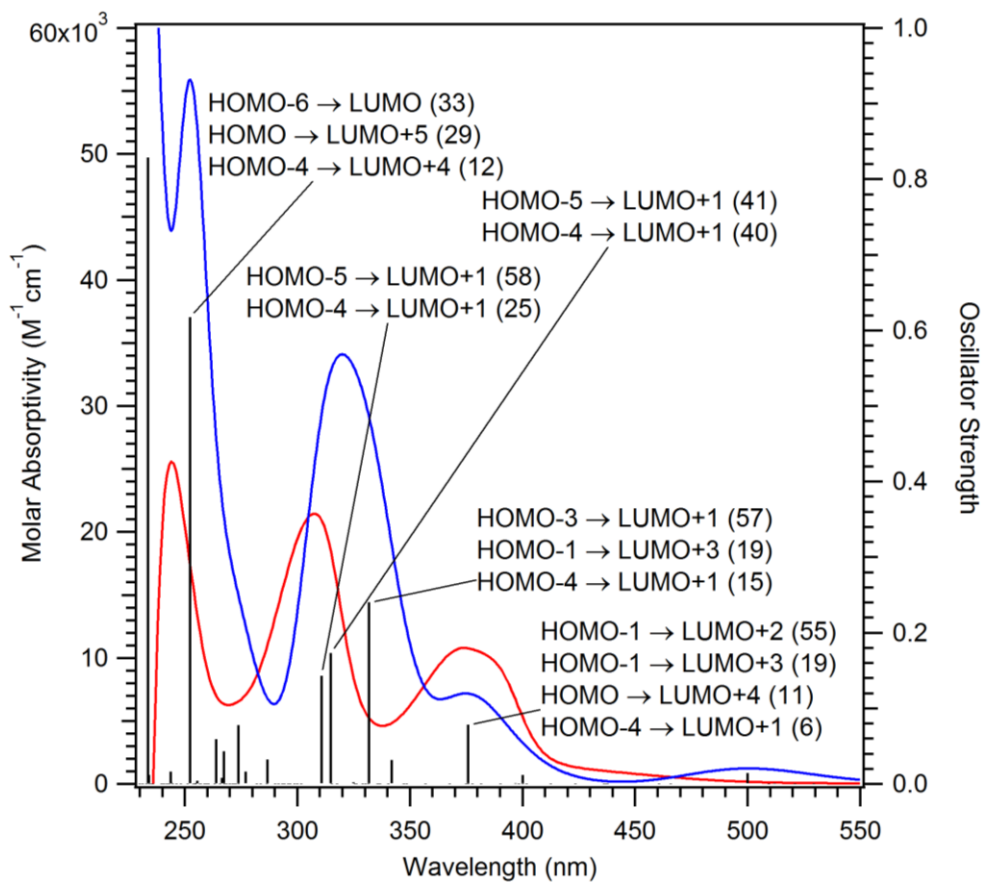


Figure A10.28. Comparison between the experimental absorption spectrum in acetone of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (red) and the theoretical absorption spectrum calculated by TD-DFT in acetone by mean of the polarizable continuum model (PCM) (blue, PBE/PBE/Lanl2dz). The vertical black lines represent the calculated transitions with their oscillator strength given on the right axis. Their full-width-at-half-maximum was set at 1300 cm^{-1} to yield the blue spectrum.

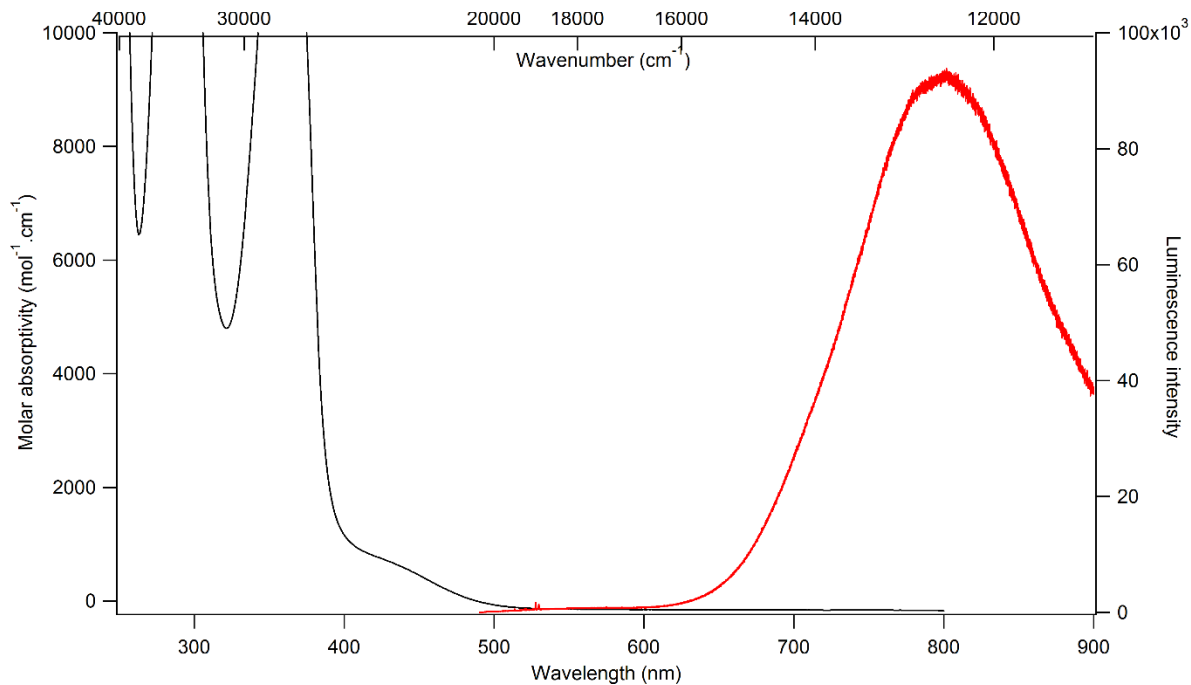


Figure A10.29. Superposition of absorption (black solid line) and luminescence spectra (red solid line) of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$.

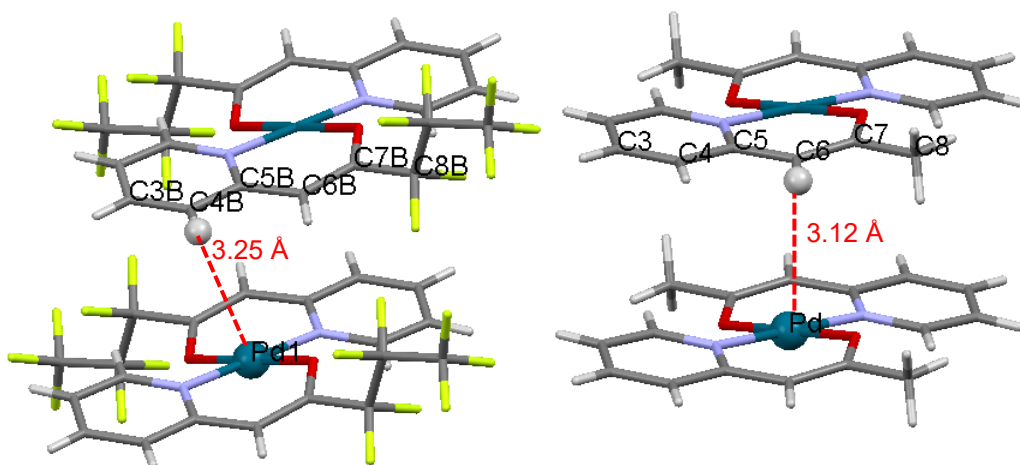


Figure A10.30. Systematic views of intermolecular packing of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ complex (left) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (right). Shortest intermolecular distance is represented on top figure for both compounds. Atom labels are from published cif files (room temperature).

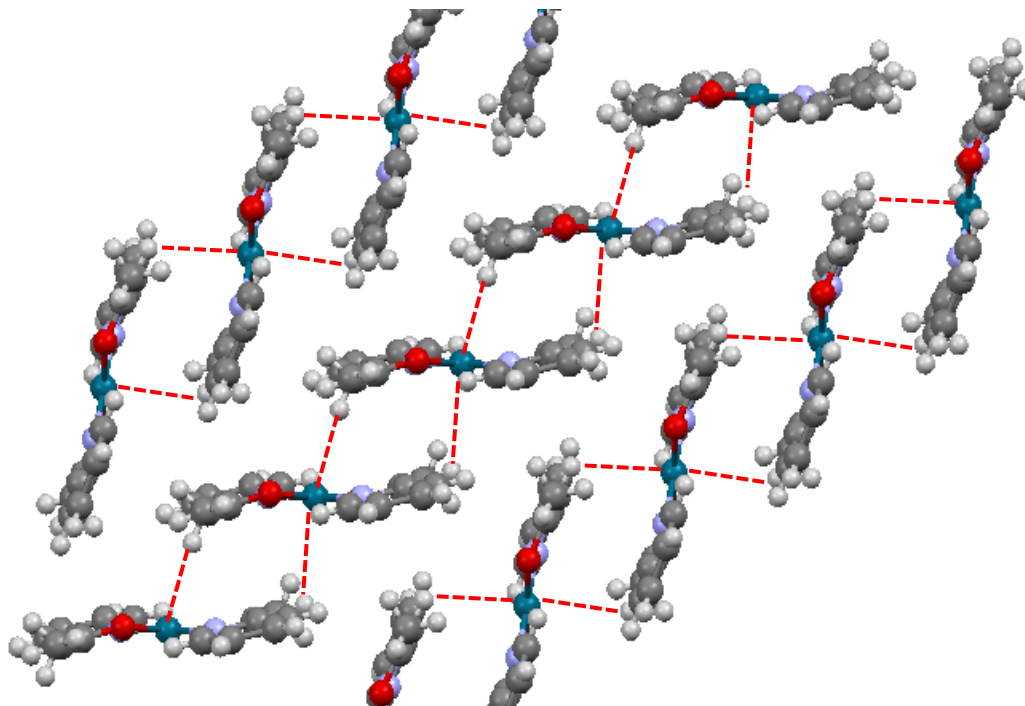


Figure A10.31. View of intermolecular packing including Pd \cdots H-C interaction (red) in $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ complex.

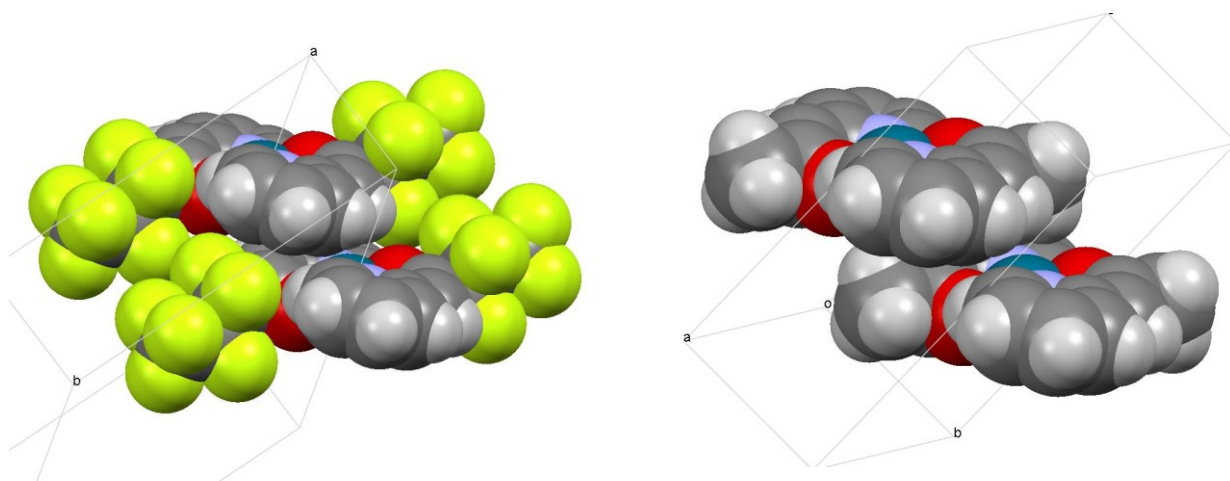


Figure A10.32. Spacefill views of intermolecular packing of $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$ complex (left) and $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{CH}_3)\text{O}\}_2]$ (right).

Experimental details (X-ray powder diffraction)

Experimental powder X-ray diffraction patterns were recorded at 20°C in reflection mode on a Bruker D8 Discover diffractometer with the GADDS High-Throughput Screening (HTS) setting, using graphite monochromatized Cu K α radiation generated at 40 kV and 40 mA. The 2D HI-Star detector was positioned at a distance of 15 cm from the powder sample, which was placed on a glass plate. This allowed simultaneous collection of data over an angular domain up to 35° in 2θ . Measurements were carried out in coupled scan mode (θ - θ geometry). Three separate frames were collected with a scanning time of 30 min/frame and intensity along each measured diffraction arc was integrated to create the 1D powder pattern of intensity versus 2θ , over the angular range $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$. The structural data from single-crystal analyses¹⁵¹ retrieved in CIF format were used to calculate theoretical powder X-ray diffraction patterns with the aid of the Mercury software.²²⁷

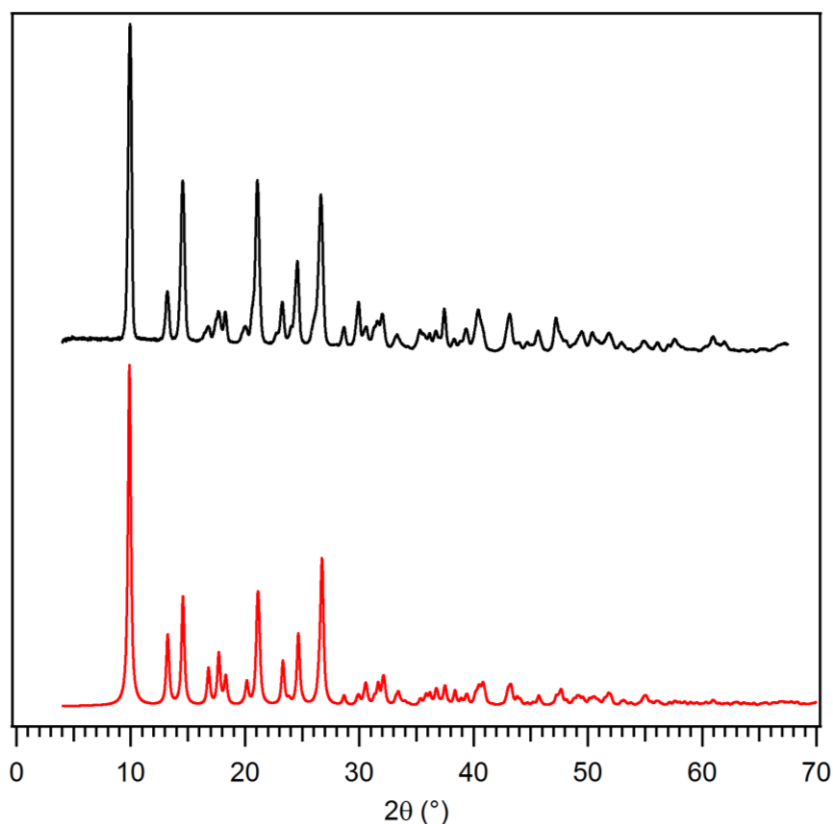


Figure A10.33. Experimental (top) and calculated¹⁵¹ (bottom) powder XRD patterns for [Pd{PyCHC(CH₃)O}₂].

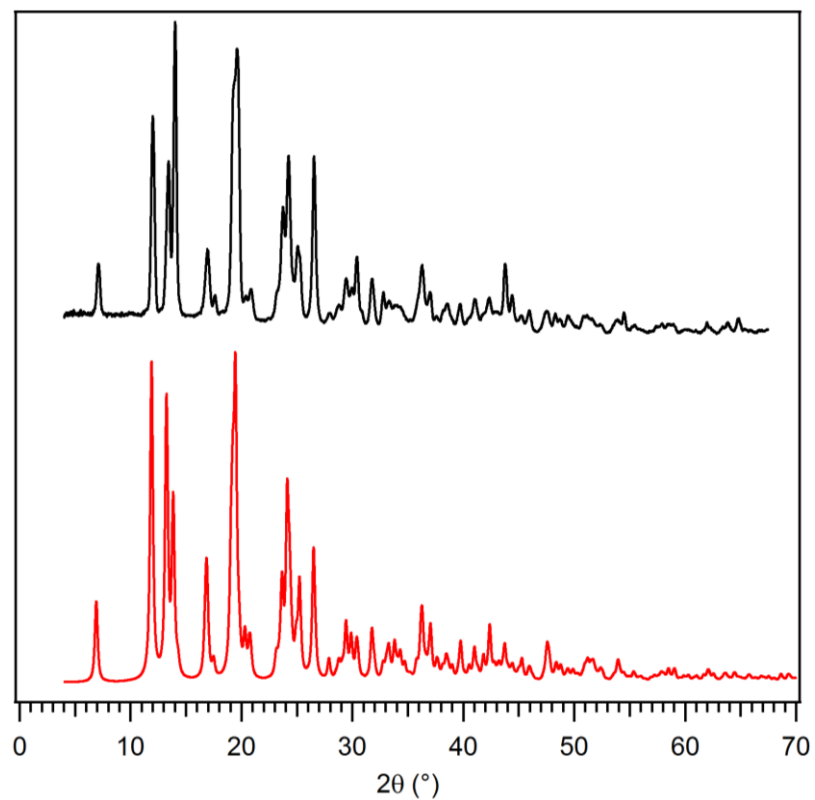


Figure A10.34. Experimental (top) and calculated¹⁵¹ (bottom) powder XRD patterns for $[\text{Pd}\{\text{PyCHC}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{O}\}_2]$.

Annexe - Chapitre 5

Synthesis and characterization

The synthesis, characterization and crystal structure of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ are published.⁹⁰ Elemental analysis calculated for $\text{S}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Pd}$ (346.86): S 36.76, N 8.03, C 20.66, and H 4.04; found: S 36.86, N 7.78, C 20.93, and H 3.82. Vibrational frequencies (Raman, cm^{-1}): 271 (w), 326 (vs), 385 (s), 417 (s), 553 (w), 572 (vs), 896(s), 964 (s), 1013 (w), 1049 (w), 1100 (w), 1145 (m), 1242 (w), 1394 (s), 1447 (m) and 1552 (m).

Synthesis of $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. 0.1095 g (0.51 mmol) of hydrated PdCl_2 were dissolved in a minimum (175 mL) of dimethylsulfoxide (DMSO). Two equivalents (0.1053 g, 1.20 mmol) of anhydrous deuterated dimethylamine ($\text{NH}(\text{CD}_3)_2 \cdot \text{HCl}$) were dissolved in a minimum (25 mL) of ethanol 95 %. Four equivalents (0.0936 g, 2.34 mmol) of sodium hydroxide (NaOH) were dissolved in a minimum (40 mL) of ethanol 95% and added to an excess of carbon disulfide (0.5 mL, 8.3 mmol). The solutions of dimethylamine and sodium hydroxide were mixed, forming the deuterated sodium dimethyldithiocarbamate (NaCD_3DTC). The deuterated dimethyldithiocarbamate solution and metal solution were combined, giving an orange powder. The powder was filtered, washed with diethyl ether and collected with a yield of 23%. Yield was calculated from the molar ratio of the obtained complex and the initial palladium(II) salt. Single crystals were obtained by recrystallization in acetone. Vibrational frequencies (Raman, cm^{-1}): 242 (w), 318 (s), 350 (s), 398 (s), 540 (vs), 794 (m), 837 (w), 943 (m), 970 (s), 980 (sh.), 1036 (sh.), 1054 (m), 1118 (w), 1226 (w) and 1496 (s).

X-ray crystallography. Single crystals of $\text{C}_6\text{D}_{12}\text{N}_2\text{PdS}_4$ and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{PdS}_4$ were collected with a Bruker Venture Metaljet diffractometer. The crystals were kept at 295 K during data collection. Using Olex2,¹⁰⁷ the structures were solved with the XT¹⁹⁴ structure solution program using Direct Methods and refined with the XL¹⁹⁵ refinement package using Least Squares minimisation.

Luminescence and Raman spectroscopy. Luminescence and Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ were measured using an InVia spectrometer coupled to an imaging microscope (Leica) and argon ion lasers. The excitation wavelengths used were 488 nm for all luminescence measurements and also for Raman spectra of

[Pd{(CH₃)₂DTC}₂], and 785 nm for Raman spectra of [Pd{(CD₃)₂DTC}₂]. Pressure was applied by a gasketed diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics). The crystals are loaded in the gasket in a Nujol oil medium, for pressure-transmitting. Ruby is also added in the gasket to calibrate the pressure.¹²⁸ All spectra were corrected by calibration with a tungsten lamp to adjust for system response.

Calculated Raman spectra. Superposition of experimental and calculated Raman spectra is presented in Fig. A10.40 and A10.41. The good agreement highlights the phase purity. All DFT calculations were performed with the Gaussian09 software¹⁵² (Revision D.01, Gaussian Inc.) and the calculation results were visualized and presented using the 5.08 release of the GaussView software (Gaussian Inc.). Initially, a ground-state geometry optimization was carried out for the compound [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and its deuterated analogue [Pd{(CD₃)₂DTC}₂] in the gas-phase using the geometric parameters (bond lengths, angles and dihedral angles) of a single complex taken from their respective crystal structure.⁹⁰ This optimization was accomplished with the hybrid exchange-correlation functional B3LYP^{228, 229} along with the relativistic basis set Lanl2dz¹⁵⁶ for Pd, the 6-31+G* basis set for S and the 6-31G basis set for C, H and N. The obtained optimized structures were used subsequently for a frequency calculation at the same level of theory to yield the calculated Raman spectra with an arbitrary full width at half maximum of 4 cm⁻¹ for the calculated vibrational transitions. No imaginary frequencies were observed, confirming that the obtained optimized structures correspond to energy minima.

Tableau XXX. Variable-pressure slopes of absorption or luminescence maxima for d-d transitions as reported in the literature. Complexes in italics are used to calculate the average $\Delta E_{\max}/\Delta P$ value for d⁸ square-planar complexes with chelating ligands.

| Complexes | Range of linearity (kbar) | $\Delta E_{\max}/\Delta P$ (cm ⁻¹ /kbar) | Ref |
|---|---------------------------|---|--------|
| Octahedral geometry | | | |
| [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ | 0 - 70 | +20 | 66, 76 |
| [Ni(H ₂ O) ₆]SO ₄ | 0 - 70 | +20 | 66 |
| NiO | 0 - 100 | +8 | 63, 67 |
| NiCl ₂ | 0 - 90 | +12 | 76 |
| NiBr ₂ | 0 - 60 | +15 | 76 |
| CoCl ₂ | 0 - 100 | +13 | 76 |
| CoBr ₂ | 0 - 60 | +12 | 76 |
| Al ₂ O ₃ :Ti ³⁺ , Al ₂ O ₃ :V ³⁺ , Al ₂ O ₃ :Ni ²⁺ , Al ₂ O ₃ :Ni ³⁺ , Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺ | 0 - 50 | +10 | 64, 77 |
| MgO :Ti ³⁺ , MgO :Ni ²⁺ , MgO :Cr ³⁺ , MgO :Co ²⁺ | 0 - 90 | +10 to +20 | 64 |
| Distorted tetrahedral geometry | | | |
| [GuH] ₄ [Cu ₂ (cit) ₂]·2H ₂ O | 0 - 65 | +10 to +14 | 78 |
| Square-planar geometry | | | |
| (nmpH) ₂ [CuCl ₄] | 0 - 40 | +17 | 79 |
| (NbzpipzH ₂ Cl) ₂ [CuCl ₄] | 0 - 30 | +30 | 33, 79 |
| (BF ₄) ₂ [Cu(dieten) ₂] | 0 - 50 | +15 | 79 |
| [Ni(HSaloxF) ₂] | 0 - 60 | | 72 |
| [Ni(HSaloxMeO) ₂] | 0 - 60 | | 72 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SCN) ₄] | 0 - 30 | +29 | 25 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SeCN) ₄] | 0 - 30 | +25 ± 2 | 25 |
| <i>[Pd(EDTC)₂]</i> | 0 - 50 | +9 | 48 |
| <i>[Pd(PDTC)₂]</i> | 0 - 50 | +13 | 48 |
| <i>[Pd{PyCHC(C₃F₇)O}₂]</i> | 0 - 25 | +13 ± 2 | 92 |
| [Pd{PyCHC(CH ₃)O} ₂] | 0 - 25 | -15 ± 7 | 92 |
| [Pd(ttcn)Cl ₂] | 0 - 30 | +6 | 80 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SCN) ₄] | 0 - 30 | +24 | 25 |
| (<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SeCN) ₄] | 0 - 30 | +12 | 25 |
| K ₂ [PtCl ₄] | 0 - 57 | +20 | 55, 81 |
| K ₂ [Pt(SCN) ₄] | 0 - 57 | +10 ± 3 | 81 |
| <i>[Pt(dopDTC)₂]</i> | 0 - 50 | +11 ± 1 | 91 |
| <i>[Pt(EDTC)₂]</i> | 0 - 30 | +15 | 48 |
| [Pt{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | 0 - 40 | +47 ± 3 | 91 |
| [Pt(SCN) ₂ {(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂ } ₂] | 0 - 35 | -99 ± 6 | 82 |
| [Pt(ttcn)Cl ₂] | 0 - 30 | -20 | 80 |

Tableau XXXI. Crystallographic data for [Pd{(CD₃)₂DTC}₂] and [Pd{(CH₃)₂DTC}₂].

| | [Pd{(CD ₃) ₂ DTC} ₂] | [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] |
|--|--|--|
| Empirical formula | C ₆ D ₁₂ N ₂ PdS ₄ | C ₆ H ₁₂ N ₂ PdS ₄ |
| M (g mol ⁻¹) | 358.89 | 346.82 |
| System | triclinic | triclinic |
| Space group | P-1 | P-1 |
| T (K) | 295 | 295 |
| a (Å) | 6.475(1) | 6.482(2) |
| b (Å) | 7.039(2) | 7.034(2) |
| c (Å) | 7.680(2) | 7.680(2) |
| α (°) | 65.235(6) | 65.47(2) |
| β (°) | 67.183(7) | 66.92(2) |
| γ (°) | 84.974(7) | 84.65(2) |
| V (Å ³) | 291.8(1) | 292.0(2) |
| Z | 1 | 1 |
| ρ _{calcd.} (g cm ⁻³) | 2.042 | 1.972 |
| μ (mm ⁻¹) | 12.709 | 12.699 |
| Crystal size (mm ³) | 0.32 × 0.24 × 0.06 | 0.08 × 0.04 × 0.03 |
| Index ranges | -8 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 9 -9 ≤ l ≤ 9 | -8 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 9 -9 ≤ l ≤ 9 |
| F (000) | 172.0 | 172.0 |
| 2θ range (°) | 12.096 to 121.652 | 11.968 to 121.302 |
| Reflexions collected | 5927 | 5153 |
| Independent reflections | 1289 | 1311 |
| R _{int} (%) | 5.43 | 4.25 |
| Data/restraints/parameters | 1289/0/64 | 1311/0/63 |
| GoF ^a on F ² | 1.264 | 1.027 |
| R ₁ ^b [I ≥ 2σ(I)] (%) | 5.23 | 2.80 |
| wR ₂ ^c (all data) (%) | 11.90 | 6.81 |
| Largest diff. peak/hole (e Å ⁻³) | 0.99/-1.14 | 0.54/-0.45 |

^aGoF = {Σ[F_o²-F_c²]²/(n-p)}^{1/2}, where n is the number of reflections and p is the total number of parameters refined.

^bR₁ = Σ|F_o|-|F_c|/Σ|F_o|.

^cwR₂ = {Σ[w(F_o²-F_c²)²]/Σ[w(F_o²)²]}^{1/2}.

Tableau XXXII. Selected bond distances, angles, intermolecular distances and intermolecular angles for [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and [Pd{(CD₃)₂DTC}₂].

| [Pd{(CH ₃) ₂ DTC} ₂] | | [Pd{(CD ₃) ₂ DTC} ₂] | |
|---|--------------|---|--------------|
| Bond distances | | | |
| Bond | Distance (Å) | Bond | Distance (Å) |
| Pd-S1 | 2.337(1) | Pd-S1 | 2.333(1) |
| Pd-S2 | 2.309(1) | Pd-S2 | 2.309(1) |
| S1-C3 | 1.718(3) | S1-C3 | 1.721(4) |
| S2-C3 | 1.725(3) | S2-C3 | 1.723(4) |
| C3-N1 | 1.323(4) | C3-N1 | 1.303(5) |
| N1-C1 | 1.457(4) | N1-C1 | 1.462(5) |
| N1-C2 | 1.457(4) | N1-C2 | 1.456(5) |
| Angles (°) | | | |
| S1-Pd-S2 | 75.53(4) | S1-Pd-S2 | 75.73(4) |
| S2-Pd-S1 | 104.47(4) | S2-Pd-S1 | 104.27(4) |
| C1-N1-C2 | 115.9(3) | C1-N1-C2 | 116.4(3) |
| Intermolecular distances | | | |
| Pd-H2B | 2.92 | Pd-D2C | 2.92 |
| Pd-H1B | 3.56 | Pd-D1A | 3.60 |
| Pd-C2 | 3.81 | Pd-C2 | 3.83 |
| Pd-C1 | 4.31 | Pd-C1 | 4.34 |
| Pd-N1 | 4.18 | Pd-N1 | 4.20 |
| Intermolecular angles | | | |
| Pd-H2B-C2 | 155 | Pd-D2C-C2 | 157 |
| Pd-H1B-C1 | 137 | Pd-D1A-C1 | 140 |

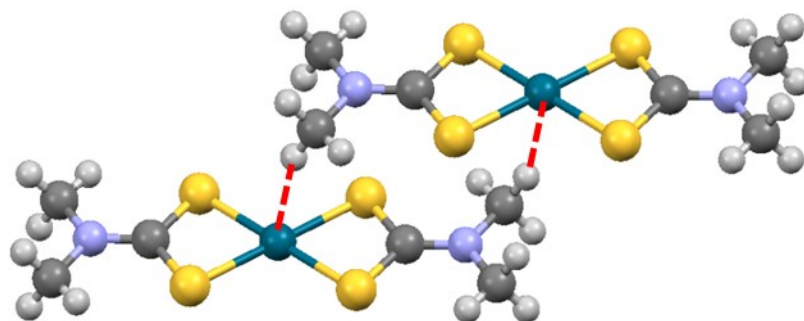


Figure A10.35. Packing and M...H-C interaction (red) in the crystal structure.

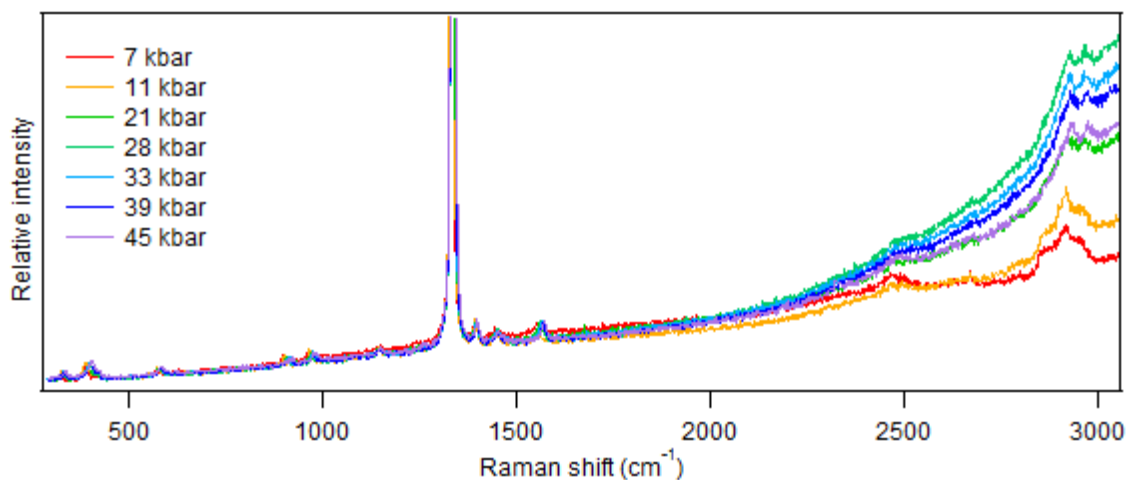


Figure A10.36. Raman spectra of [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] at variable pressure.

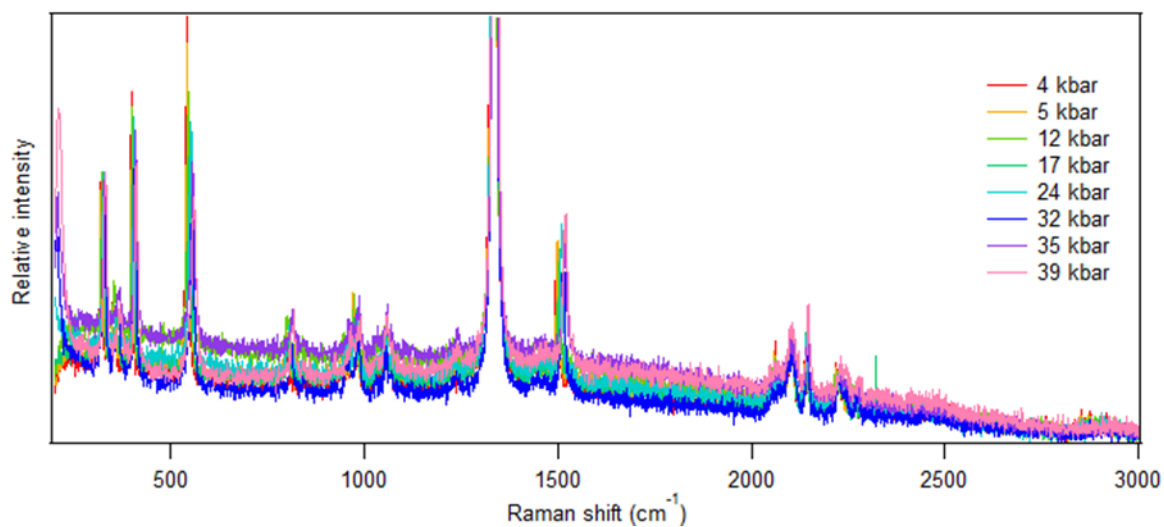


Figure A10.37. Raman spectra of [Pd{(CD₃)₂DTC}₂] at variable pressure.

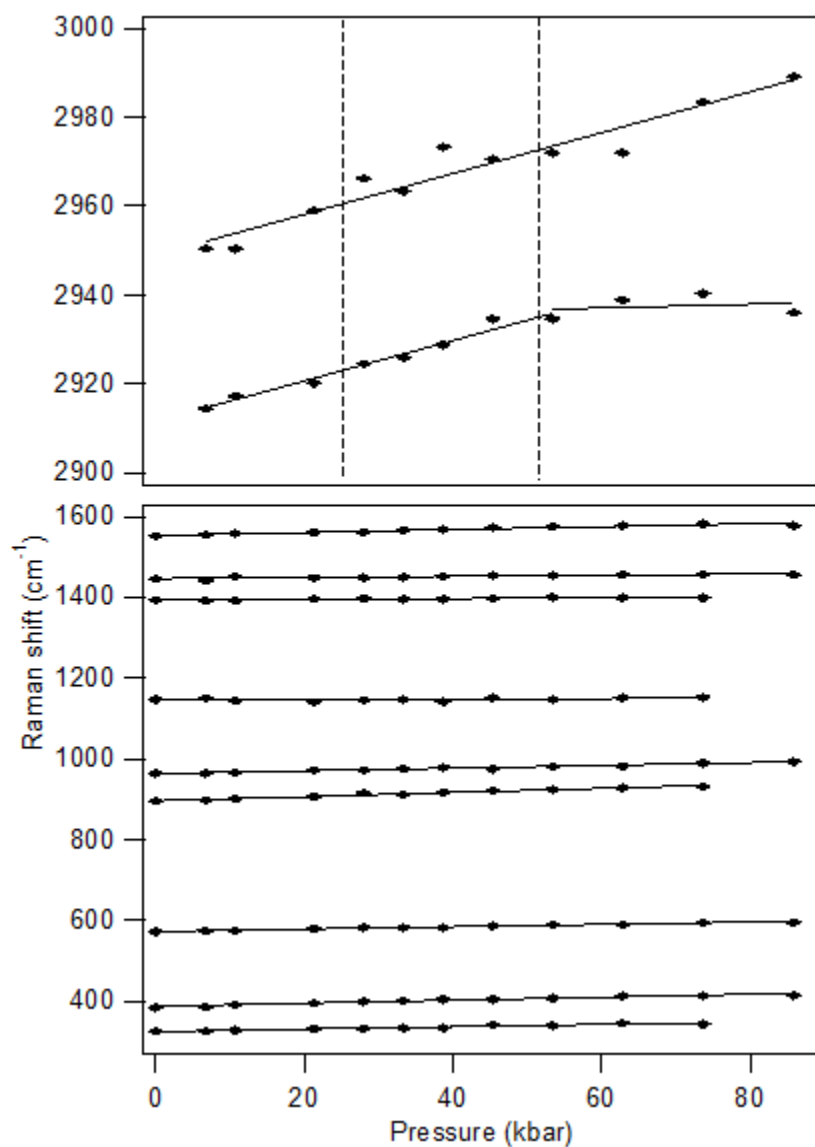


Figure A10.38. Evolution of Raman shifts with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The C-H modes are enlarged in the top figure. Dotted lines outline pressure regions where changes occur in luminescence spectroscopy.

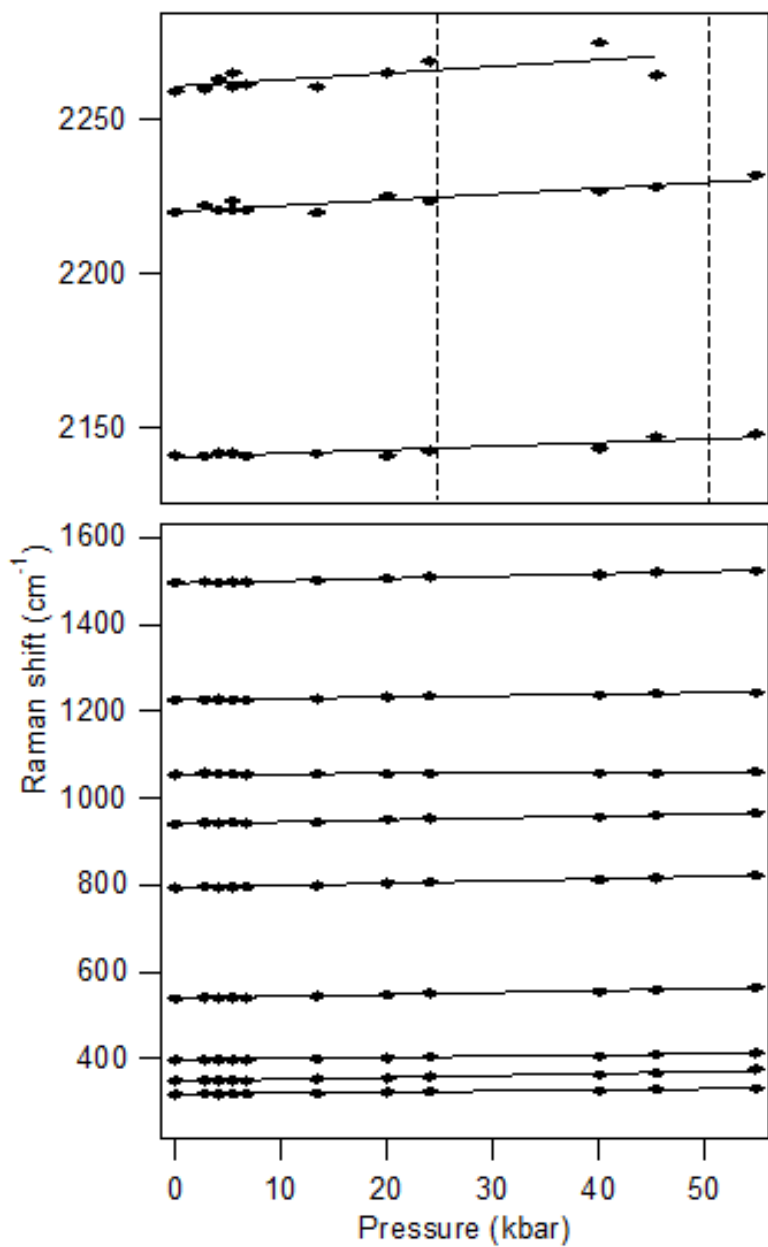


Figure A10.39. Evolution of Raman shifts with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The C-D modes are enlarged in the top figure. Dotted lines outline pressure regions where changes occur in luminescence spectroscopy.

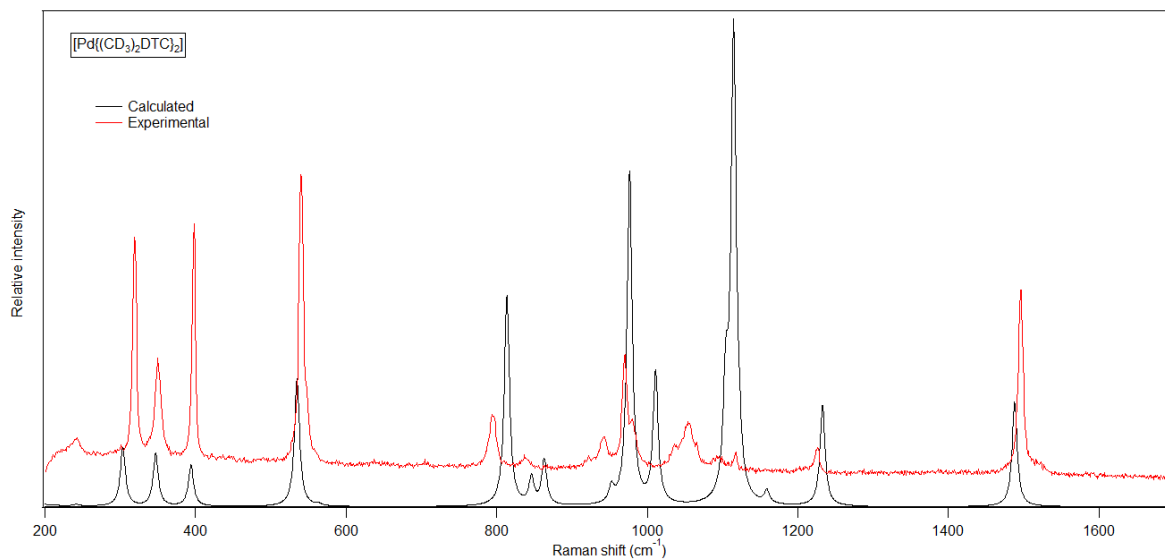


Figure A10.40. Superposition of calculated (lower trace) and experimental (upper trace) Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.

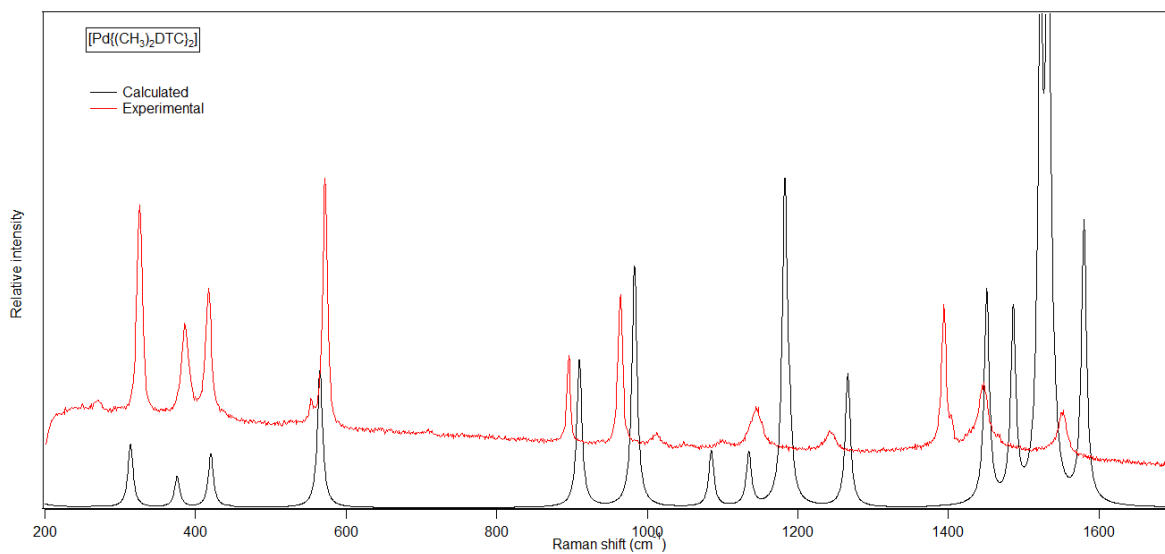


Figure A10.41. Superposition of calculated (lower trace) and experimental (upper trace) Raman spectra of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.

Annexe - Chapitre 6

Tableau XXXIII. Comparison of ambient pressure luminescence band maxima (E_{\max}) for square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes.

| Compound | E_{\max} (cm^{-1}) | Difference (cm^{-1}) | Difference (%) | T(K) | Ref |
|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------|-----------|
| $\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$ | 12500 | 2150 | 17 | 5 | 54 |
| $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ | 12800 | | | 5 | 54 |
| $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ | 14650 | | | 100 | 81 |
| $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$ | 16000 | 3000 | 23 | 293 | 48 |
| $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ | 15600 | | | 293 | This work |
| $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | 14200 | | | 293 | 90, 91 |
| $[\text{Pt}(\text{dopDTC})_2]$ | 13000 | | | 293 | 91 |
| $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ | 10900 | 1500 | 14 | 100 | 49 |
| $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ | 11100 | | | 100 | 49 |
| $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ | 12400 | | | 70 | 140 |
| $[\text{Pd}(\text{EDTC})_2]$ | 14400 | 1400 | 12 | 293 | 48 |
| $[\text{Pd}(\text{PDTC})_2]$ | 14300 | | | 293 | 48 |
| $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ | 14600 | | | 293 | This work |
| $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | 13000 | | | 293 | 90, 93 |

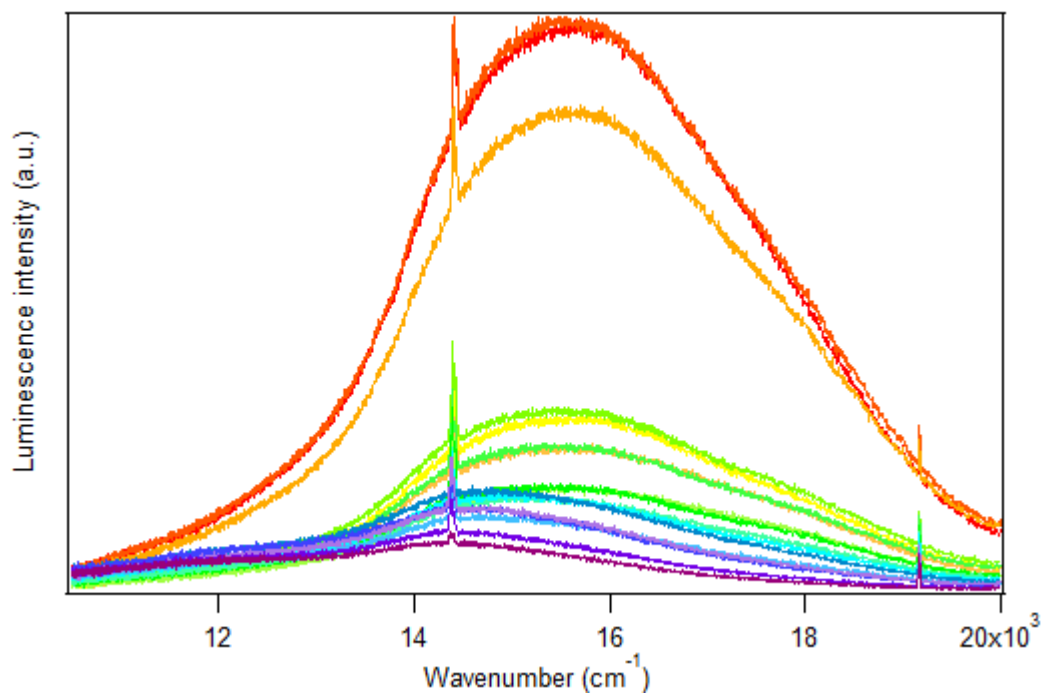


Figure A10.42. Luminescence spectra at variable pressure of crystals of $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ from 0 kbar (red) to 44 kbar (purple). Intensities were measured as shown.

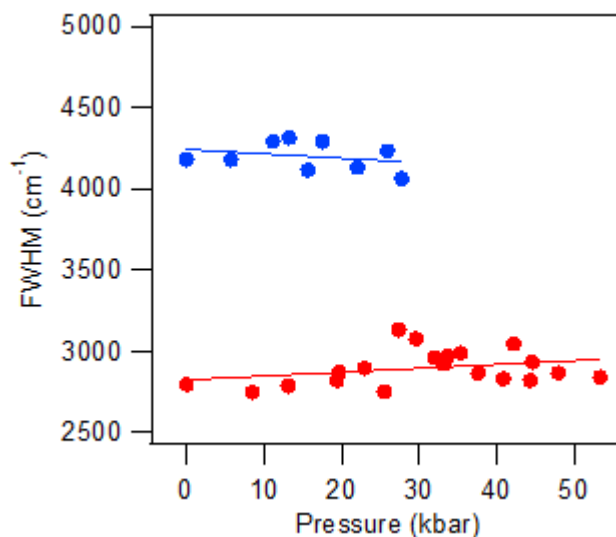


Figure A10.43. FWHM at variable pressure for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$ (blue) and $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$ (red). FWHM at variable pressure is not shown above 30 kbar for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$, as the noise level contributes too significantly in the measure of the width.

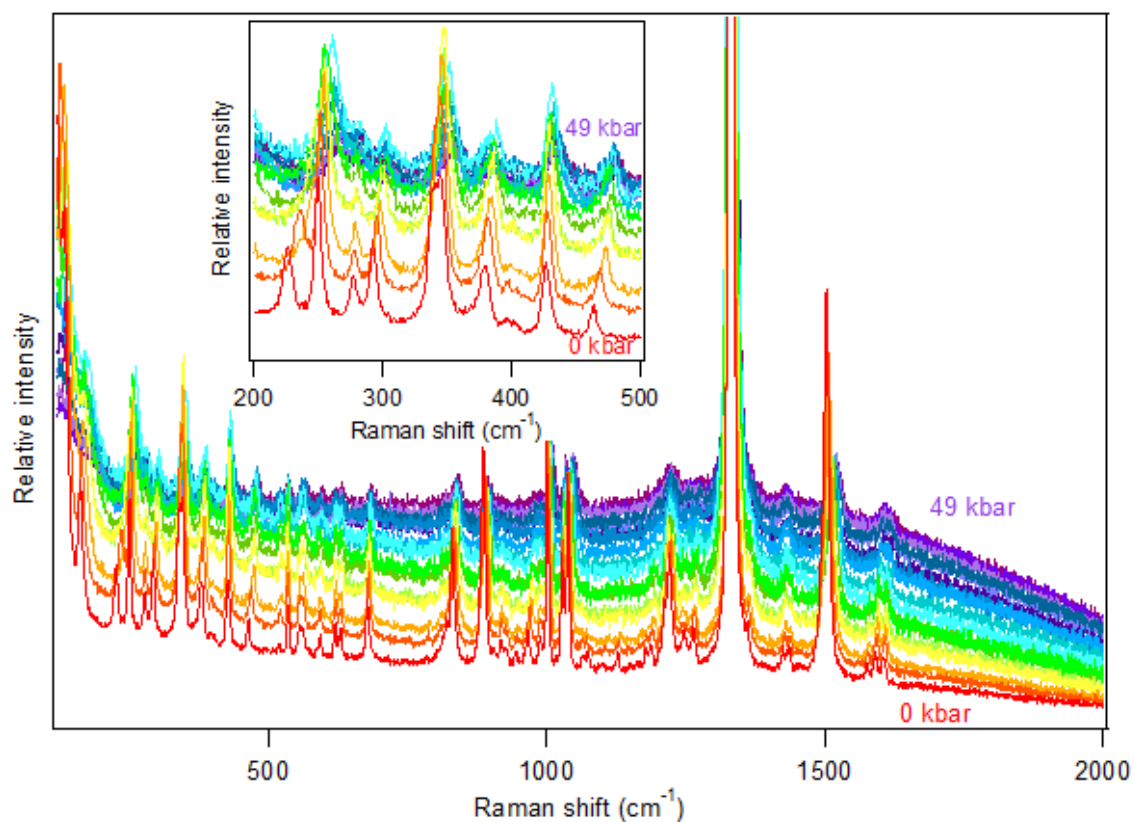


Figure A10.44. Raman spectra at variable pressure for $[\text{Pt}(\text{bmpDTC})_2]$. The inset shows a zoom of the $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ region to illustrate the shifts of peaks towards higher frequency and broadening with pressure. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell.

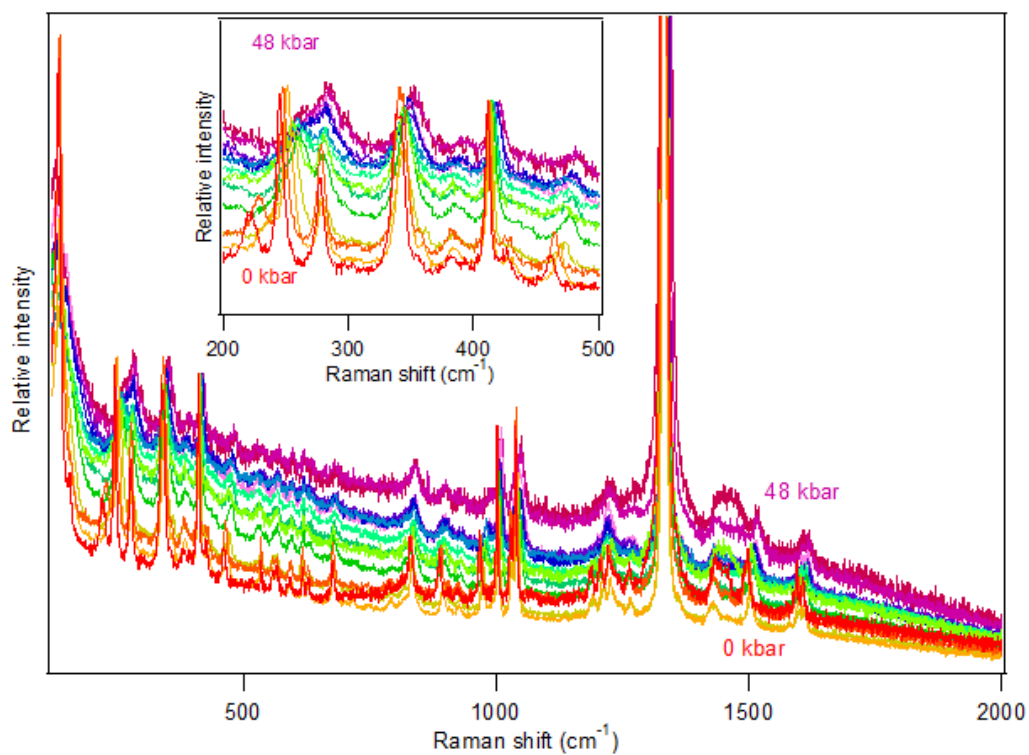


Figure A10.45. Raman spectra at variable pressure for $[\text{Pd}(\text{bmpDTC})_2]$. The inset shows a zoom of the $200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ region to illustrate the shifts of peaks towards higher frequency and broadening with pressure. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell.

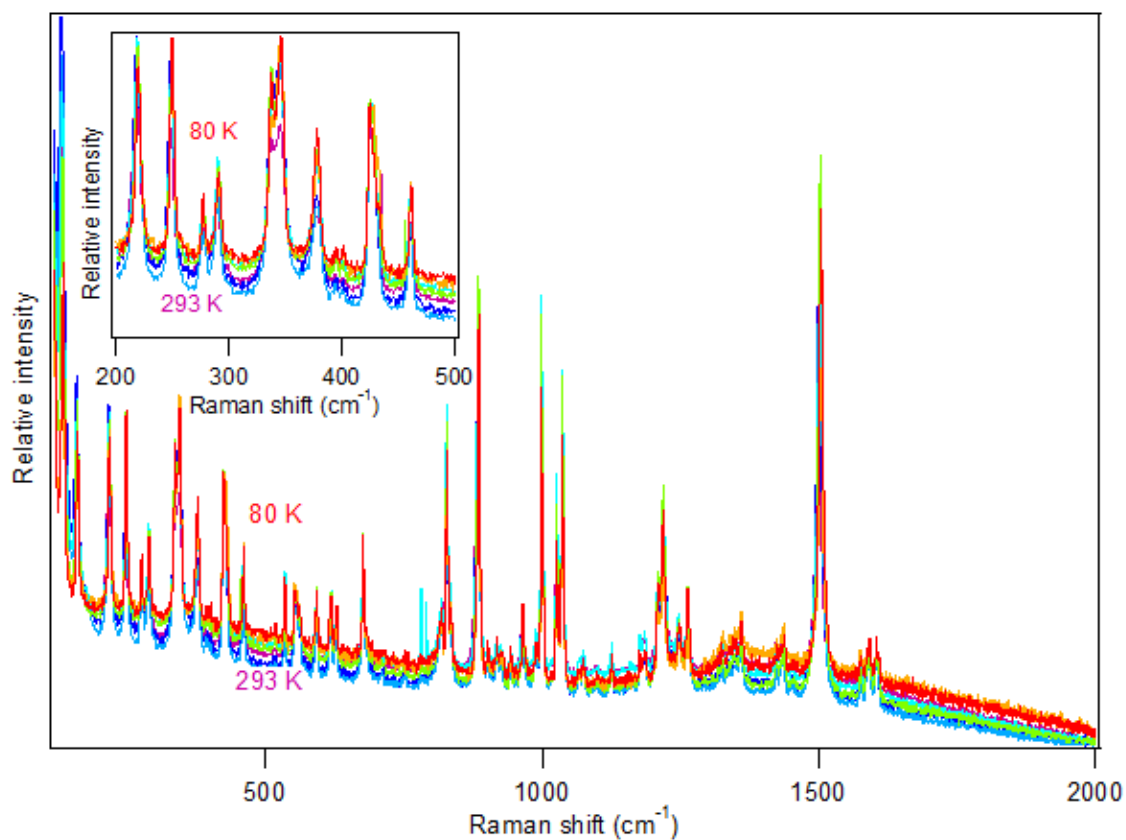


Figure A10.46. Raman spectra at variable temperature for [Pt(bmpDTC)₂]. The inset shows a zoom of the 200-500 cm⁻¹ region to illustrate the absence of variations of the peak pattern with temperature that could indicate a phase transition.

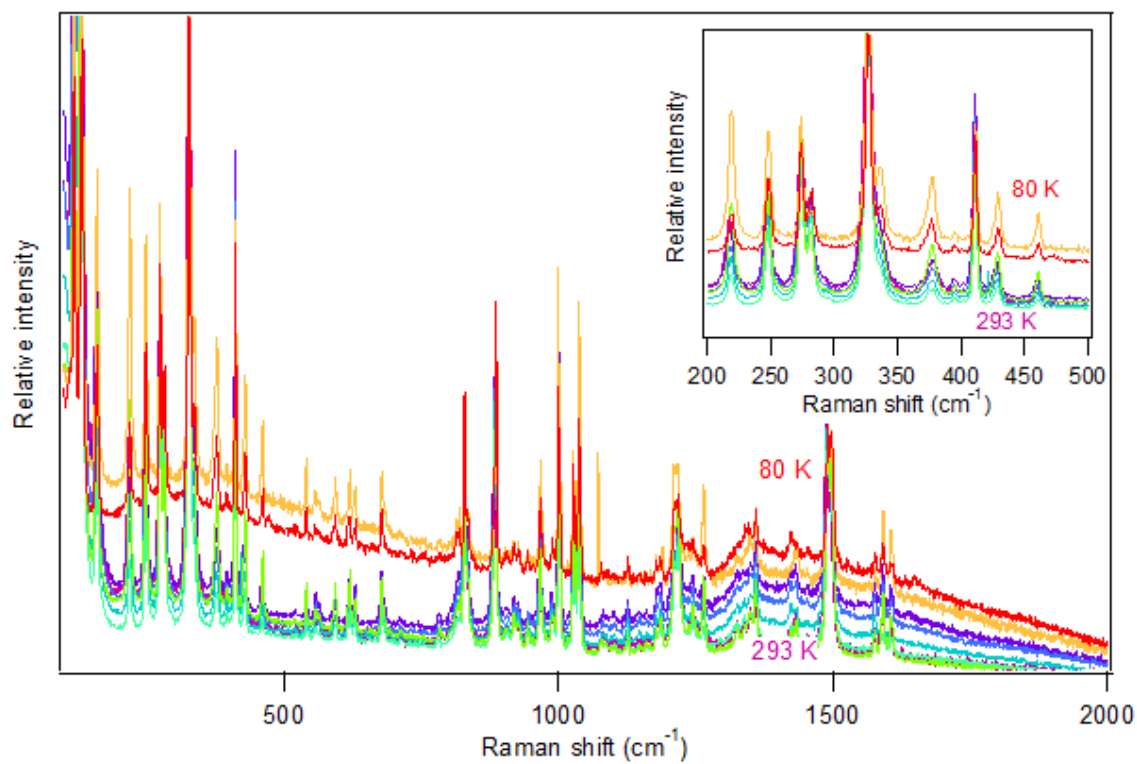


Figure A10.47. Raman spectra at variable temperature for [Pd(bmpDTC)₂]. The inset shows a zoom of the 200-500 cm⁻¹ region to illustrate the absence of variations of the peak pattern with temperature that could indicate a phase transition.

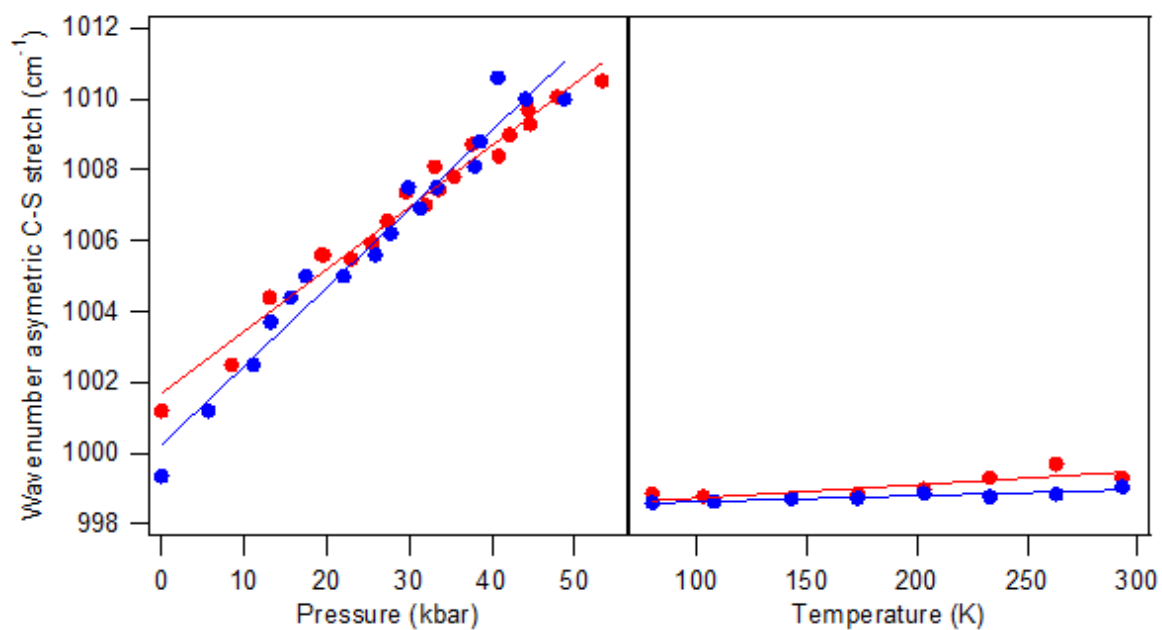


Figure A10.48. Variation of the asymmetric stretching frequency of the C-S bonds as conditions are varied in Raman spectroscopy for [Pd(bmpDTC)₂] (red) and [Pt(bmpDTC)₂] (blue).

Annexe - Chapitre 7

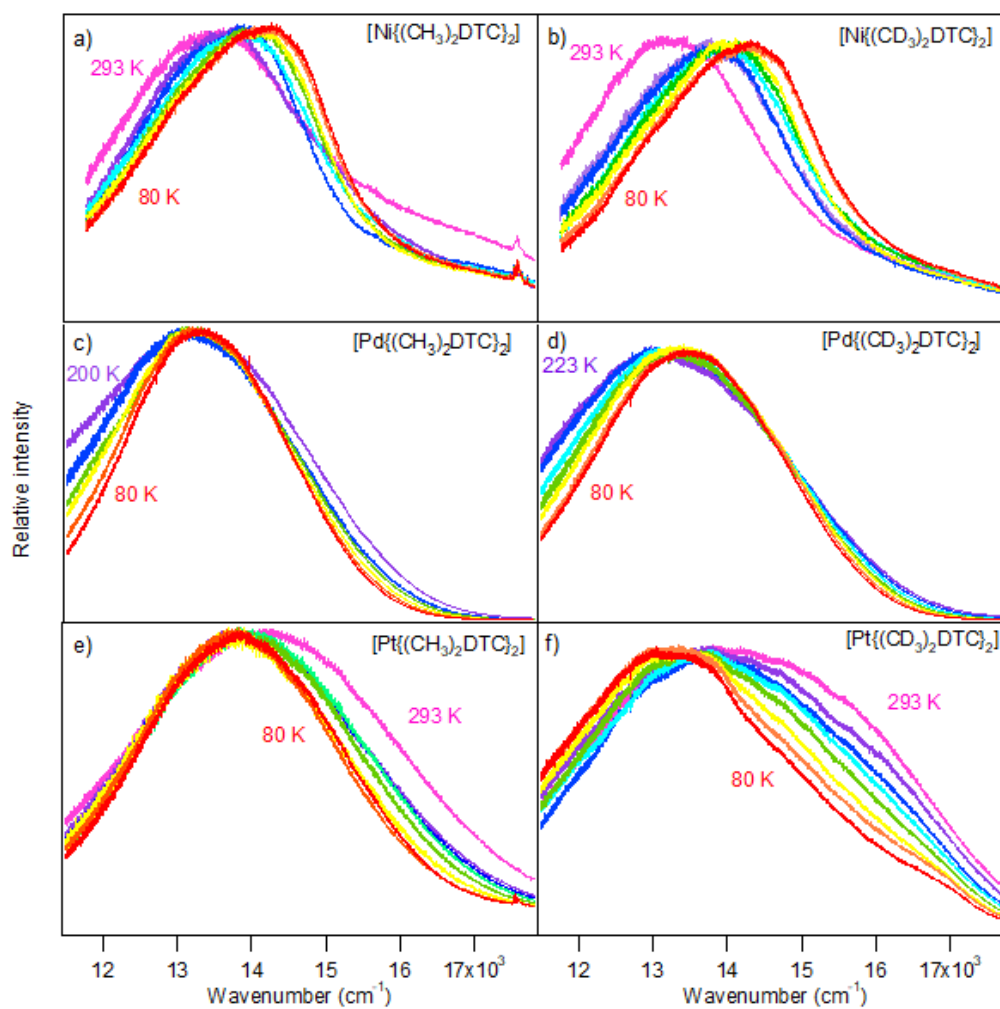


Figure A10.49. Luminescence spectra at variable temperature for a) $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, c) $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, d) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, e) $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and f) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, presented at 80 K (red), 100 K, 125 K, 150 K, 175 K, 200 K, 223 K, and 293 K (pink).

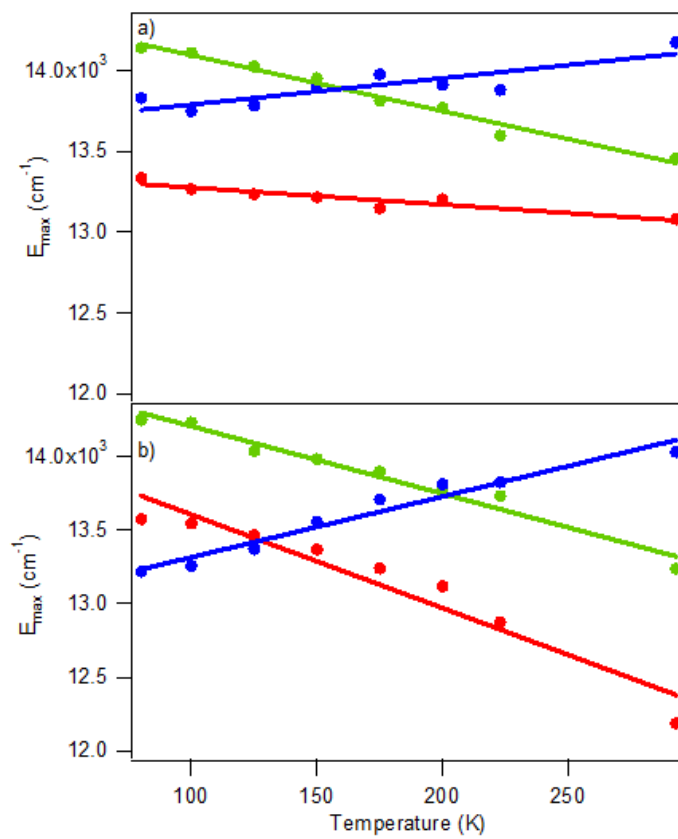


Figure A10.50. Evolution of luminescence maxima with temperature for complexes with the a) CH₃ substituents and b) CD₃ substituents. Complexes with Ni(II) are presented in green, with Pd(II) are in red and Pt(II) are in blue.

Tableau XXXIV. Comparison of $\Delta E_{\max}/\Delta T$ for the complexes.

| Metal | Substituent on ligand | $\Delta E_{\max}/\Delta T$ (cm ⁻¹ /K) |
|--------|-----------------------|--|
| Ni(II) | CH ₃ | -3.5 ± 0.2 |
| | CD ₃ | -4.6 ± 0.3 |
| Pd(II) | CH ₃ | -1.1 ± 0.2 |
| | CD ₃ | -6.4 ± 0.7 |
| Pt(II) | CH ₃ | $+1.6 \pm 0.4$ |
| | CD ₃ | $+4.1 \pm 0.4$ |

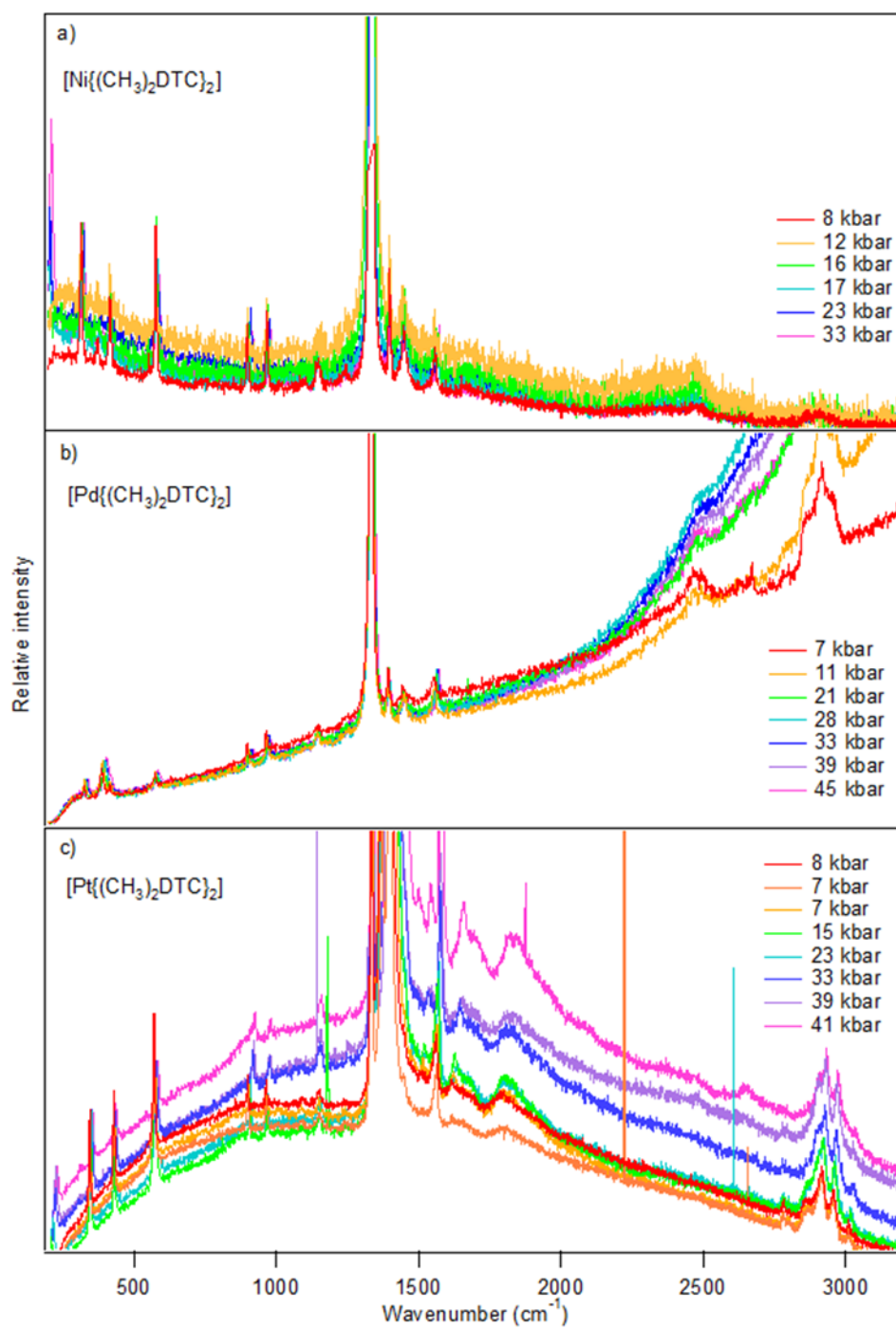


Figure A10.51. Raman spectra at variable pressure for a) [Ni{(CH₃)₂DTC}₂], b) [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and c) [Pt{(CH₃)₂DTC}₂]. The intense peak at 1300 cm⁻¹ is from the diamond in the pressure cell.

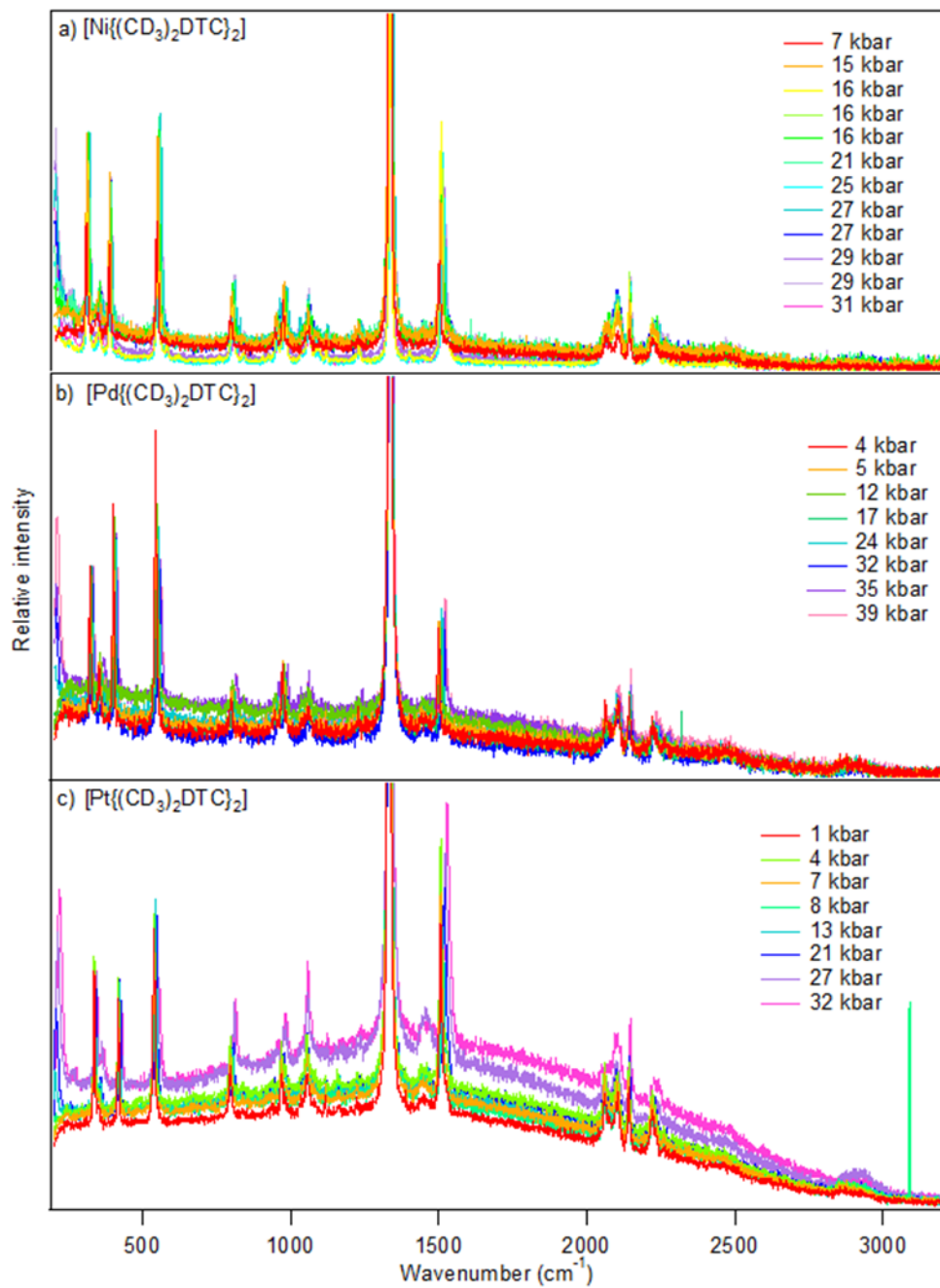


Figure A10.52. Raman spectra at variable pressure for a) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The intense peak at 1300 cm^{-1} is from the diamond in the pressure cell.

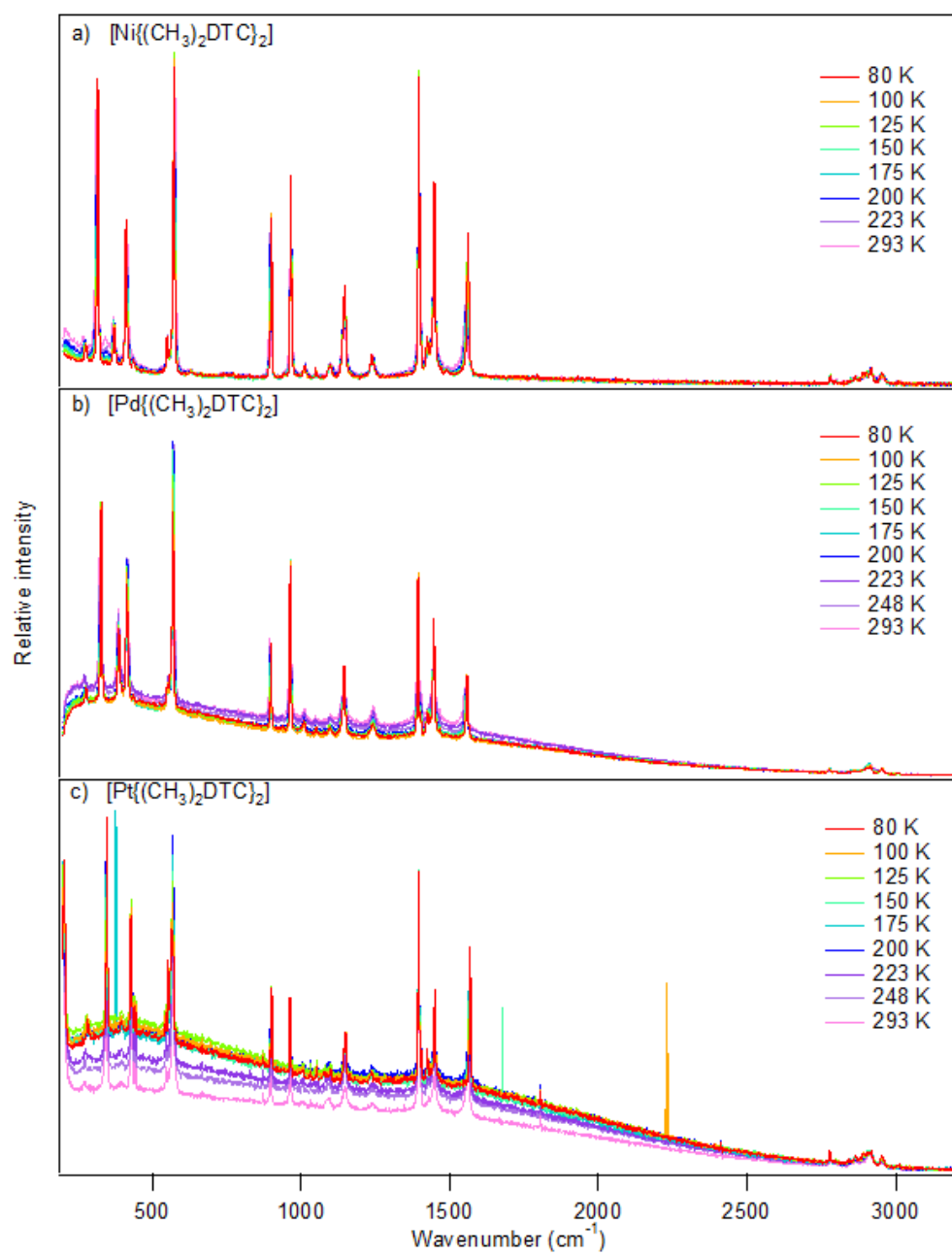


Figure A10.53. Raman spectra at variable temperature for a) [Ni{(CH₃)₂DTC}₂], b) [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and c) [Pt{(CH₃)₂DTC}₂].

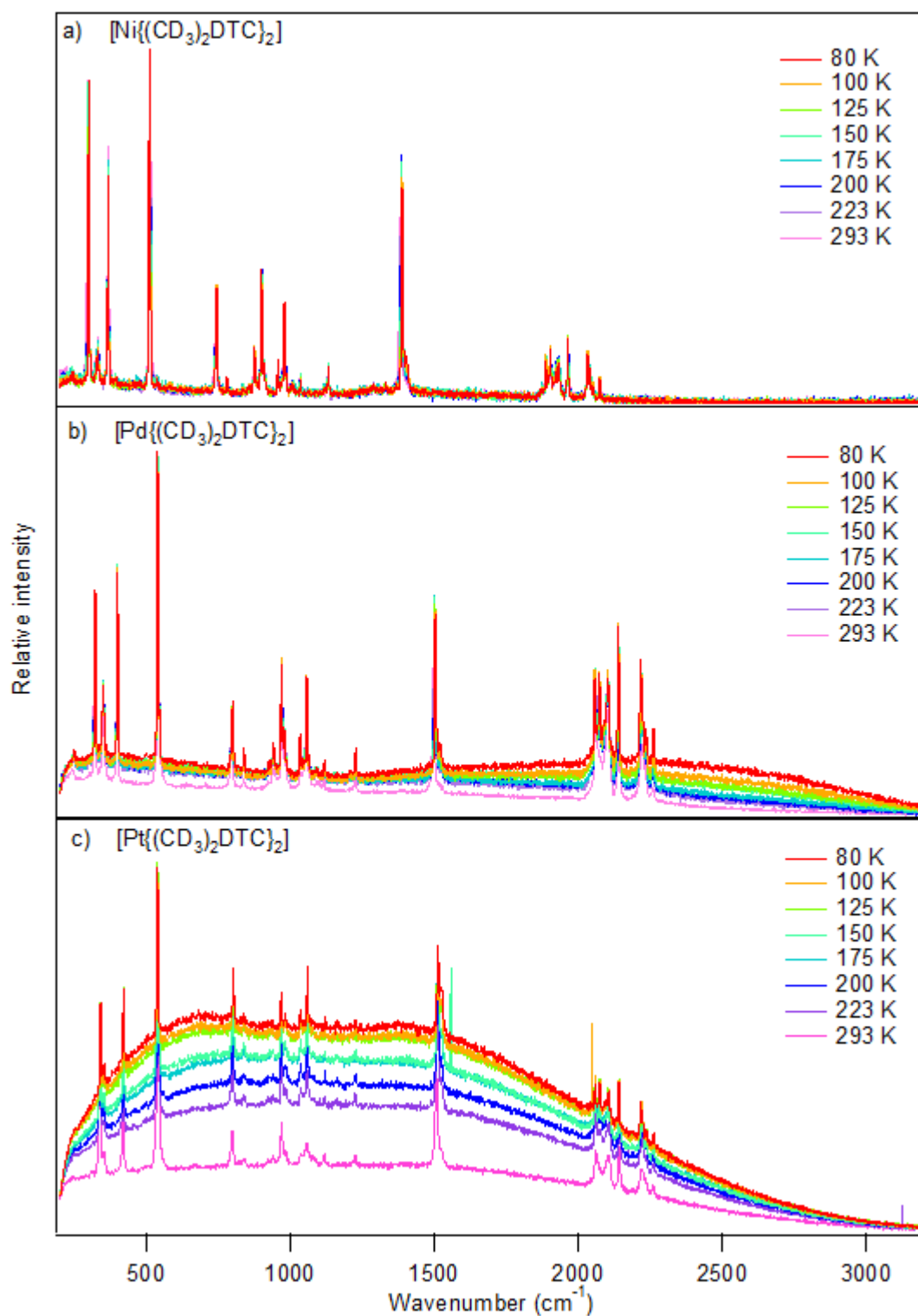


Figure A10.54. Raman spectra at variable temperature for a) $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$, b) $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and c) $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$.

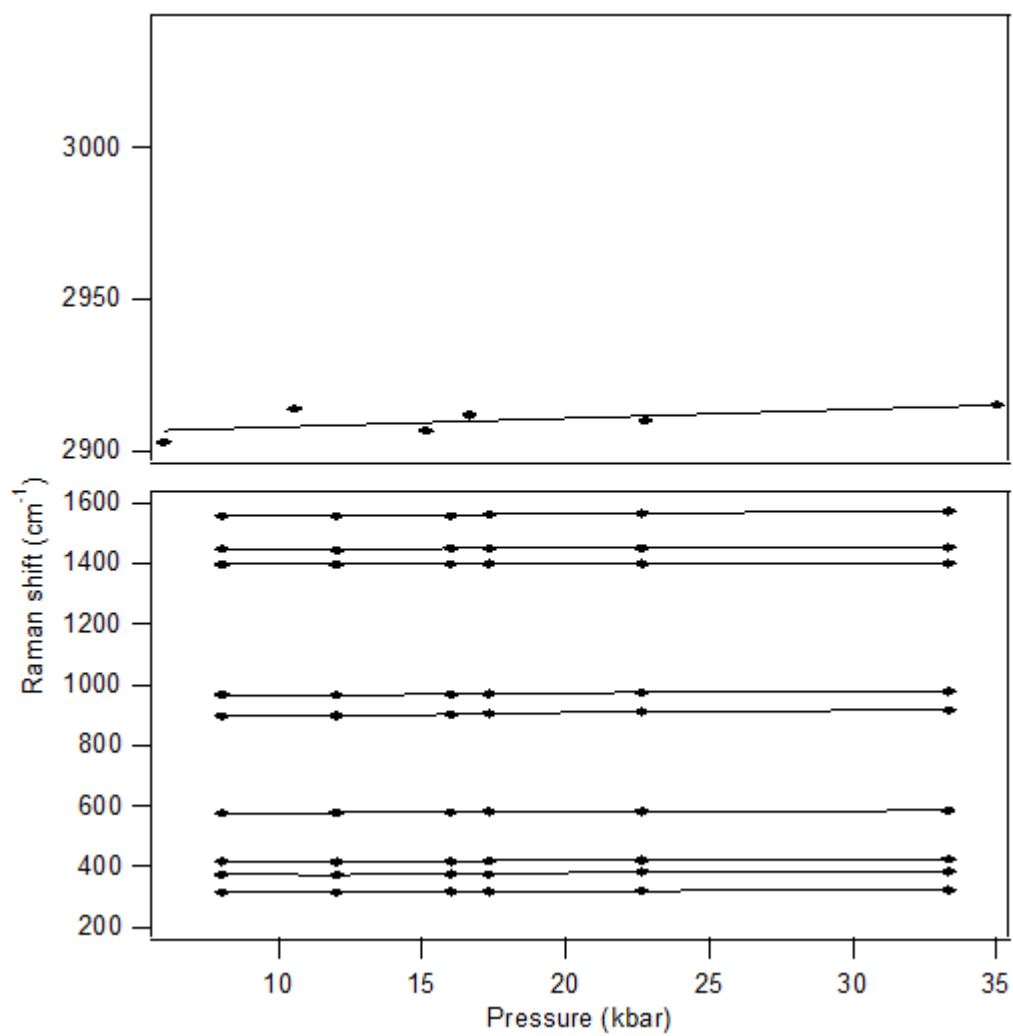


Figure A10.55. Evolution of Raman peaks with pressure for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The top figure shows a zoom in the $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region.

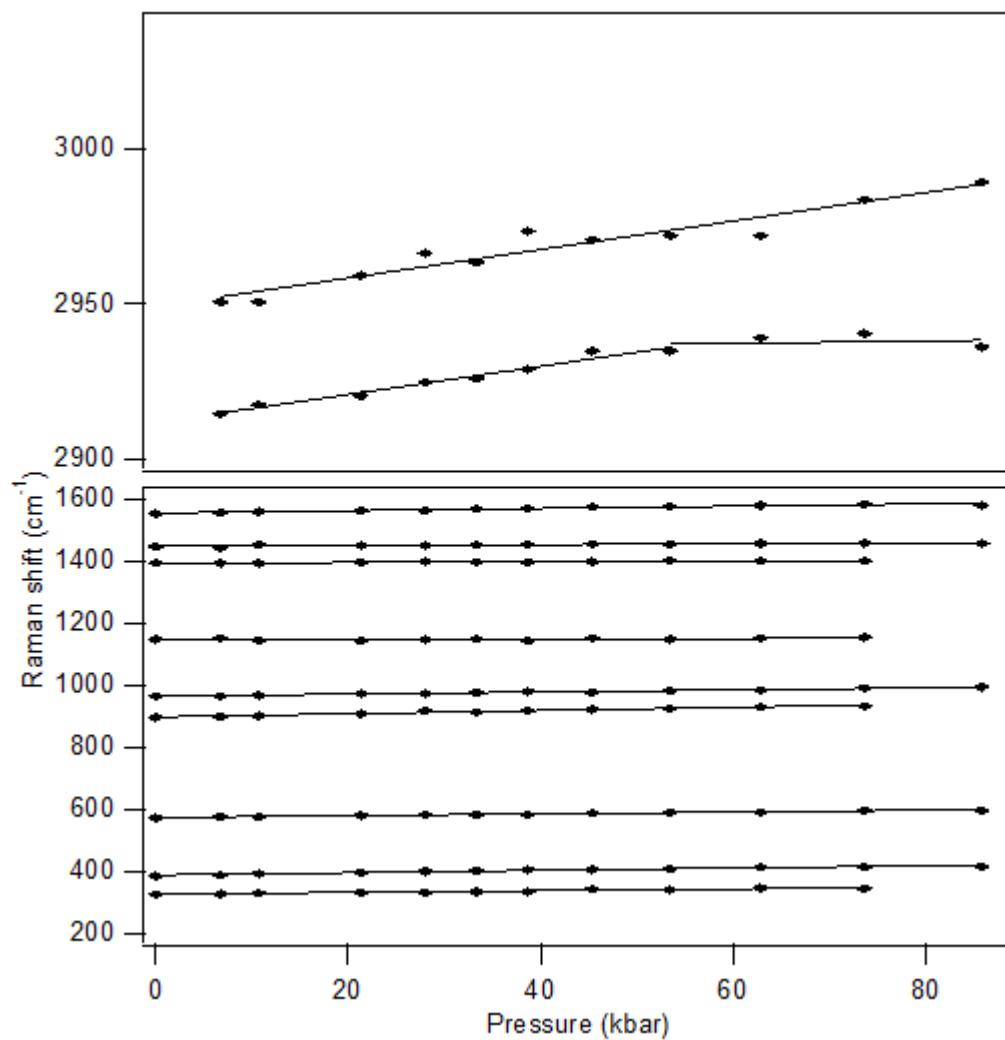


Figure A10.56. Evolution of Raman peaks with pressure for $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The top figure shows a zoom in the 2900-3000 cm^{-1} region.

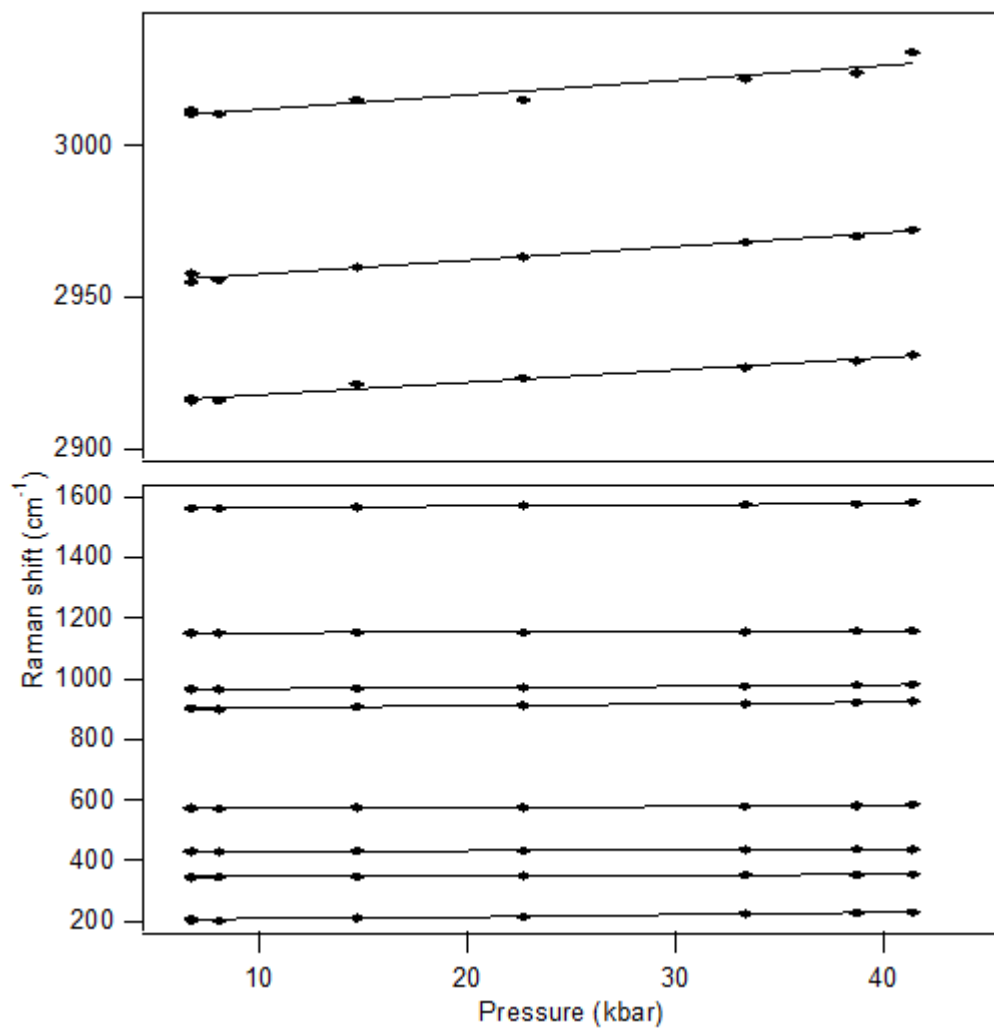


Figure A10.57. Evolution of Raman peaks with pressure for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$. The top figure shows a zoom in the $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region.

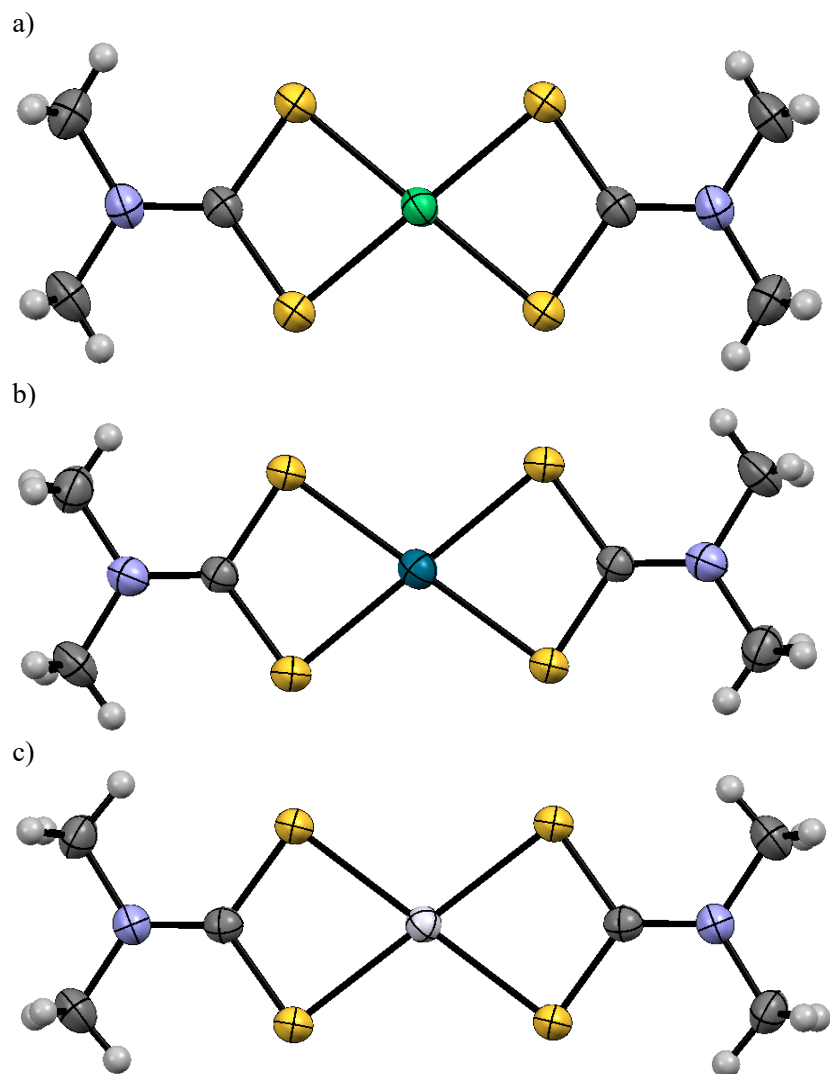


Figure A10.58. ORTEP representation of structure at high-resolution for $[\text{Ni}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (a), $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (b) and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (c). Ellipsoids are shown at 50% probability.

Tableau XXXV. Crystallographic data for $[M\{(CH_3)_2DTC\}_2]$ at 293 K.

| Metal | Ni | Pd | Pt |
|--|--|--|--|
| Empirical formula | NiS4C6N2H12 | PdS4C6N2H12 | PtS4C6N2H12 |
| M (g/mol) | 299.13 | 346.86 | 435.51 |
| Temperature/K | 293 | 293 | 293 |
| Crystal system | triclinic | triclinic | triclinic |
| Space group | P-1 | P-1 | P-1 |
| a/Å | 6.49550(10) | 6.4723(2) | 6.42320(10) |
| b/Å | 6.7935(2) | 7.0305(2) | 7.18820(10) |
| c/Å | 7.6686(2) | 7.6692(2) | 7.64270(10) |
| $\alpha/^\circ$ | 67.1090(10) | 65.5780(10) | 63.7903(8) |
| $\beta/^\circ$ | 67.3850(10) | 66.9730(10) | 66.8607(7) |
| $\gamma/^\circ$ | 85.6210(10) | 84.8060(10) | 85.0049(8) |
| Volume/Å ³ | 286.705(12) | 291.375(15) | 289.519(7) |
| Z | 2 | 2 | 1 |
| ρ_{calc}/cm^3 | 2.377 | 1.976 | 2.498 |
| μ/mm^{-1} | 8.471 | 2.266 | 12.795 |
| F(000) | 154 | 172 | 204 |
| Crystal size/mm ³ | 0.16x0.06x0.04 | 0.14x0.04x0.02 | 0.2x0.04x0.02 |
| Radiation | MoK/a ($\lambda = 0.71073$) | MoK/a ($\lambda = 0.71073$) | MoK/a ($\lambda = 0.71073$) |
| 2 θ range for data collection/ $^\circ$ | 3.267 to 40.364 | 3.194 to 40.268 | 3.176 to 41.048 |
| Index ranges | -11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13 | -11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13 | -11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14 |
| Reflections collected | 26096 | 32215 | 31062 |
| Independent reflections | 2671 | 2913 | 3499 |
| Data/restraints/parameters | 2671/0/79 | 2913/0/79 | 3499/0/79 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.282 | 1.031 | 1.011 |
| Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] | R ₁ = 0.0783, wR ₂ = 0.1506 | R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0539 | R ₁ = 0.025, wR ₂ = 0.054 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.1018, wR ₂ = 0.1506 | R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.0590 | R ₁ = 0.031, wR ₂ = 0.053 |
| Largest diff. peak/hole /eÅ ⁻³ | 1.838/-0.890 | 1.147/-0.370 | 2.850/-0.851 |

Tableau XXXVI. Crystallographic data for $[M\{(CD_3)_2DTC\}_2]$ at 293 K.

| Metal | Ni | Pd | Pt |
|--|--|--|--|
| Empirical formula | NiS4C6N2D12 | PdS4C6N2D12 | PtS4C6N2D12 |
| M (g/mol) | 311.20 | 358.88 | 447.58 |
| Temperature/K | 293 | 293 | 293 |
| Crystal system | triclinic | triclinic | triclinic |
| Space group | P-1 | P-1 | P-1 |
| a/Å | 6.4897(2) | 6.4650(3) | 6.4169(3) |
| b/Å | 6.8047(2) | 7.0476(4) | 7.2021(4) |
| c/Å | 7.6720(2) | 7.6672(4) | 7.6469(3) |
| $\alpha/^\circ$ | 67.0460(10) | 65.480(2) | 63.722(2) |
| $\beta/^\circ$ | 67.3580(10) | 67.002(2) | 66.832(3) |
| $\gamma/^\circ$ | 85.6480(10) | 84.836(2) | 85.004(3) |
| Volume/Å ³ | 286.827(15) | 291.48(3) | 289.70(3) |
| Z | 2 | 2 | 1 |
| ρ_{calc}/cm^3 | 1.802 | 2.045 | 2.566 |
| μ/mm^{-1} | 2.376 | 2.266 | 12.787 |
| F(000) | 154 | 172 | 204 |
| Crystal size/mm ³ | 0.42x0.24x0.06 | 0.08x0.04x0.04 | 0.14x0.06x0.02 |
| Radiation | MoK/a ($\lambda = 0.71073$) | MoK/a ($\lambda = 0.71073$) | MoK/a ($\lambda = 0.71073$) |
| 2 θ range for data collection/ $^\circ$ | 3.264 to 40.257 | 3.189 to 37.635 | 3.172 to 40.467 |
| Index ranges | -11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13 | -10 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12 | -11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13 |
| Reflections collected | 24328 | 17631 | 31079 |
| Independent reflections | 2724 | 2395 | 3257 |
| Data/restraints/parameters | 2724/0/79 | 2395/0/79 | 3257 /0/79 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.165 | 1.184 | 1.057 |
| Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] | R ₁ = 0.0722, wR ₂ = 0.1297 | R ₁ = 0.0443, wR ₂ = 0.0945 | R ₁ = 0.0563, wR ₂ = 0.1562 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0936, wR ₂ = 0.1411 | R ₁ = 0.0658, wR ₂ = 0.1103 | R ₁ = 0.0664, wR ₂ = 0.1652 |
| Largest diff. peak/hole /eÅ ⁻³ | 2.456/-0.920 | 1.202/-0.916 | 10.436/-1.482 |

Tableau XXXVII. Comparison of high-resolution and published structure of $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and their deuterated analogs, $[\text{Pd}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ and $[\text{Pt}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at room temperature.

| Complex | Metal | Structure | Bond length | Intermolecular distances (Å) | | | Intermolecular |
|---|--------|-----------------|-------------|------------------------------|---------|---------|----------------|
| | | | (Å) | | | | angle (°) |
| | | | C-H | M...C | M...H | M...C-H | |
| $[\text{M}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | Pt(II) | High-resolution | 0.96(6) | 3.886(4) | 2.99(6) | 156(4) | |
| | | Published | 0.96 | 3.890(5) | 2.99 | 156 | |
| | Pd(II) | High-resolution | 0.88(3) | 3.811(2) | 3.01(3) | 154(2) | |
| | | Published | 0.98 | 3.82(3) | 3.0141 | 131 | |
| $[\text{M}\{(\text{CD}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ | Pt(II) | High-resolution | 0.90(3) | 3.89(1) | 3.1(3) | 148(23) | |
| | | Published | 0.96 | 3.898(4) | 3.0028 | 155.7 | |
| | Pd(II) | High-resolution | 0.94(7) | 3.818(6) | 3.00(8) | 147(5) | |
| | | Published | 0.959 | 3.825(7) | 2.9245 | 156.7 | |

Tableau XXXVIII. Crystallographic data for [Pt{(CH₃)₂DTC}₂] at variable pressure.

| Pressure | Ambient | 5 kbar | 10 kbar |
|---|---|---|---|
| Empirical formula | PtS4C6N2H12 | PtS4C6N2H12 | PtS4C6N2H12 |
| M (g/mol) | 435.51 | 435.51 | 435.51 |
| Temperature/K | 296(2) | 296(2) | 296(2) |
| Crystal system | triclinic | triclinic | triclinic |
| Space group | P-1 | P-1 | P-1 |
| a/Å | 6.4307(4) | 6.3423(4) | 6.2343(5) |
| b/Å | 7.1953(3) | 7.1414(4) | 7.0818(12) |
| c/Å | 7.6538(7) | 7.5304(8) | 7.3621(8) |
| α /° | 63.803(5) | 63.774(6) | 63.588(5) |
| β /° | 66.893(5) | 66.810(6) | 66.751(6) |
| γ /° | 85.005(3) | 84.831(4) | 84.768(8) |
| Volume/Å ³ | 290.68(4) | 279.78(4) | 266.06(6) |
| Z | 1 | 1 | 1 |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$ | 2.488 | 2.585 | 2.718 |
| μ/mm^{-1} | 6.895 | 7.164 | 7.533 |
| F(000) | 204 | 204 | 204 |
| Radiation | AgK/a ($\lambda = 0.56086$) | AgK/a ($\lambda = 0.56086$) | AgK/a ($\lambda = 0.56086$) |
| 2 θ range for data collection/° | 2.70 to 20.96 | 2.55 to 20.50 | 2.55 to 20.82 |
| Index ranges | -7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -8 ≤ l ≤ 8 | -7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -8 ≤ l ≤ 8 | -7 ≤ h ≤ 7, -8 ≤ k ≤ 8, -8 ≤ l ≤ 8 |
| Reflections collected | 1499 | 1439 | 1326 |
| Independent reflections | 315 | 304 | 285 |
| Data/restraints/parameters | 315/42/63 | 304/42/63 | 285 /42/63 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.416 | 1.406 | 1.366 |
| Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)] | R ₁ = 0.0256, wR ₂ = 0.0878 | R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0558 | R ₁ = 0.0380, wR ₂ = 0.1037 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0256, wR ₂ = 0.0878 | R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0558 | R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1146 |
| Largest diff. peak/hole /eÅ ⁻³ | 0.515/-0.574 | 0.425/-0.484 | 0.785/-0.805 |

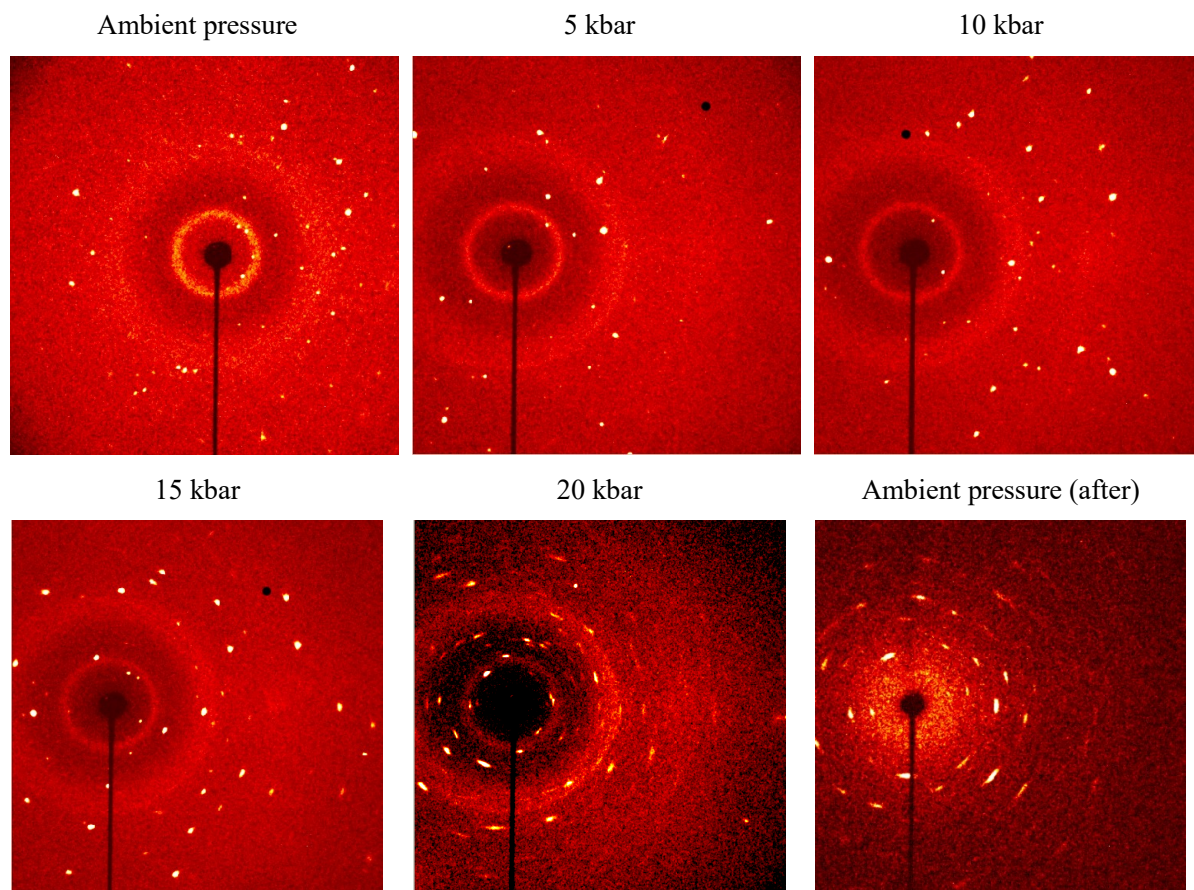


Figure A10.59. Diffraction pattern of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure.

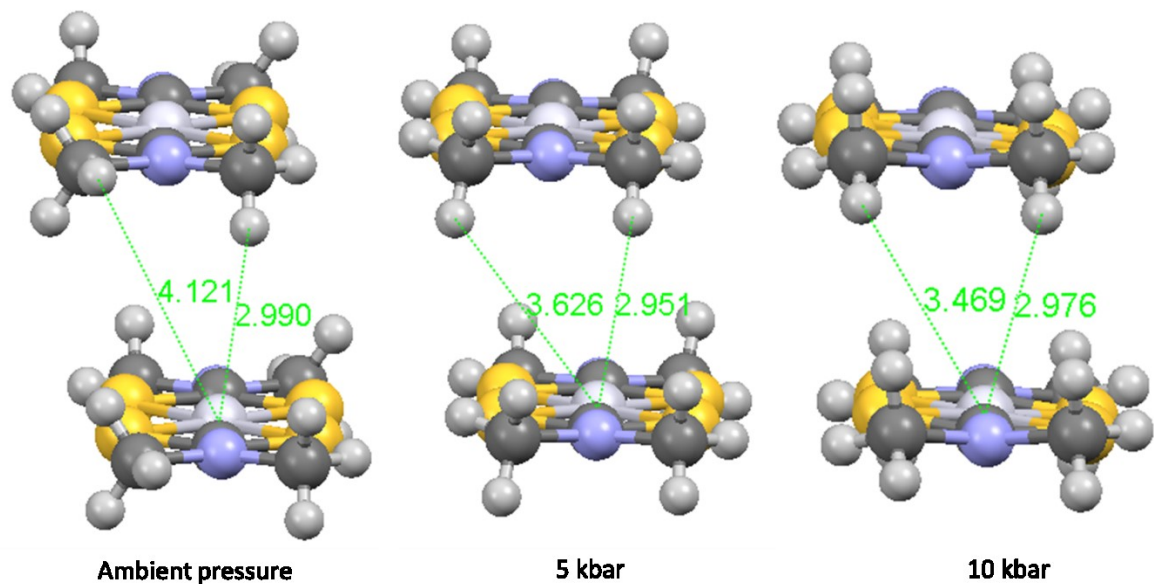


Figure A10.60. Structures of two neighbour complexes of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at variable pressure. Intermolecular $\text{Pt}\cdots\text{H-C}$ distances are shown in green.

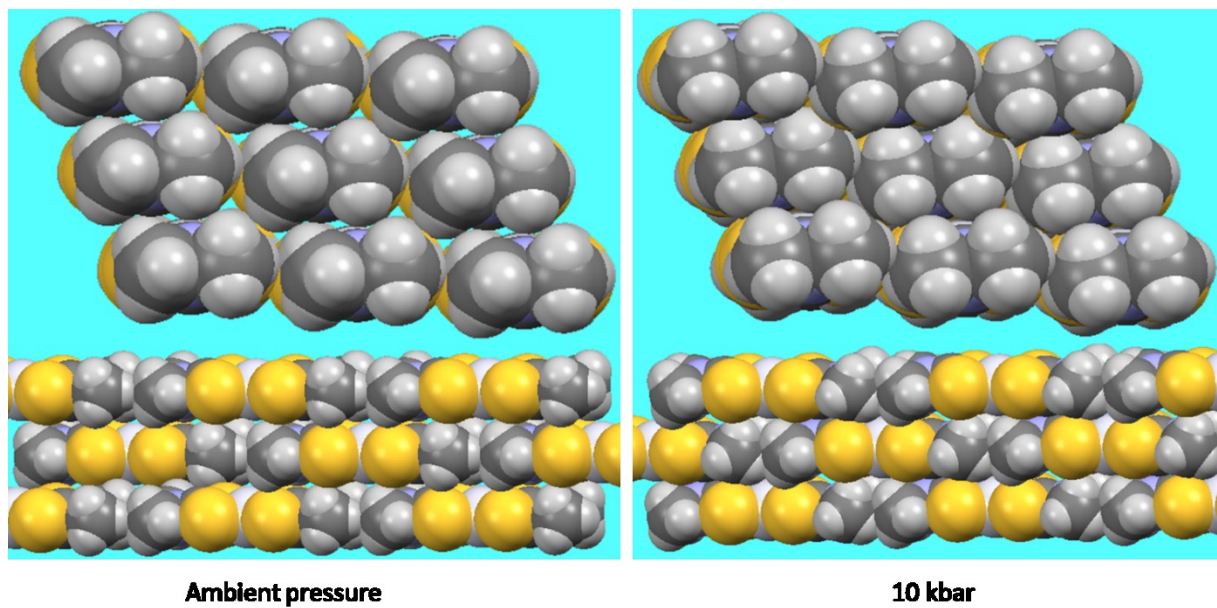


Figure A10.61. Comparison of the crystal packing in spacefill view for $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ at ambient pressure (left) and 10 kbar (right).

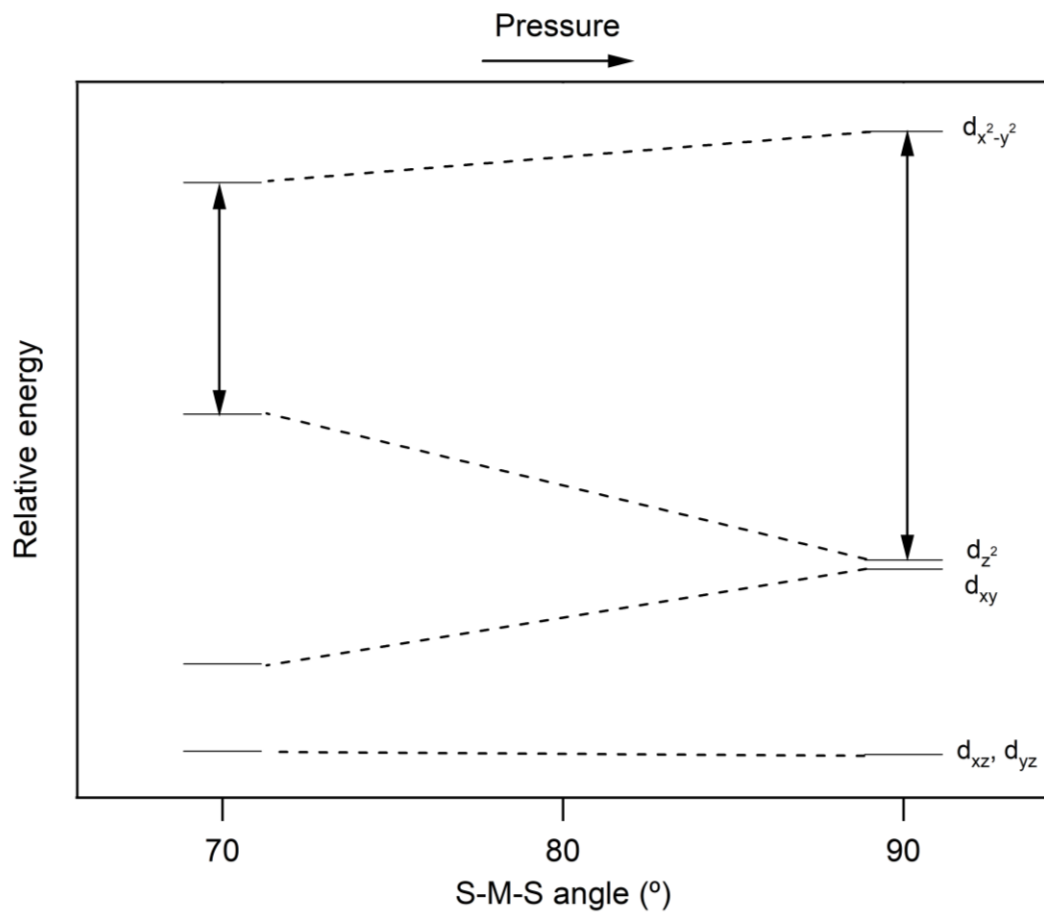


Figure A10.62. Results of AOM calculations, showing the relative energy of the d orbitals as the S-M-S angle ($^{\circ}$) is varied in a square-planar structure.

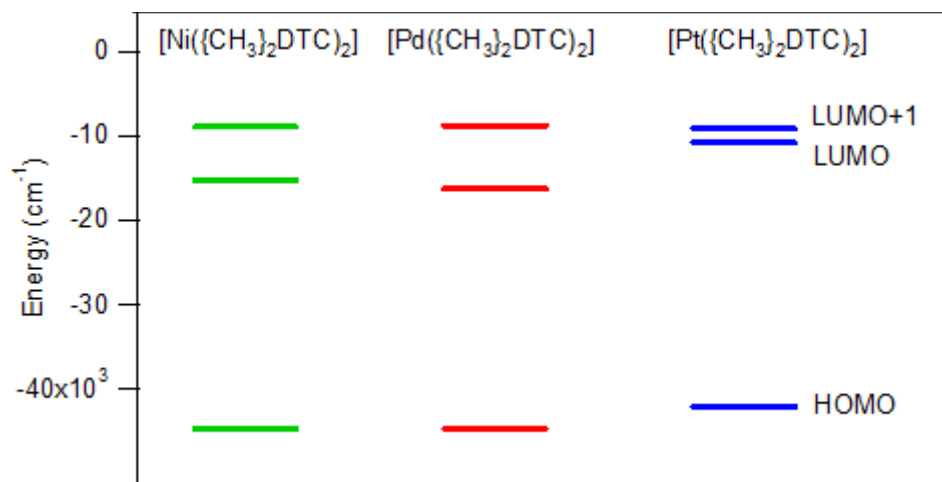


Figure A10.63. Calculated energy levels for HOMO, LUMO and LUMO +1 orbitals shown for $[\text{Ni}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (green), $[\text{Pd}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (red) and $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ (blue). Calculated energy for deuterated species are the same as the non-deuterated one. DFT calculations were performed using Gaussian 09 package (Gaussian Inc.). Ground-state geometry optimization was performed starting from the crystal structures on a single complex in the gas-phase using the B3LYP exchange-correlation functional. The basis sets used were LANL2DZ (Pt) / 6-31+G* (S)/ 6-31G (C, H, N).

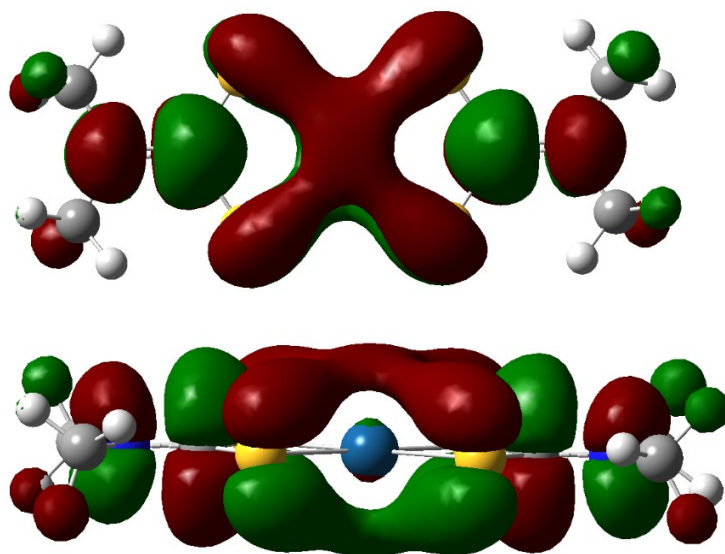


Figure A10.64. Two different views of the LUMO+1 of $[\text{Pt}\{(\text{CH}_3)_2\text{DTC}\}_2]$ visualized with an isovalue of 0.02 atomic units.

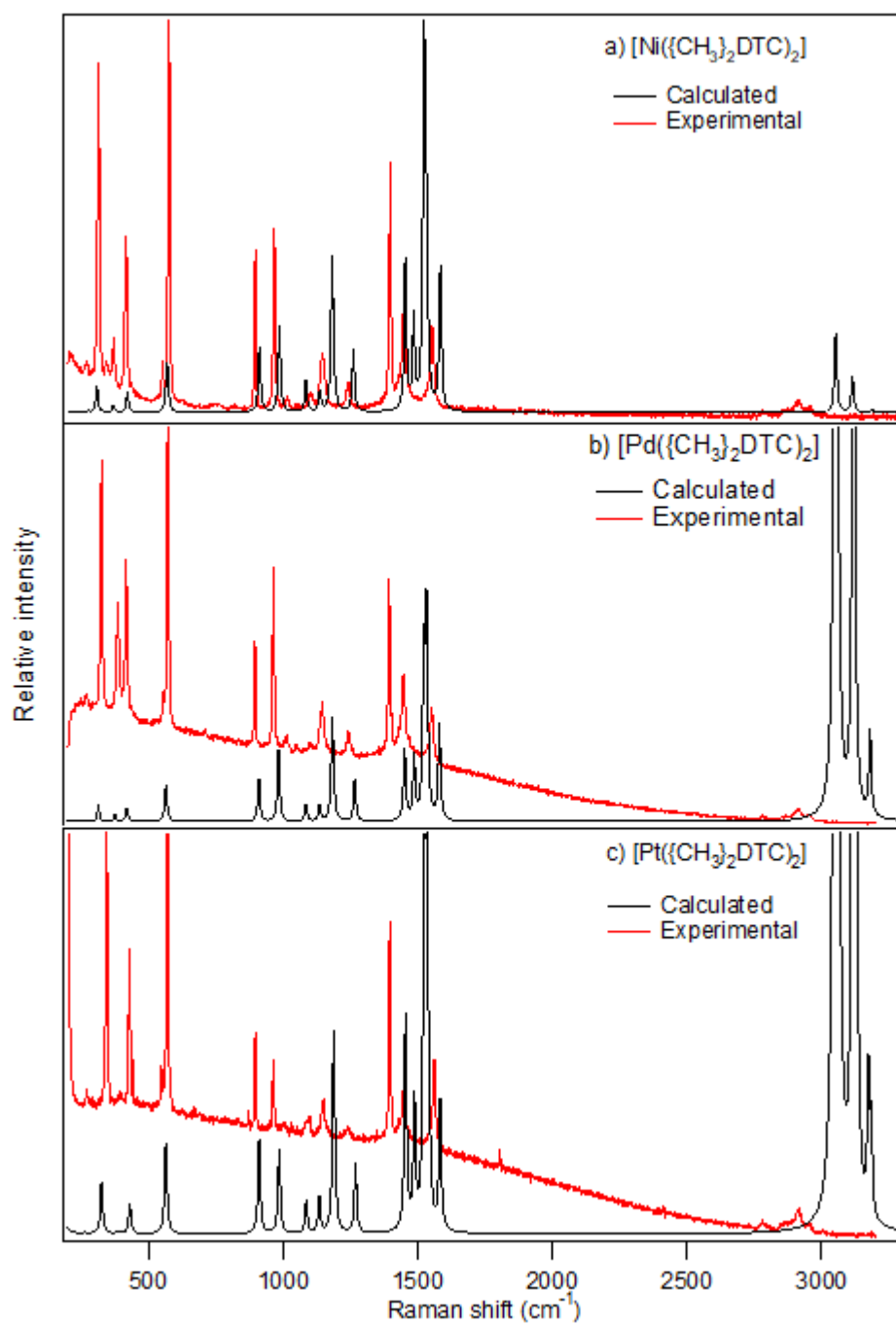


Figure A10.65. Comparison of calculated and experimental Raman spectra for a) [Ni{(CH₃)₂DTC}₂], b) [Pd{(CH₃)₂DTC}₂] and c) [Pt{(CH₃)₂DTC}₂].

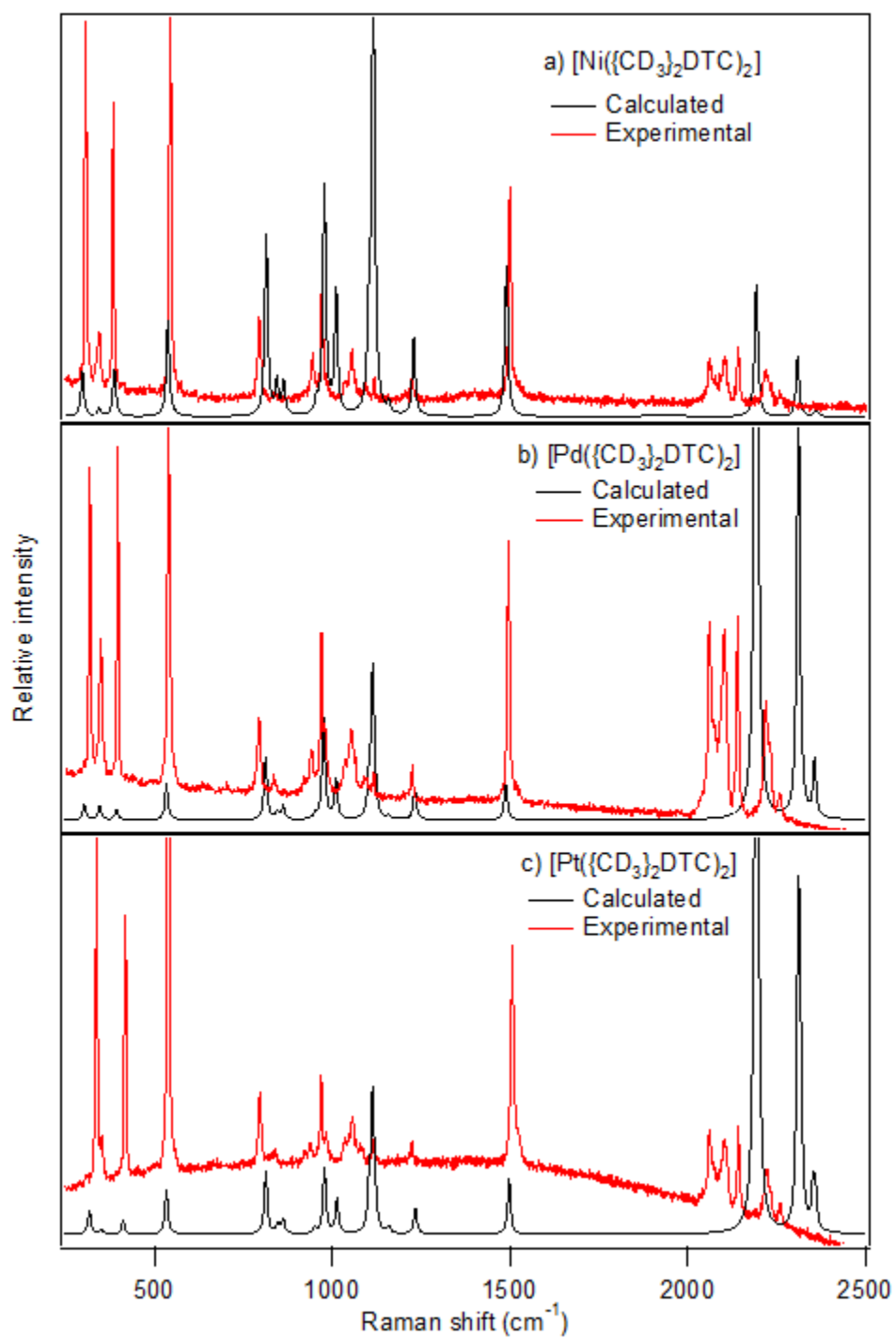


Figure A10.66. Comparison of calculated and experimental Raman spectra for a) [Ni{(CD₃)₂DTC}₂], b) [Pd{(CD₃)₂DTC}₂] and c) [Pt{(CD₃)₂DTC}₂].