

Université de Montréal

**CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DU PREMIER
ÉTAT EXCITÉ DE COMPLEXES OXO ET *trans*-DIOXO
DU RHÉNIUM(V) ET DE L'OSMIUM(VI).**

par

Carole Savoie

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

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

Août 1998

© Carole Savoie, 1998



QD

3

U54

1999

U.003

Université de Montréal

CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DU FRICTION
ÉTAT EXCITÉ DE COMPLEXES Oxo et Para-Dioxo
DU Rhenium(V) et de l'Osmium(VI).

Carole Savary

École des arts et des sciences
Département de chimie

Thèse présentée à la Faculté des arts et des sciences
en vue de l'obtention du grade de
Baccalauréat (B.A.)
en chimie

Année 1999

Reçu le 15 Mars 1999



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DU PREMIER
ÉTAT EXCITÉ DE COMPLEXES OXO ET *trans*-DIOXO
DU RHÉNIUM(V) ET DE L'OSMIUM(VI)**

présentée par:
Carole Savoie

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

.....
Professeur André L. Beauchamp, Président-rapporteur

.....
Professeur Christian Reber, Directeur de recherche

.....
Professeur Davit Zargarian, Membre du jury

.....
Professeur John A. Capobianco, Examineur externe

.....
Professeur Yves Lapine, Représentant du doyen de la F.E.S.

Thèse acceptée le: 15.12.1988

I WISH I COULD JUST TAKE A
PILL TO BE PERFECT AND I WISH
I COULD JUST PUSH A BUTTON TO
HAVE ANYTHING I WANT.

Calvin & Hobbes by Bill Watterson

SOMMAIRE

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la caractérisation de différents types de composés inorganiques et organométalliques du rhénium(III) et (V) et de l'osmium(VI). Afin de caractériser les composés chimiques, plusieurs types de spectroscopies peuvent être employés. Dans le cadre de l'étude qui nous intéresse, les spectroscopies d'absorption et de luminescence à basse température dans les domaines du visible et du proche infrarouge ont retenu notre attention. Ainsi, l'analyse des résultats spectroscopiques de complexes oxo et *trans*-dioxo des métaux précités compose ce travail.

Le coeur du travail porte sur l'étude de huit composés *trans*-dioxo du rhénium(V) avec des ligands azotés du type imidazole et éthylènediamine substitués, pour lesquels de nouvelles luminescences dans les régions précitées sont observées. Le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ (1-MeIm = 1-méthylimidazole) a été le premier composé à être étudié. Les spectres d'absorption ($14\,000 - 18\,000\text{ cm}^{-1}$) et de luminescence ($9\,500 - 14\,000\text{ cm}^{-1}$) expérimentaux présentaient une progression vibronique intéressante, située par surcroît dans un domaine énergétique beaucoup plus faible que celui mentionné dans différentes publications scientifiques pour des produits analogues tel que le $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$ ($12\,500 - 17\,000\text{ cm}^{-1}$). À partir des spectres d'absorption et de luminescence mesurés, il a été possible de caractériser l'état électronique fondamental et les deux premiers états excités. Des fréquences de vibration métal-oxygène (M=O) et métal-azote (M-N_{ligand}) de l'ordre de 900 cm^{-1} et 200 cm^{-1} ont respectivement été évaluées dans les différents états électroniques caractérisés. Il a également été

possible d'estimer l'énergie de l'origine électronique. De manière à s'assurer que les résultats obtenus provenaient bien du noyau moléculaire $[\text{ReO}_2\text{N}_4]^+$, quatre autres complexes contenant différents imidazoles substitués ont été étudiés, notamment le $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$ (vinIm = vinylimidazole), le $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]^+$ (1,2-Me₂Im = 1,2-diméthylimidazole), le $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]^+$ (iprIm = isopropylimidazole) et le $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-4-MeIm})_4]^+$ (2-Et-4-MeIm = 2-éthyl-4-méthylimidazole).

Suite à ces résultats intéressants avec des ligands monodentates, notre intérêt s'est ensuite tourné vers des ligands chélatants du type éthylènediamine. Les complexes $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ (en = éthylènediamine), $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$ (Me₄en = tétraméthyléthylènediamine) et $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]^+$ (Et₄en = tétraéthyléthylènediamine) ont été synthétisés et étudiés par les mêmes méthodes spectroscopiques et les résultats obtenus se sont avérés tout aussi intéressants. Dans le but de vérifier l'effet causé par l'atome métallique central, le complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$ a également été préparé et analysé par spectroscopie.

L'analyse théorique, basée sur la théorie quantique dépendante du temps, des spectres de luminescence de plusieurs des composés étudiés montre qu'il existe un couplage quadratique entre les coordonnées normales métal-ligand. Pour la première fois, un couplage de ce type est observé pour des vibrations métal-ligand impliquant des ligands différents. De ces calculs, des distorsions structurales Re=O et Re-N_{ligand} de l'ordre de 0,08 Å et -0,03 Å respectivement et la grandeur de la constante de couplage k_{couplage} sont évaluées.

Finalement la comparaison des spectres d'absorption et de luminescence des différents complexes *trans*-dioxo du Re(V) et de l'Os(VI), mesurés à basse température, démontre l'effet résultant de la substitution du métal et du ligand azoté sur la forme des bandes et sur l'énergie de celles-ci. Ces résultats constituent une riche base de données spectroscopiques à partir desquelles il est possible d'analyser les facteurs qui déterminent l'énergie du premier état excité des systèmes étudiés.

À ce travail imposant s'est ajouté l'étude des spectres de luminescence et d'absorption de deux catégories de composés organométalliques du rhénium(III) et du rhénium(V) sur lesquels nous retrouvons entre autres des liaisons multiples métal-oxygène et métal-azote. Les effets apportés par la variation de la température, le degré d'oxydation du rhénium, le nombre et le caractère des ligands oxo, bromo et organiques sur le centre métallique ont été étudiés pour les complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3)$ (où $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2)$, $\text{ReOCp}^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5)$, et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3)$. Il a été observé que l'intensité mesurée pour ces molécules varie beaucoup en fonction de la température. De plus, il a été remarqué que la nature des ligands présents dans la sphère de coordination du rhénium influence grandement l'énergie d'émission de ces complexes. Des maxima d'émission variant entre $9\,000\text{ cm}^{-1}$ et $15\,000\text{ cm}^{-1}$ ont été enregistrés pour cette série de complexes.

Les quatre derniers composés analysés, le $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$, le $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$, le $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ et le $\text{ReN}(\text{OPhP})_2$ sont des complexes sur lesquels on retrouve des unités chimiques $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$, et où les abréviations $\text{O}^{\wedge}\text{P}$ et OPhP représentent respectivement les ligands 1-phényl-2-(diphénylphosphino)éthanone et 2-(diphénylphosphino)phénol. Les spectres de luminescence de ces complexes contenant une seule liaison multiple métal-ligand constituent une comparaison spectroscopique jamais rapportée auparavant. De ces spectres, nous trouvons que la bande d'émission des complexes contenant l'unité $\text{Re}\equiv\text{N}$ se situe à une énergie beaucoup plus élevée (environ $8\,500\text{ cm}^{-1}$) que celle des composés $\text{Re}\equiv\text{O}$.

Mots clés: spectroscopie d'absorption, spectroscopie de luminescence, complexes *trans*-dioxo du rhénium(V), fréquence de vibration, progression vibrationnelle, couplage.

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	iv
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Liste des abréviations	xv
Dédicace	
Chapitre 1: Introduction	1
1.1 Généralités	1
1.2 Spectroscopie à basse température	11
1.3 Description du projet de recherche	14
1.4 Description de la thèse	16
Bibliographie	17
Chapitre 2: Partie Expérimentale	21
2.1 Provenance des produits	21
2.2 Synthèses	23
2.2.1 Les complexes <i>trans</i> -dioxo du rhénium(V)	23
2.2.2 Les complexes organométalliques du rhénium(III) et du rhénium(V)	28
2.2.3 Les complexes rhénium-oxo et rhénium-nitruro	31
2.3 Instrumentation	32
2.3.1 Mesures spectroscopiques à basse température	32
2.3.2 Spectroscopie d'absorption	33
2.3.3 Spectroscopie de luminescence	34
2.3.4 Mesures de durée de vie de luminescence	36
2.3.5 Traitement des données expérimentales	38
Bibliographie	40
Chapitre 3: Principes Théoriques	42
3.1 Introduction	42

3.2	Molécules étudiées	45
3.3	Principes théoriques associés aux phénomènes d'absorption et d'émission	47
3.4	Calculs des spectres théoriques	52
3.5	Couplage entre les coordonnées normales Re=O et Re-N	56
3.6	Couplage entre plusieurs niveaux électroniques	61
3.7	Calculs d'orbitales moléculaires	62
	Bibliographie	63
Chapitre 4: Spectroscopie Électronique des Complexes		
	<i>trans</i>-[ReO₂(imidazole)₄]⁺	65
4.1	Introduction	65
4.2	Résultats spectroscopiques	68
4.2.1	Les complexes <i>trans</i> -[ReO ₂ (1-méthylimidazole) ₄]I et <i>trans</i> -[ReO ₂ (vinylimidazole) ₄]I	68
4.2.2	Les complexes <i>trans</i> -[ReO ₂ (1,2-diméthylimidazole) ₄]I, <i>trans</i> -[ReO ₂ (2-éthyl-4-méthylimidazole) ₄]B(C ₆ H ₅) ₄ et <i>trans</i> -[ReO ₂ (isopropylimidazole) ₄]I	77
4.3	Analyse théorique des spectres expérimentaux	81
4.3.1	Les composés <i>trans</i> -[ReO ₂ (1-méthylimidazole) ₄]I et <i>trans</i> -[ReO ₂ (vinylimidazole) ₄]I	81
4.3.2	Le composé <i>trans</i> -[ReO ₂ (1,2-diméthylimidazole) ₄]I	95
4.4	Discussion des résultats	98
	Bibliographie	103
Chapitre 5: Spectroscopie Électronique des Complexes		
	<i>trans</i>-[MO₂(éthylènediamine)₂]ⁿ⁺ (M: Re(V) et Os(VI))	106
5.1	Introduction	106
5.2	Résultats spectroscopiques	109
5.2.1	Les complexes <i>trans</i> -[ReO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl et <i>trans</i> -[OsO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl ₂	109
5.2.1.1	Les spectres de luminescence	109
5.2.1.2	Les spectres d'absorption	118
5.2.2	Les composés <i>trans</i> -[ReO ₂ (tétraméthyléthylènediamine) ₂]Cl et <i>trans</i> -[ReO ₂ (tétraéthyléthylènediamine) ₂]B(C ₆ H ₅) ₄	128
5.2.3	Durées de vie de luminescence pour les composés <i>trans</i> -[ReO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl, <i>trans</i> -[OsO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl ₂ et <i>trans</i> -[ReO ₂ (tétraméthyléthylènediamine) ₂]Cl	133
5.3	Analyse théorique des spectres expérimentaux	137
5.3.1	Spectres de luminescence des composés <i>trans</i> -[ReO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl, <i>trans</i> -[OsO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl ₂ et <i>trans</i> -[ReO ₂ (tétraméthyléthylènediamine) ₂]Cl	137
5.3.2	Spectre d'absorption du composé <i>trans</i> -[ReO ₂ (éthylènediamine) ₂]Cl	143
5.4	Discussion des résultats	147

Bibliographie	152
Chapitre 6: Comparaison des Résultats Spectroscopiques pour les Composés <i>trans</i>-Dioxo du Rhénium(V)	155
6.1 Énergies des états émissifs	155
6.2 Structure vibronique dans les spectres de luminescence	168
Bibliographie	174
Chapitre 7: Étude Spectroscopique de Certains Composés Rhénium-Oxo et Rhénium-Nitruro	175
7.1 Introduction	175
7.2 Les complexes organométalliques rhénium-oxo	180
7.2.1 Résultats spectroscopiques	180
7.2.2 Discussion des résultats	187
7.3 Les composés rhénium(V)-oxo et rhénium(V)-nitruro	193
7.3.1 Résultats spectroscopiques	193
7.3.2 Discussion des résultats	197
Bibliographie	205
Chapitre 8: Conclusion	207
Bibliographie	213
Annexe 1: Liste des Publications et Présentations Scientifiques	A1.1
Articles scientifiques	A1.1
Présentations orales	A1.1
Affiches scientifiques	A1.2
Annexe 2: Fichiers Ayant Servi aux Calculs Théoriques	A2.1
Page de programmation pour le logiciel EMISS	A2.1
Page de programmation pour le logiciel MAGRITTE	A2.2
Page de programmation pour le logiciel CFFT	A2.3
Page de programmation pour le logiciel MIRO	A2.4
Page de programmation pour le logiciel de calcul en deux dimensions CR2DIM	A2.5
Annexe 3: Fichiers Ayant Servi aux Calculs d'Orbitales Moléculaires (Calculs EHMO)	A3.1
a) <i>trans</i> -[ReO ₂ (1-méthylimidazole) ₄] ⁺	A3.3
b) <i>trans</i> -[ReO ₂ (pyridine) ₄] ⁺	A3.6
c) <i>trans</i> -[ReO ₂ (éthylènediamine) ₂] ⁺	A3.9
d) <i>trans</i> -[OsO ₂ (éthylènediamine) ₂] ²⁺	A3.11
e) <i>trans</i> -[OsO ₂ (malonate) ₂] ²⁻	A3.13
f) ReOCl(OPhP) ₂	A3.15
g) ReN(PPh ₃)(O [^] P) ₂	A3.18

Remerciements

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1: Résumé des données spectroscopiques expérimentales pour les complexes <i>trans</i> -[ReO ₂ L ₄] ⁺ avec des ligands imidazoles substitués.	98
Tableau 4.2: Résumé des résultats de calculs pour les complexes <i>trans</i> -[ReO ₂ L ₄] ⁺ avec des ligands imidazole substitués.	99
Tableau 5.1: Fréquences de vibration observées sur les spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux du [ReO ₂ (en) ₂]Cl.	122
Tableau 5.2: Fréquences de vibration observées sur les spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux du [OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂	127
Tableau 5.3: Résumé des données spectroscopiques expérimentales pour les complexes <i>trans</i> -[MO ₂ L ₂] ⁿ⁺ avec des ligands éthylènediamines substitués.	148
Tableau 5.4: Résumé des résultats de calculs pour les complexes <i>trans</i> -[MO ₂ L ₂] ⁿ⁺ avec des ligands éthylènediamines substitués.	150
Tableau 6.1: Résumé des propriétés spectroscopiques d'émission des composés <i>trans</i> -[ReO ₂ L ₄] ⁺	156
Tableau 7.1: Énergies des maxima des bandes de luminescence et d'absorption des composés organométalliques du rhénium.	185
Tableau 7.2: Résultats de spectroscopie d'absorption en solution des complexes organométalliques du rhénium.	187
Tableau 7.3: Résultats expérimentaux de luminescence et d'absorption en solution pour les composés rhénium-oxo et rhénium-nitrure.	196

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Diagramme schématique des orbitales moléculaires pour l'unité <i>trans</i> -[ReO ₂] ⁺	4
Figure 1.2:	Diagramme schématique des orbitales moléculaires pour l'unité [ReO] ³⁺	6
Figure 1.3:	Ligands azotés utilisés pour réaliser l'étude spectroscopique détaillée dans les Chapitres 4, 5 et 6.	9
Figure 2.1:	Montage utilisé pour la double protonation de l'éthylènediamine.	25
Figure 2.2:	Système optique utilisé pour les mesures de luminescence.	35
Figure 2.3:	Schéma du montage utilisé lors des mesures de durée de vie.	37
Figure 3.1:	(a) Molécule type étudiée dans ce projet, (b) Orbitales moléculaires dans un système D _{4h} , incluant la configuration électronique de l'état fondamental, (c) États électroniques pour le système étudié.	46
Figure 3.2:	Surfaces d'énergie potentielle impliquées dans les phénomènes d'absorption et de luminescence.	48
Figure 3.3:	Surfaces d'énergie potentielle et transition d'émission pour un système où $\Delta Q=0$ et où $\Delta Q \neq 0$, courbes d'autocorrélation et spectres calculés résultant du calcul théorique de tels systèmes.	50
Figure 3.4:	Surfaces d'énergie potentielle à deux dimensions pour $k_{couplage} = 0$ et pour $k_{couplage} = x^2y$	59
Figure 4.1:	Les ligands imidazoles étudiés.	66
Figure 4.2:	Spectres de luminescence et d'absorption expérimentaux du complexe <i>trans</i> -[ReO ₂ (1-MeIm) ₄] ⁺	70

Figure 4.3:	Spectres de luminescence expérimentaux des complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$	73
Figure 4.4:	Variation de l'intensité de luminescence en fonction de la température pour les complexes <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(\text{vinim})_4]\text{I}$	75
Figure 4.5:	Spectres de luminescence expérimentaux des composés $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$, $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]\text{BPh}_4$	78
Figure 4.6:	Spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux du $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$, ainsi que les spectres calculés par un modèle utilisant des surfaces d'énergie potentielle harmoniques.	83
Figure 4.7:	Comparaison des spectres de luminescence expérimentaux et calculés avec un système harmonique et couplé pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et le $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$	86
Figure 4.8 :	(a) Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle harmonique pour le composé <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$. La portion sombre représente le paquet d'onde à un temps $t_0 = 0$ fs.	87
Figure 4.8:	(b) Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle harmonique pour le composé <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$. La portion sombre représente le paquet d'onde calculé à un temps $t_1 = 69$ fs.	90
Figure 4.9:	(a) Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle couplé pour le composé <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(1\text{MeIm})_4]\text{I}$. La portion sombre représente le paquet d'onde à un temps $t_0 = 0$ fs.. . . .	92
Figure 4.9:	(b) Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle couplé pour le composé <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$. La portion sombre représente le paquet d'onde calculé à un temps $t_1 = 69$ fs.	93
Figure 4.10:	Courbes d'autocorrélation pour le calcul harmonique et le calcul incluant le couplage entre les modes de vibration, ainsi que la différence entre ces deux courbes d'autocorrélation.	94
Figure 4.11:	Spectres expérimental K et calculé pour le complexe $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$	97
Figure 5.1:	Les ligands bidentates éthylènediamines étudiés.	107

Figure 5.2:	Spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux du composé <i>trans</i> -[ReO ₂ (en) ₂]Cl.	111
Figure 5.3:	Spectres de luminescence et d'absorption du composé [OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂	114
Figure 5.4:	Spectres de luminescence à température variable des complexes [ReO ₂ (en) ₂]Cl et [OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂ , ainsi que les courbes de décroissance de l'intensité de luminescence en fonction de la température.	117
Figure 5.5:	Spectre d'absorption du complexe [ReO ₂ (en) ₂]Cl, détail de la bande d'absorption associée à la transition ¹ A _{1g} → ³ E _g et variation de l'intensité de l'absorbance de la bande de transition ¹ A _{1g} → ¹ E _g en fonction de la température.	120
Figure 5.6:	Spectre d'absorption du complexe [OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂ et détail de la bande résultant de la transition ¹ A _{1g} → ³ E _g	125
Figure 5.7:	Spectres de luminescence des composés [ReO ₂ (en) ₂]Cl, [ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl et [ReO ₂ (Et ₄ en) ₂]B(C ₆ H ₅) ₄	130
Figure 5.8:	Spectres de luminescence à température variable pour les complexes [ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl et [ReO ₂ (Et ₄ en) ₂]BPh ₄ , ainsi que la courbe de décroissance de l'intensité de luminescence pour le complexe [ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl en fonction de la température.	132
Figure 5.9:	Durée de vie de luminescence des composés [ReO ₂ (en) ₂]Cl, [OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂ et [ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl.	135
Figure 5.10:	Comparaison des spectres de luminescence expérimentaux et calculés avec un système harmonique et couplé pour le [ReO ₂ (en) ₂]Cl et le [ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl.	138
Figure 5.11:	Comparaison graphique des spectres de luminescence calculés par des surfaces d'énergie potentielle harmoniques et par des surfaces d'énergie potentielle où l'on retrouve un couplage entre les coordonnées normales Re=O et Re-N _{ligand} pour le composé [ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl.	142
Figure 5.12:	Comparaison des spectres d'absorption expérimental et calculés pour des couplages de 0 et 3 000 cm ⁻¹ pour le complexe [ReO ₂ (en) ₂]Cl.	145
Figure 6.1:	Niveaux d'énergie calculés pour les complexes <i>trans</i> -[ReO ₂ (1-méthylimidazole) ₄] ⁺ , <i>trans</i> -[ReO ₂ (pyridine) ₄] ⁺ et <i>trans</i> -[ReO ₂ (éthylènediamine) ₂] ⁺	158

Figure 6.2:	Orbitales impliquées dans la détermination des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$	160
Figure 6.3:	États électroniques pour les complexes <i>trans</i> -dioxo du rhénium (V), de configuration électronique d^2 , en fonction de Δ_π . L'état fondamental $^1A_{1g}$ est évalué pour des valeurs de $K_{xy} = 1\,950\text{ cm}^{-1}$ et de $K_{xy} = 2\,500\text{ cm}^{-1}$	165
Figure 6.4:	Surfaces d'énergie potentielle le long des coordonnées normales symétriques $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ pour les complexes <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]^+$ et <i>trans</i> - $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$	170
Figure 7.1:	Complexes organométalliques du Re(III) et du Re(V) étudiés par spectroscopie d'absorption et de luminescence à basse température.	176
Figure 7.2:	Molécules utilisées pour l'étude spectroscopique des composés rhénium-oxo et rhénium-nitruro.	178
Figure 7.3:	Spectres de luminescence à température variable des complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$	181
Figure 7.4:	Variation des intensités de luminescence en fonction de la température pour les composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$	184
Figure 7.5:	Spectres d'absorption à l'état solide des composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$, $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{-CH}_3(2\text{-butyne})$	186
Figure 7.6:	Énergies du premier état excité pour la série de composés organométalliques du rhénium(III) et (V).	190
Figure 7.7:	Spectres de luminescence des composés $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$, $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ et $\text{ReN}(\text{OPhP})_2$	195
Figure 7.8:	Énergie moyenne du premier état excité pour les composés rhénium-nitruro et rhénium-oxo.	199
Figure 7.9:	Région HOMO-LUMO des diagrammes d'orbitales moléculaires pour les composés $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ et $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$	201
Figure 7.10:	Orbitales impliquées dans la détermination des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les complexes $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ et $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$	203

LISTE DES ABRÉVIATIONS

1-MeIm	1-méthylimidazole
1,2-Me ₂ Im	1,2-diméthylimidazole
2-Et-4(5)-MeIm	2-éthyl-4(5)-méthylimidazole
Å	Angstrom
abs	absorption
(aq)	aqueux
<i>B, C</i>	paramètres de Racah, traitant des répulsions interélectroniques
BPh ₄ ⁻	ion tétraphénylborate (B(C ₆ H ₅) ₄) ⁻
<i>c</i>	vitesse de la lumière (2,997×10 ¹⁰ cms ⁻¹)
CACAO	Computer Aided Composition of Atomic Orbitals
cm ⁻¹	Nombre d'onde
CN, CN-	ligand cyano
Cp*	pentaméthylcyclopentadiène (C ₅ (CH ₃) ₅)
$\Delta_{im,py}$	différence énergétique entre les surfaces d'énergie potentielle diabatique et adiabatique
DMSO	diméthylsulfoxyde
$\Delta\pi$	différence énergétique entre les orbitales b _{2g} (HOMO) et e _g (LUMO) d'un complexe <i>trans</i> -[ReO ₂ L ₄] ⁺ dans un système de

	symétrie D_{4h}
$\Delta Q_{x,y}$	variation le long des coordonnées normales x et y
$\delta r_{x,y}$	distorsion structurale d'une liaison le long de x ou y
Δt	intervalle de temps
ϵ	coefficient d'absorptivité molaire ($L\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
E_0	Énergie de l'origine électronique
$E_{0 \rightarrow n}$	énergie de la transition électronique entre les états vibrationnels 0 et n
EHMO	Extended Hückel Molecular Orbital
$E_{\text{max, abs}}$	énergie maximale d'absorption
$E_{\text{max, lum}}$	énergie maximale de luminescence
en	éthylènediamine
Et ₄ en	tétraéthyléthylènediamine
EtOH	éthanol
eV	électron-volt ($1\text{eV} = 8065,49\text{ cm}^{-1}$)
<i>exp</i>	exponentielle
fs	femtoseconde (10^{-15} seconde)
g	gramme
(g)	gazeux
Γ	facteur de largeur de bande (cm^{-1})
h	constante de Planck ($\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
\hbar	$h/2\pi$
$h\nu$	énergie de la radiation ultraviolette, visible ou proche infrarouge
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

$h\omega_{x,y}$	fréquence de vibration selon x et y
$I_{abs}(\omega)$	intensité d'absorption
$I_{lum}(\omega)$	intensité de luminescence
iprIm	isopropylimidazole
IR	infrarouge
K	Kelvin
$k_c, k_{couplage}$	constante de couplage
kT	énergie thermique
$k_{x,y}$	fréquence de vibration selon x et y
K_{xy}	paramètre de répulsions électroniques
λ	longueur d'onde
(l)	liquide
L	ligand azoté, litre
λ_{max}	longueur d'onde maximale
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer (Transfert de charge du ligand vers le métal)
lum	luminescence
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	mètre
M	molaire, mole/litre
M, m	masse
Me ₄ en	tétraméthyléthylènediamine
mL	millilitre
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (Transfert de charge du métal au ligand)

mm^2, cm^2	unité de surface en millimètres ou centimètres carrés
mmole	millimole
μs	microseconde (10^{-6} seconde)
MV^{2+}	méthylviologen
n	orbitale moléculaire non-liante
$\nu_{0 \rightarrow n}$	fréquence de vibration entre les états vibrationnels 0 et n
N_1, N_3	positions 1 et 3 des atomes d'azote
<i>n.d.</i>	non déterminé
nm	nanomètre (10^{-9} m)
ns	nanoseconde (10^{-9} seconde)
OEt^-	groupement éthanolate
OM	orbitale moléculaire
OPhP	2-(diphénylphosphino)phénol
OPPh_3	oxyde de triphénylphosphine
$\text{O}^{\wedge}\text{P}$	1-phényl-2-(diphénylphosphino)éthanone
π	orbitale moléculaire pi (π) liante
π^*	orbitale moléculaire pi (π) antiliante
PIR	proche infrarouge
$\text{PPh}_3, \text{P}\phi_3$	triphénylphosphine ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)
py	pyridine
$Q_{\text{Re-N}}$	coordonnée normale le long de la liaison Re-N
$Q_{\text{Re=O}}$	coordonnée normale le long de la liaison Re=O
$Q_{x,y}$	coordonnées normales selon x et y
$Q_x^u Q_y^v$	expression du couplage entre les coordonnées normales x et y

R	groupement alkyle
RMN	résonance magnétique nucléaire
σ	orbitale moléculaire sigma (σ) liante
σ^*	orbitale moléculaire sigma (σ) antiliante
(s)	solide
salen	ligand N,N'-bis(salicylaldéhyde)-éthylènediimino
t, t_0, t_1	temps
THF	tétrahydrofuranne
tmc	1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane
tolan	diphénylacétylène, ($H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5$)
u.a.	unité arbitraire
UV	ultraviolet
UV-Vis	ultraviolet-visible
V_{ham}	surface d'énergie potentielle harmonique
vinIm	vinylimidazole
Vis	visible
W	puissance, watt
$\omega'_{x,y}$	fréquence de vibration de l'état excité pour x ou y
$\omega_{x,y}$	fréquence de vibration de l'état fondamental pour x ou y
X	halogène
YAeHMOP	Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package
° C	degrés Celsius
$\langle \phi \phi(t) \rangle$	autocorrélation (recouvrement) des fonctions d'onde

À ceux qui ont cru en mon rêve,

Marie,

Daniel

et Nathalie

Chapitre 1:

INTRODUCTION

1.1 Généralités

La première question que l'on peut se poser en ce début de chapitre est: "Pourquoi travailler avec le rhénium?" Le rhénium est un métal de transition pouvant adopter une multitude de degrés d'oxydation, les plus fréquemment rencontrés varient entre -3 et +7.¹ Ce vaste domaine de degrés d'oxydation permet au chercheur de préparer et d'analyser une très grande variété de complexes métalliques possédant divers types de ligands. Les degrés d'oxydation les mieux connus sont +3 ($5d^4$), +5 ($5d^2$) et +7 ($5d^0$), par contre l'ion métallique qui nous intéresse plus particulièrement est le rhénium(V). À ce degré d'oxydation, le rhénium, de configuration électronique $[\text{Xe}] 5d^2$, forme principalement des composés au sein desquels se retrouvent des liaisons multiples avec l'oxygène et l'azote.² Les complexes rhénium-oxo formés possèdent majoritairement des unités $[\text{ReO}_2]^+$ dans lesquels une séquence oxygène-rhénium-oxygène linéaire est confirmée par étude cristallographique.³ On retrouve également différents types de composés contenant des unités $[\text{Re}\equiv\text{O}]^{3+}$ et $[\text{Re}\equiv\text{N}]^{2+}$. De façon générale, le rhénium(V) donne accès à une vaste gamme de produits au sein desquels se retrouvent à la fois des liaisons métal-ligand simples et multiples. La spectroscopie électronique à basse température nous permet de mesurer les énergies des différents états impliqués, pour ainsi avoir une idée quantitative des orbitales moléculaires et finalement parvenir à caractériser les liaisons au sein de ces composés

Depuis quelques années les composés monooxo et *trans*-dioxo de métaux de

transition occupent une place de choix en photochimie. Pour cette raison, plusieurs études ont été faites de manière à caractériser la structure électronique de ces complexes et aussi pour parvenir à comprendre et expliquer les patrons de réactivité de ces espèces.^{4,5} Ces composés *trans*-dioxo métalliques sont notamment utilisés en catalyse comme agent oxydant,^{6,7} comme agent de métathèse d'oléfine,⁸⁻¹¹ ou encore pour leur propriétés électrochimiques intéressantes.¹²⁻¹⁶ Les métaux qui suscitent le plus grand intérêt en la matière sont le ruthénium et l'osmium,^{13,14,16-26} et plus récemment le rhénium.^{12,26,27} Depuis, plusieurs études ont été faites de manière à examiner et comprendre les propriétés électroniques^{12,28,29} et spectroscopiques²⁸⁻³⁴ de composés du rhénium(V), et ce tant à l'état solide qu'en solution.³⁵ Le but principal visé par le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans le même ordre d'idées. Nous nous proposons de caractériser, par spectroscopie d'absorption et de luminescence à basse température, l'état électronique fondamental et les premiers états excités d'un certain nombre de composés *trans*-dioxo du rhénium(V). Ce travail nous permet également de caractériser qualitativement la structure électronique desdits complexes.

Certains composés du Re(V) peuvent participer à des réactions de transfert d'électrons dans l'état excité, de manière à former une espèce de rhénium(VI) qui possède des propriétés oxydantes puissantes. Un tel exemple serait le transfert d'un électron du Re(V) vers le méthylviologen (MV²⁺) en présence de radiations de longueur d'onde supérieure à 450 nm (énergie inférieure à 22 000 cm⁻¹)¹² d'après l'équation suivante:



L'espèce de rhénium(VI) peut être générée par photolyse, tel que défini dans l'équation décrite ci-haut ou encore par procédé électrochimique.^{12,36-39} À cause de son puissant caractère oxydant, le Re(VI) peut oxyder une fonction alcool en la cétone correspondante ou encore oxyder une fonction silane.⁴⁰ Il est également possible de transférer un atome d'oxygène d'un oxyde de métal de transition vers un substrat organique.^{4,19,27-30,41-43} Cette approche est couramment utilisée en synthèse,^{6,44,45} notamment lors de la synthèse des composés du type ReO₂CH₃(R-C≡C-R) à partir du

ReO₃CH₃ en présence de triphénylphosphine. Selon l'équation suivante⁴⁴ la triphénylphosphine sert de substrat organique, lequel est oxydé pendant la réaction chimique

$$\text{ReO}_3\text{CH}_3 + \text{R-C}\equiv\text{C-R} + \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{R-C}\equiv\text{C-R}) + \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \quad (1.2)$$

Les unités rhénium-nitruro (Re≡N) sont isoélectroniques aux unités rhénium-oxo jusqu'alors présentées; et de ce fait une chimie similaire s'est développée tout autour de cette famille de complexes.^{34,41,42,46-48} Il a récemment été démontré qu'il était possible à partir d'un composé nitruro du manganèse(V) (configuration électronique: 3d²) du type MnN(salen), de procéder au transfert d'un atome d'azote vers un substrat organique ou inorganique.⁴⁹⁻⁵²

Pour comprendre d'où proviennent les propriétés spectroscopiques et la réactivité des liaisons métal-oxo et métal-nitruro, il faut se référer aux deux diagrammes d'orbitales moléculaires présentés aux pages suivantes. Il est important de mentionner que ces diagrammes sont basés sur des calculs sommaires d'orbitales moléculaires⁵³ pour les deux unités étudiées; ce qui implique que ces diagrammes sont hypothétiques et que la disposition des orbitales moléculaires n'est qu'approximative. Les deux prochaines figures nous aident cependant à illustrer la nature des liaisons multiples métal-oxo et servent de point de départ qualitatif pour l'analyse des résultats spectroscopiques qui composent ce travail. Des schémas d'orbitales moléculaires impliquant des échelles énergétiques réelles seront présentées aux Chapitres 6 et 7.

La Figure 1.1 détaille le diagramme fragmentaire des orbitales moléculaires pour l'unité [ReO₂]⁺, sans tenir compte des ligands équatoriaux. En réalité pour les composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺, la présence des ligands oxo et des ligands azotés, ainsi que leur forte tendance à former des liaisons σ et π causent la scission des orbitales 5d, représentées ici comme étant dégénérées. Les orbitales 2p des oxygènes devraient également être dégénérées les unes par rapport aux autres, cependant pour des raisons de clarté celles-ci ont été légèrement décalées sur la figure suivante. Dans ce diagramme, deux électrons proviennent du rhénium(V) et huit électrons proviennent de chacun des groupements oxo (O²⁻), pour un total de 18 électrons. Les liaisons σ sont

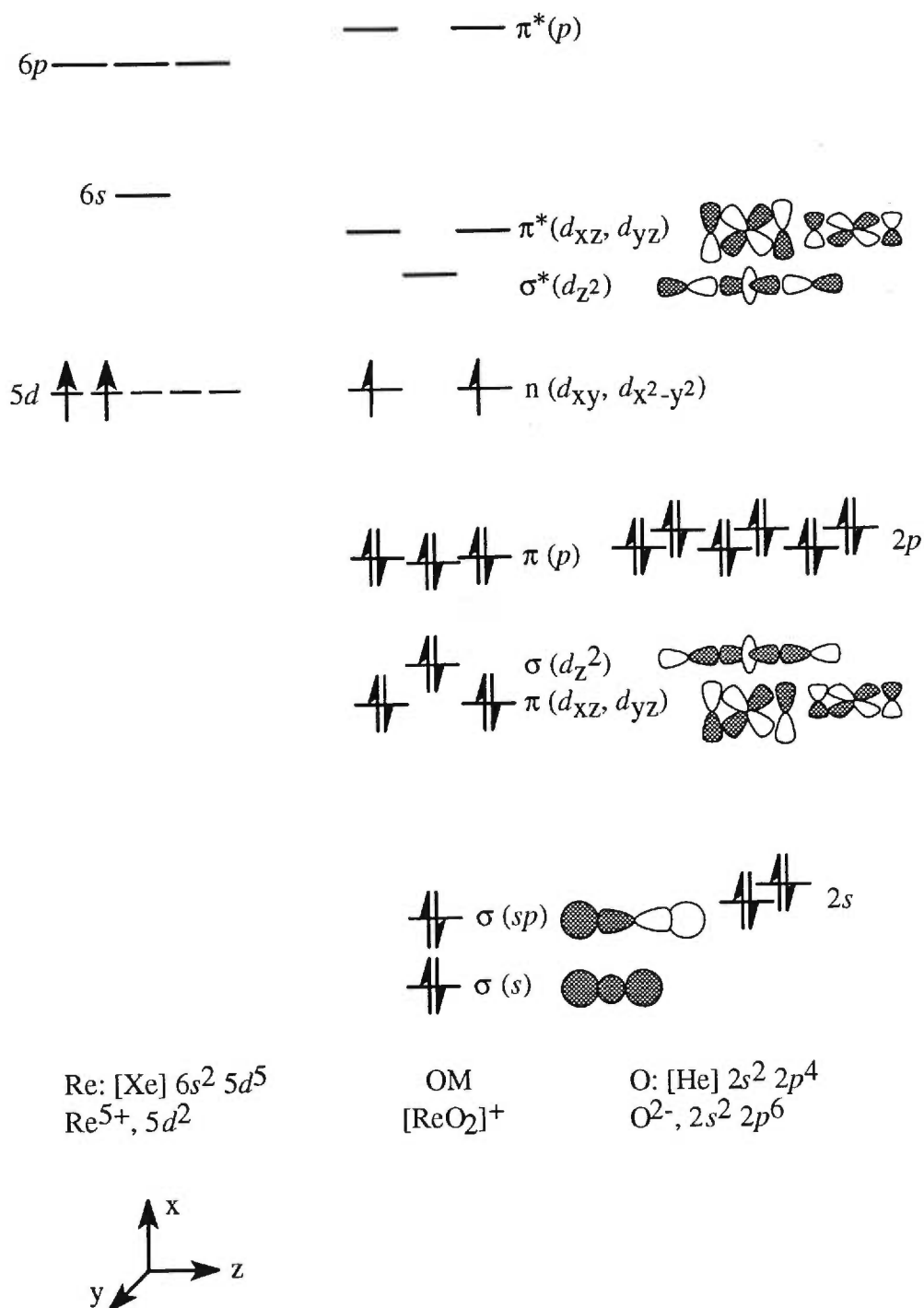


Figure 1.1: Diagramme schématique des orbitales moléculaires pour l'unité $trans\text{-[ReO}_2\text{]}^+$.

formées par le recouvrement des orbitales $6s$, $6p_z$ et $6d_{z^2}$ du métal et les orbitales $2s$, et $2p_z$ des oxygènes. Ces recouvrements se font dans des proportions variables qui sont difficiles à déterminer. Les deux liaisons π entre le métal et les ligands oxo se font de façon majoritaire par recouvrement latéral des orbitales $5d_{xz}$ et $5d_{yz}$ vides du rhénium(V) avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ pleines des groupements oxo, mais également dans une proportion plus faible, par le recouvrement des orbitales $6p$ et $2p$. De cette façon chaque ligand oxo forme, de façon générale, une liaison σ et une liaison π avec le rhénium, entraînant ainsi des liaisons d'ordre 2 entre chaque atome d'oxygène et le métal central. On remarque également sur la Figure 1.1 que les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ apparaissent comme des orbitales non-liantes. Ces orbitales, vu leur disposition spatiale, seront sollicitées lors de la formation des liaisons entre le métal et les ligands azotés, dont nous ne tenons pas compte dans ce diagramme. Les structures des unités $[\text{ReO}_2]^+$ de nos composés sont très semblables, ainsi le schéma de la Figure 1.1 s'applique à toute la série étudiée. La spectroscopie nous permet de caractériser de façon quantitative les états électroniques résultants de ces orbitales et de celles des ligands L dans le plan xy d'un composé *trans*- $[\text{ReO}_2\text{L}_4]$.

L'absence d'un ligand donneur π en *trans* du groupement métal-oxo a pour effet d'augmenter l'ordre de liaison entre les deux atomes, comme le montre le prochain exemple. Le diagramme d'orbitales moléculaires pour une liaison métal-mono-oxo et métal-nitrure du rhénium(V) est détaillé à la Figure 1.2. D'après des données expérimentales telles que la fréquence de vibration en infrarouge et la longueur de la liaison Re-O définie par cristallographie, nous savons que l'unité $[\text{ReO}]^{3+}$ possède un indice de liaison supérieur à 2. En s'appuyant sur ces données expérimentales, nous supposons que le groupement $[\text{ReO}]^{3+}$ possède un indice de liaison métal-ligand de trois (3). Ce nombre de liaison n'est pas particulièrement facile à expliquer à l'aide d'un diagramme d'orbitales moléculaires, puisqu'il est difficile de différencier avec certitude le caractère liant ou non-liant de certaines orbitales moléculaires dans la région d'intérêt. À la figure suivante les orbitales moléculaires ont été disposées de sorte qu'un grand écart énergétique les sépare, cependant sur une échelle d'énergie réelle, les orbitales sont très rapprochées les unes des autres. D'après ce diagramme la liaison σ

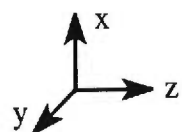
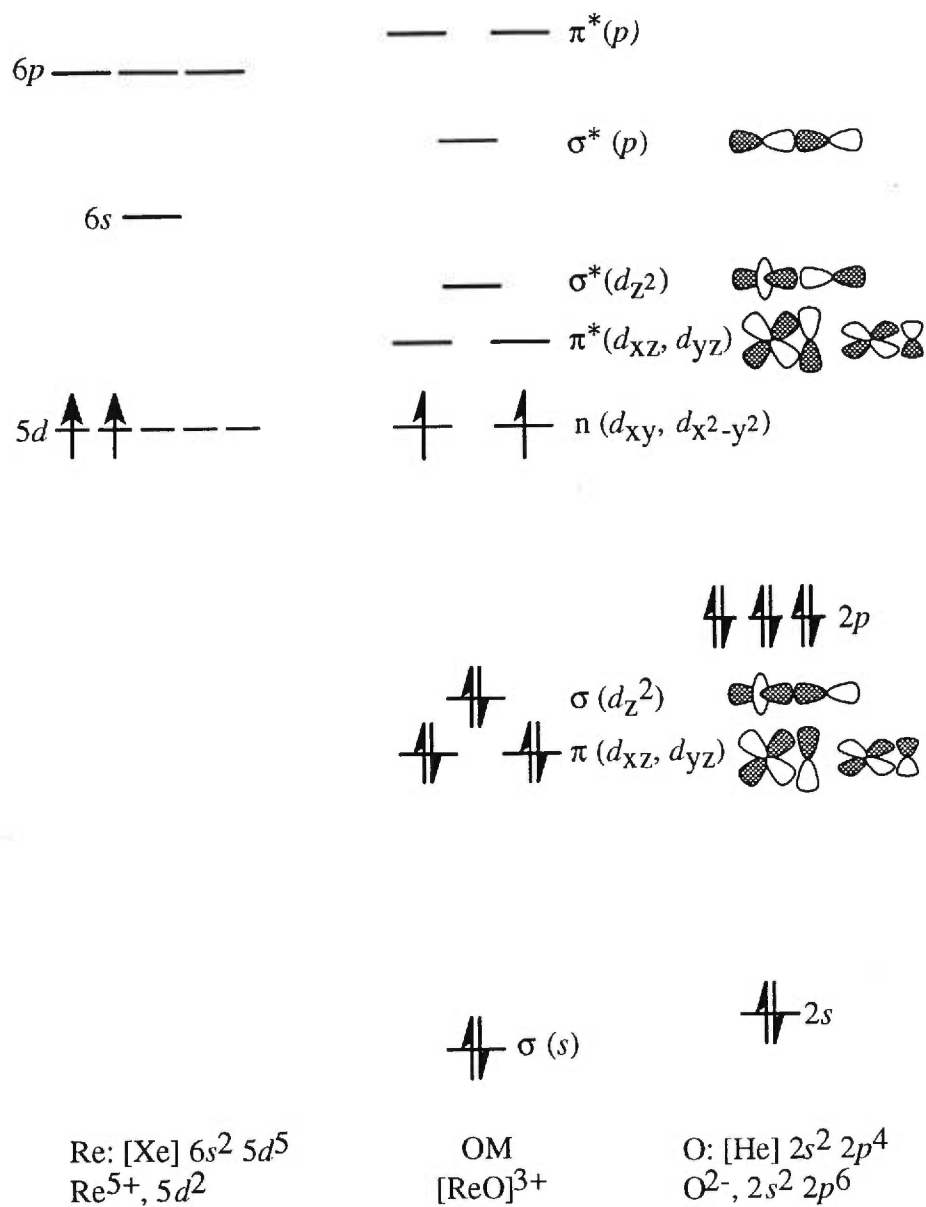


Figure 1.2: Diagramme schématique des orbitales moléculaires pour l'unité $[\text{ReO}]^{3+}$.

serait formée à la fois par le recouvrement des orbitales $6s$ du rhénium et $2s$ de l'oxygène et par le recouvrement de l'orbitale d_{z^2} du rhénium et l'orbitale p_z de l'oxygène. Pour leurs parts, les deux liaisons π seraient respectivement formées par le recouvrement des orbitales d_{xz} et d_{yz} avec les orbitales p_x et p_y de l'oxygène.

D'après ces calculs d'orbitales moléculaires, nous savons que les orbitales moléculaires du cation $[\text{ReO}]^{3+}$ sont très légèrement moins stabilisées que leurs équivalentes dans l'unité $[\text{ReO}_2]^+$, puisque seule la moitié des orbitales atomiques d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} sont impliquées dans les liaisons formées. Cette légère différence implique que l'ensemble des liaisons dans l'unité isolé $[\text{ReO}]^{3+}$ serait plus stabilisé que l'ensemble des liaisons entre les deux atomes de l'unité $[\text{ReO}_2]^+$. Pour l'unité $[\text{ReO}_2]^+$ un total de quatre liaisons réparties sur trois atomes sont formées, alors qu'une triple liaison serait formée pour l'unité $[\text{ReO}]^{3+}$. Un développement similaire peut être fait pour le ligand nitrure (N^{3-}), isoélectronique au ligand oxo (O^{2-}), et également pour l'osmium(VI), isoélectronique au rhénium(V). Il est établi dans le document présenté que les liaisons multiples des composés *trans*-dioxo (Chapitres 4, 5 et 6) sont représentées comme étant doubles ($\text{O}=\text{Re}=\text{O}$), alors que les liaisons multiples des composés monooxo et nitrure (Chapitre 7) seront représentées par une triple liaison formelle ($\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$).

Pour une caractérisation exacte, il est nécessaire de posséder les spectres vibrationnels et électroniques; résultats qui composent le coeur de cette thèse. D'après les spectres Raman des composés monooxo et *trans*-dioxo du rhénium(V) nous trouvons des fréquences de vibration se situant entre 880 et 905 cm^{-1} pour l'unité *trans*-dioxo et variant entre 960 à 980 cm^{-1} pour l'unité monooxo. Le fait que la fréquence de vibration de l'unité $[\text{ReO}]^{3+}$ soit plus élevée que celle du groupement $[\text{ReO}_2]^+$ justifie expérimentalement l'utilisation de la triple liaison entre le rhénium et l'oxygène ($\text{Re}\equiv\text{O}$).

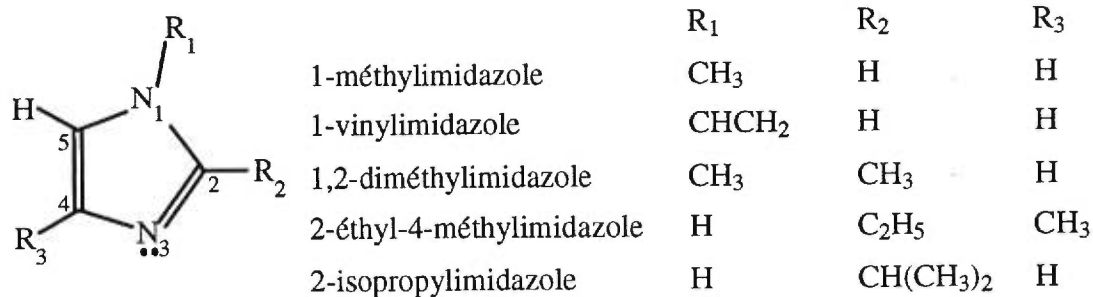
Les ligands oxo, il est vrai, sont très importants dans le cadre de l'étude présentée dans les prochains chapitres. Cependant, il ne faut pas négliger l'effet apporté par les autres ligands présents dans la sphère de coordination du rhénium ou de l'os-

mium. Une série de composés octaédriques du type *trans*-[ReO₂L₄]⁺ diamagnétiques seront étudiés par spectroscopie électronique. Dans chacun de ces complexes les ligands oxo sont en *trans* l'un par rapport à l'autre et les quatre ligands azotés L occupent les positions équatoriales de l'octaèdre. Huit ligands L différents ont été traités au cours de cette étude, et ceux-ci sont présentés à la Figure 1.3. On y retrouve notamment cinq ligands imidazoles substitués par des groupements organiques de nature et de tailles différentes, ainsi que le ligand éthylènediamine et ses analogues N,N,N',N'-tétraméthylé et N,N,N',N'-tétraéthylé. En plus du fait que tous ces ligands soient azotés, ces derniers ont été choisis pour leur caractère monodentate ou bidentate, et également pour le caractère aromatique des imidazoles. Dans tous les cas les liaisons entre les ligands azotés et le métal se font par coordination du doublet d'électrons libre sur l'azote N₃ vers une orbitale 5*d* vide du métal. Ces liaisons sont stables, ce qui nous permet de travailler dans des conditions normales lors de la manipulation des produits.

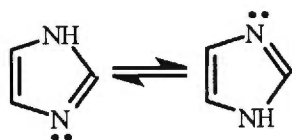
Le ligand imidazole libre existe sous deux tautomères équivalentes, comme le montre la Figure 1.3(a). Pour les imidazoles substitués en position 4 ou en position 5, les deux formes tautomères ne sont plus équivalentes et deux ligands différents peuvent se lier au métal. Comme nous considérons que le site de coordination du ligand sur le métal est l'azote N₃, le substituant méthyle peut se retrouver en position α (4-MeIm) ou en position β (5-MeIm) de ce site. Une étude cristallographique faite sur le composé *trans*-dioxo du rhénium(V) préparé à partir du ligand 4-méthylimidazole a clairement démontré que le ligand se lie au métal sous sa forme 5-méthylimidazole, puisque ce mode de coordination est favorisé en ce qui a trait à l'encombrement stérique.^{54,55} Nous prévoyons que le ligand 2-éthyl-4-méthylimidazole se comporte de façon similaire, ce qui entraînerait la formation du complexe [ReO₂(2-Et-5-MeIm)₄]⁺. Comme la structure cristallographique de ce composé n'a pas été déterminée, la position du groupement méthyle demeure une approximation et nous traiterons ce composé en terme de son isomère le plus probable, c'est-à-dire le [ReO₂(2-Et-5-MeIm)₄]⁺.

Pour pousser un peu plus loin notre étude et notre connaissance des ligands oxo, une étude comparative entre des composés rhénium-monooxo et rhénium-nitruro

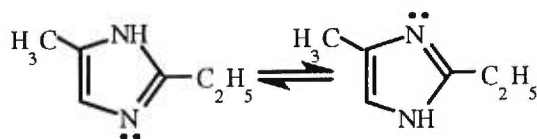
(a) Les imidazoles



Formes tautomères du ligand libre

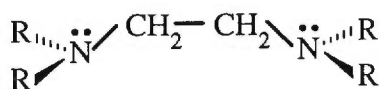


Imidazole



2-éthyl-4(5)-méthylimidazole

(b) Les éthylènediamines



éthylènediamine	$R = \text{H}$
tétraméthyléthylènediamine	$R = \text{CH}_3$
tétraéthyléthylènediamine	$R = \text{CH}_3\text{CH}_2$

Figure 1.3: Ligands azotés utilisés pour réaliser l'étude spectroscopique détaillée dans les Chapitres 4 (a), 5 (b) et 6 (a et b).

a été faite pour tenter de caractériser, de comprendre et d'expliquer l'effet apporté par les ligands triplement liés au métal.

Le premier intérêt de ce projet de recherche est la caractérisation par méthodes spectroscopiques des états électroniques fondamentaux et excités des différents composés, dans le but ultime de développer et de mieux comprendre de nouvelles applications photochimiques de ces molécules. Ainsi nous pourrions appliquer ces connaissances au développement de nouveaux matériaux optiques, en permettant par exemple l'ajustement de la longueur d'onde d'émission d'un composé par variation du ligand L dans les composés $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$. Les propriétés magnétiques des composés monooxo présentés au Chapitre 7 pourraient également permettre un rapprochement entre un état fondamental diamagnétique et un état excité paramagnétique.

1.2 Spectroscopie à basse température

Une des méthodes fiables pour caractériser un composé est la spectroscopie électronique, notamment la spectroscopie d'absorption et de luminescence. Il est possible, par ces méthodes, de caractériser l'état fondamental et les premiers états excités, nous permettant ainsi d'obtenir des informations importantes sur les surfaces d'énergie potentielle associées à ces différents états. Ces méthodes aident également les chercheurs à connaître, dans certains cas, les structures des complexes dans les états excités et permettent de déterminer les distorsions subies par les différentes liaisons impliquées dans les modes de vibration observés sur les spectres.

De manière générale, les spectres d'absorption sont mesurés sur des échantillons en solution. Il en résulte alors un spectre composé de bandes larges desquelles il est possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire (ϵ , $\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$), la largeur de la bande à mi-hauteur et l'énergie maximale de la bande observée, rendant ainsi possible l'attribution de la bande à une transition bien précise (centrée sur le ligand, transfert de charge ou transition *d-d*).⁵⁶

Des études spectroscopiques de composés *trans*-dioxo du rhénium(V) et de l'osmium(VI) ont montré que l'intensité de la luminescence des complexes était grandement diminuée par la formation de liaisons hydrogène avec les solvants protiques utilisés pour préparer la solution.^{13,27-29} Pour contrer ce problème dérangentant il est essentiel de mesurer les spectres des composés à l'état solide. L'approche adoptée dans ce travail consiste justement à mesurer des spectres d'absorption et de luminescence à partir d'échantillons cristallins, et plus précisément, lorsque c'était possible, à partir de monocristaux de dimension suffisante.

Un des avantages intéressants d'utiliser des monocristaux vient du fait qu'il est alors possible de mesurer les spectres en lumière polarisée. Ce type d'étude est rendu possible puisque dans un cristal toutes les molécules sont orientées et la géométrie de celles-ci est fixée et souvent connue de façon très précise. Il en résulte donc que les

spectres mesurés aux différentes polarisations permettent une meilleure résolution spectrale. Lorsqu'une onde électromagnétique, par exemple la lumière, est dirigée sur une molécule, celle-ci subit à la fois le champ magnétique et le champ électrique de la lumière et peut entrer en résonance avec la fréquence ν de la radiation. Si cette fréquence coïncide avec la différence d'énergie nécessaire pour qu'il y ait transition électronique entre l'état fondamental et un état excité n quelconque, alors la transition sera observée sur le spectre mesuré, selon l'équation:⁵⁶

$$E_{0-n} = h\nu_{0-n} \quad (1.3)$$

Cependant, la principale raison pour laquelle il nous a été nécessaire de travailler avec des échantillons cristallins vient du fait qu'il était plus facile, sous cet état physique, de mesurer des spectres d'absorption et de luminescence à basse température. Il existe au sein des états électroniques des molécules inorganiques plusieurs niveaux vibrationnels. Lorsque la température de l'échantillon est élevée, plusieurs de ces niveaux vibrationnels sont occupés, ce qui entraîne l'élargissement des bandes mesurées, donc une perte de résolution. Au point de vue physique, l'avantage principal à travailler à basse température vient du fait qu'il est possible de contenir au niveau vibrationnel de plus basse énergie toutes les molécules dans les différents états électroniques étudiés. Pour ce faire nous avons utilisé deux médias de refroidissement nous permettant d'atteindre des températures aussi basses que 77 K (-196 °C) pour l'azote liquide et 4 K (-269 °C) pour l'hélium liquide. Sachant que l'énergie thermique kT correspondant à la température de la pièce est approximativement de 200 cm^{-1} , il est à toute fin pratique impossible de mesurer un spectre dont la résolution serait supérieure à cette valeur. Lorsque les mesures sont effectuées à 4 K le facteur kT est de seulement 3 cm^{-1} , ce qui a pour effet d'éliminer presque entièrement les problèmes d'élargissement des bandes.⁵⁶ Le refroidissement imposé nous permet donc d'obtenir des spectres d'absorption et de luminescence hautement résolus desquels il est possible de définir avec beaucoup de précision diverses fréquences de vibration ainsi que l'énergie des origines électroniques (E_0) des différents complexes. Plusieurs exemples de l'effet de l'augmentation de la température sur la résolution spectrale seront présentés dans les prochains chapitres. Pour certains composés étudiés des bandes larges ont été obtenues.

nues, et ce même si les mesures spectroscopiques ont été faites à basse température. Le fait de travailler à de très basses températures ne nous permet cependant pas d'exclure les élargissement de bandes causées par des imperfections cristallines (élargissement non homogène) et par les vibrations délocalisées du cristal; ces dernières pouvant être de fréquences très faibles et provoquer l'élargissement observé.

1.3 Description du projet de recherche

Le but initial de ce projet était de caractériser par spectroscopie électronique un ou plusieurs états électroniques (fondamental et excités) de composés du rhénium(III) et du rhénium(V). Pour ce faire les spectroscopies d'absorption et de luminescence dans les domaines de l'ultraviolet (UV), du visible (Vis) et du proche infrarouge (PIR) ont été utilisées. Le projet de recherche a chronologiquement débuté par la caractérisation de cinq composés organométalliques du rhénium, lesquels sont: $\text{ReBr}_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)$, $\text{ReBr}_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$, $\text{ReO}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)-((\text{H}_5\text{C}_6)-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5))$, $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{HC}\equiv\text{CH})$. La synthèse, la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) et par résonance magnétique nucléaire (RMN), la structure cristallographique, ainsi que la réactivité de cette nouvelle classe de composés ont été grandement étudiées et ont fait l'objet de plusieurs publications scientifiques.^{1,7-11,44,45,57-63} Cependant, très peu d'études spectroscopiques ont été menées sur ces composés où l'on retrouve des ligands organiques à liaisons multiples.^{31,33} L'étude de ces composés nous a permis de réaliser le lien existant entre l'énergie de luminescence et les ligands présents sur l'atome métallique central.³¹

Le coeur du travail présenté dans cette thèse a été effectué sur des composés *trans*-dioxo du rhénium(V) et de l'osmium(VI) du type $[\text{MO}_2\text{L}_4]^{n+}$, où L représente un des ligands azotés dont il a été question à la section précédente. Quelques résultats présentés dans la littérature scientifique de la dernière décennie^{13-16,26,28,29,64,65} ont grandement attiré notre attention, au point de développer un projet de recherche complet. Des expériences ont d'abord été menées sur une série de composés *trans*-dioxo du rhénium(V), puis sur un composé de l'osmium(VI). Dans la majorité des cas, nous avons pu observer sur les spectres mesurés (absorption et luminescence) une première série de signaux bien séparés les uns des autres par une fréquence élevée. Chacun de ces signaux était également composé d'une superposition de signaux de fréquence beaucoup plus faible. Chaque ensemble de signaux a été identifié et attribué à une vibration particulière.

Des calculs ont été effectués dans le but de simuler théoriquement les spectres de luminescence expérimentaux et ainsi pouvoir caractériser les composés étudiés. Des calculs basés sur la théorie des orbitales moléculaires ont également été faits dans le but de comprendre et d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus. Cette manoeuvre avait également pour but de pouvoir établir un lien entre nos résultats et la description qualitative des liaisons (Figures 1.1 et 1.2) souvent utilisée en chimie inorganique. De ce travail deux publications scientifiques ont été réalisées et une troisième est présentement en préparation.^{30,32,66}

Depuis déjà bon nombre d'années les composés métal-oxo ($M\equiv O$) et métal-nitruro ($M\equiv N$) sont étudiés par spectroscopie d'absorption et de luminescence.⁴⁶⁻⁴⁸ Par contre peu de publications ne présentaient, jusqu'à récemment, une étude comparative entre des composés rhénium-oxo et rhénium-nitruro, si ce n'est que l'article de Yam *et al*⁴¹ et l'étude purement théorique de Neuhaus, Velkamp et Frenking.⁶⁷ Le dernier ajout à cette thèse a été la comparaison des résultats spectroscopiques de quatre composés au sein desquels nous retrouvions des unités rhénium-oxygène et rhénium-azote à liaisons multiples ($Re\equiv O$ et $Re\equiv N$). La synthèse et la caractérisation des quatre complexes ont été publiées récemment par Loiseau et Connac.^{68,69} Les spectres d'absorption et de luminescence ont été mesurés en fonction de la température. Des résultats surprenants, au point de vue énergétique, ont été obtenus, et à nouveau des calculs d'orbitales moléculaires sont venus appuyer les résultats expérimentaux.³⁴

1.4 Description de la thèse

La thèse qui suit comprend au total huit chapitres, lesquels seront présentés sous forme de thèse conventionnelle. L'introduction présente les méthodes utilisées, l'explication du choix des ligands et des métaux et la description du projet de recherche. Le deuxième chapitre tient compte des manipulations expérimentales, on y retrouve les méthodes de préparation des différents composés étudiés et les descriptions et schémas des systèmes spectroscopiques utilisés lors des mesures expérimentales. Un chapitre complet (Chapitre 3) a été réservé à la mise en place de tous les principes théoriques nécessaires à la compréhension du travail présenté, tenant compte des différents types de calculs qui ont été effectués. Les Chapitres 4 et 5 composent le coeur de cette thèse, on y présente notamment tous les résultats expérimentaux et les résultats des analyses théoriques qui ont été faites. Le chapitre suivant (Chapitre 6) fait objet de discussion globale, puisque les résultats expérimentaux des composés sur lesquels se trouvent des ligands imidazoles et éthylènediamines y sont analysés de façon approfondie. Un modèle théorique est proposé dans ce chapitre pour expliquer la variation énergétique observée sur les spectres des complexes qui forment la famille de composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺. L'avant dernier chapitre s'intéresse aux résultats spectroscopiques obtenus pour les composés organométalliques rhénium-oxo et à l'étude comparative de composés analogues sur lesquels on retrouve des unités rhénium-monooxo et rhénium-nitruro. Le Chapitre 8 présente, pour sa part, une conclusion globale de tous les renseignements qui ont pu être tirés des expériences et des calculs qui composent cet écrit. Les Chapitres 4, 5 et 7 se terminent par une discussion ne portant que sur les résultats obtenus pour les composés dont il est principalement question dans chacun de ces chapitres. De plus, tous les chapitres possèdent leur propre bibliographie, de façon à y présenter les références pertinentes aux différents volets du travail effectué.

Bibliographie

- 1 Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297.
- 2 Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal-ligand multiple bonds: The chemistry of transition metal complexes containing oxo, nitrido, imido, alkylidene or alkylidene ligands.*; John Wiley: New York, 1987.
- 3 Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry A Comprehensive Textbook*; 3 ième édition; Interscience Publishers: New York, 1972, p. 983.
- 4 Holm, R. H. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401.
- 5 Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 459.
- 6 Chatt, J.; Rowe, G. A. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019.
- 7 Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638.
- 8 Herrmann, W. A.; Kuchler, J. G.; Felixberger, J. K.; Herdtweck, E.; Wagner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394.
- 9 Herrmann, W. A.; Fischer, R. A.; Herdtweck, E. *Organometallics* **1989**, *8*, 2821.
- 10 Herrmann, W. A.; Wang, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1641.
- 11 Herrmann, W. A.; Wagner, W.; Flessner, U. N.; Volkhardt, U.; Komber, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636.
- 12 Thorp, H. H.; Van Houten, J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 889.
- 13 Che, C.-M.; Yam, V. W.-W.; Cho, K.-C.; Gray, H. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 948.
- 14 Yam, V. W.-W.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3741.
- 15 Che, C.-M.; Cheng, W.-K.; Yam, V. W.-W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3095.
- 16 Creutz, C.; Chou, M. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3199.
- 17 Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283.
- 18 Gilbert, J.; Roecher, L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1126.
- 19 Meyer, T. J. *J. Electrochem. Soc.: Reviews and News* **1984**, *131*, 221C.
- 20 Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*,

- 2310.
- 21 Roecher, L.; Dobson, J. C.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 779.
- 22 Seok, W. K.; Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 5.
- 23 Seok, W. K.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7358.
- 24 Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4106.
- 25 Yam, V. W.-W.; Che, C. M.; Tang, W. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 100.
- 26 Liu, W.; Welch, T. W.; Thorp, H. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4044.
- 27 Liu, W.; Thorp, H. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1026.
- 28 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1373.
- 29 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346.
- 30 Savoie, C.; Reber, C.; Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3851.
- 31 Savoie, C.; Reber, C. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 28.
- 32 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.
- 33 Reber, C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2994.
- 34 Oetliker, U.; Savoie, C.; Stanislas, S.; Reber, C.; Connac, F.; Beauchamp, A. L.; Loiseau, F.; Dartiguenave, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 657.
- 35 Thorp, H. H.; Kumer, C. V.; Turro, N. J.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4364.
- 36 Wang, Y. P.; Che, C. M.; Wong, K. Y.; Peng, S. M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*.
- 37 Ram, M. S.; Jones, L. M.; Ward, H. J.; Wong, Y. H.; S., J. C.; Subramanian, P.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2928.
- 38 Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* , *25*, 3256.
- 39 Brewer, J. C. *Syntheses, Characterization and Reactivity of trans-Dioxorhenium(V) and -(VI) Complexes*; Thèse de Ph.D.; California Institute of Technology: Pasadena, California, 1991, p. 238.
- 40 Roundhill, D. M. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*; Plenum: New York, 1994, p. 97 et suivantes.
- 41 Yam, V. W.-W.; Tam, K.-K.; Cheng, M.-C.; Peng, S.-M.; Wang, Y. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1717.

- 42 Neyhart, G. A.; Bakir, M.; Boaz, J.; Vining, W. J.; Sullivan, B. P. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 27.
- 43 Vining, W. J.; Neyhart, G. A.; Neilson, S.; Sullivan, B. P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4214.
- 44 Felixberger, J. K.; Kuchler, J. G.; Herdtweck, E.; Paciello, R. A.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 946.
- 45 Mayer, J. M.; Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7454.
- 46 Cowman, C. D.; Trogler, W. C.; Mann, K. R.; Poon, C. K.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1747.
- 47 Hopkins, M. D.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6908.
- 48 Neyhart, G. A.; Seward, K. J.; Boaz, J.; Sullivan, B. P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4486.
- 49 Du Bois, J.; Hong, J.; Carreira, E. M.; Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 915.
- 50 Du Bois, J.; Tomooka, C. S.; Hong, J.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 3179.
- 51 Chang, C. J.; Low, D. W.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 270.
- 52 Chang, C. J.; Connick, W. B.; Low, D. W.; Day, M. W.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3107.
- 53 Landrum, G. *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP)*; version 2.0 ed.; Landrum, G., Ed.; Cornell University, 1997. Disponible sur le site <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>
- 54 Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7836.
- 55 Bélanger, S. *Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes trans-dioxo du rhénium(V) avec des dérivés de l'imidazole.*; Thèse de Ph.D.; Université de Montréal: Montréal, 1996.
- 56 Day, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 290.
- 57 Mayer, J. M.; Tulip, T. H.; Calabrese, J. C.; Valencia, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 157.
- 58 Herrmann, W. A.; Fischer, R. A.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **1987**,

329, C1.

- 59 Mayer, J. M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3899.
- 60 Herrmann, W. A.; Fischer, R. A.; Amslinger, W.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 333.
- 61 Herrmann, W. A.; Felixberger, J. K.; Kuchler, J. G.; Herdtweck, E. *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 876.
- 62 Herrmann, W. A.; Romao, C. C.; Fischer, R. W.; Kiprof, P.; De Méric de Bellefon, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185.
- 63 Kunkely, H.; Türk, T.; Teixeira, C.; de Méric de Bellefon, C.; Herrmann, W. A.; Vogler, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 2090.
- 64 Preetz, W.; Schulz, H. *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 183.
- 65 Sartori, C.; Preetz, W. *Z. Naturforsch.* **1988**, *43a*, 239.
- 66 Savoie, C.; Reber, C. **1998**, *en préparation*.
- 67 Neuhaus, A.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5278.
- 68 Loiseau, F.; Lucchese, Y.; Dartiguenave, M.; Bélanger-Gariépy, F.; Beauchamp, A. L. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1968.
- 69 Connac, F.; Lucchese, Y.; Dartiguenave, M.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 256.

Chapitre 2:

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Provenance des produits

Les réactifs usuels ont été utilisés sans purification préalable. L'oxyde de rhénium(VII) (Re_2O_7 ; 26,195-5), le tétraméthylétain(IV) ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; 14,647-1), le 2-butyne ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$; 25,433-9), la triphénylphosphine ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; T8,440-9), ainsi que les ligands éthylènediamines ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; E-2,626-6), N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; T2,250-0) et N, N, N', N'-tétraéthyléthylènediamine ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; 12,707-8) proviennent de chez Aldrich Chem. Co. Le perrhénate de potassium (KReO_4 ; 75-0500), le tétraphénylborate de sodium ($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$; 93-0571), l'osmiate de potassium dihydraté ($\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 93-7613) et la triphénylphosphine liée sur support copolymérique de styrène et divinylbenzène (réticulé à 20%) (15-6730) ont été achetés de Strem Chemicals. Les acides inorganiques HCl et HI proviennent de chez Anachemia.

Les complexes *trans*-dioxo $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$, $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $[\text{ReO}_2(5\text{-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ et $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$ ont été généreusement offerts par la Dre Suzanne Bélanger et le précurseur $\text{ReOCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ nous a été fourni par la Dre Céline Pearson, toutes deux du département de chimie de l'Université de Montréal. Les ligands vinylimidazole (17.2.20), 2-isopropylimidazole (17.2.19) et 2-éthyl-4-méthylimidazole (17.2.17) ont été gracieusement reçus de la compagnie BASF (Allemagne).

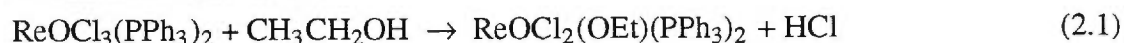
Les composés organométalliques $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$, $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ et $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ nous ont été offerts par le Dr. Roland A. Fischer du *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München* d'Allemagne. Les solvants utilisés lors de la manipulation de cette dernière classe de composés ont été préalablement distillés en présence de sodium métallique ou du complexe sodium-benzophénone ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$; B270-500, Fisher). Les quatre composés $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$, $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$, $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ et $\text{ReN}(\text{OPhP})_2$ sur lesquels se trouvent les unités $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$ ont été obtenus du groupe de recherche du Dre Michèle Dartiguenave de l'*Université Paul-Sabatier* de Toulouse.

2.2 Synthèses

2.2.1 Les complexes *trans*-dioxo du rhénium(V)

*ReOCl₂(OEt)(PPh₃)₂*¹

Une solution de 50,0 mL d'éthanol absolu contenant 1,418 g (1,70 mmol) de $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ est portée à reflux sous agitation constante pendant 24 heures. La solution passe lentement du jaune-vert au beige. Le solide taupe est recueilli par filtration sous vide et lavé avec 3 portions de 10 mL d'éthanol anhydre, puis séché à l'air. Rendement: 1,269 g, 90%.



Les trois synthèses qui suivent ont été modifiées d'après la méthode décrite par Johnson, Lock et Wilkinson^{2,3} et la réaction de synthèse générale est donnée par:



où L est un ligand bidentate azoté du type éthylènediamine.

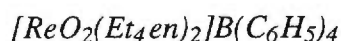
[ReO₂(en)₂]Cl

À une suspension de 0,969 g (1,14 mmol) de $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$ dans 30,0 mL d'éthanol anhydre, sont ajoutés 3,0 mL (44,8 mmol) d'éthylènediamine. La suspension est chauffée à reflux pour une période d'une heure, pendant laquelle la solution passe du beige foncé au jaune pâle. La poudre jaune est filtrée et lavée avec de l'éthanol anhydre, puis de l'éther diéthylique. Le solide est recristallisé dans un mélange méthanol : eau (1:1).³ Les cristaux ocres sont recueillis par filtration. Rendement: 0,300 g, 70%.

[ReO₂(Me₄en)₂]Cl

Dans un ballon sont ajoutés 0,524 g (0,62 mmol) de $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$, 1,0 mL (6,63 mmol) de tétraméthyléthylènediamine et 50,0 mL d'éthanol anhydre. La suspension brune passe rapidement au jaune, puis devient orangé en chauffant sous

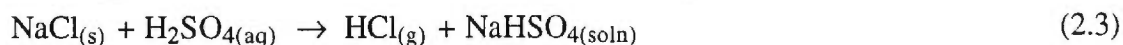
agitation constante. Après une heure de reflux la solution est refroidie à température de la pièce. Le solvant est extrait par évaporation rotative, il en résulte un mélange de triphénylphosphine et d'une substance huileuse orange. L'espèce huileuse est dissoute dans un minimum d'eau distillée, la triphénylphosphine (insoluble dans l'eau) est filtrée par gravité. L'eau est retirée par évaporation mécanique et une poudre orange est recueillie. Rendement: 0,221 g, 73%.



À 1,000 g (1,99 mmol) de $ReOCl_2(OEt)(PPh_3)_2$ sont ajoutés 3,00 mL (24,97 mmol) de tétraéthyléthylènediamine et 45 mL d'éthanol 95%. La suspension brune argentée est chauffée à reflux pour une heure, pendant laquelle elle devient plus foncée. La triphénylphosphine est retirée par la même méthode que définie précédemment. Le produit résultant reste d'apparence huileuse. Il a été possible d'obtenir le solide par échange de contre-ion. Pour ce faire, l'huile récupérée est dissoute dans un minimum d'éthanol anhydre et une solution éthanolique de tétraphénylborate de sodium est ajoutée. Le précipité blanc de perrhénate (ReO_4^-) formé est filtré et un produit cristallin de couleur ambre est récupéré par évaporation du solvant. Rendement: non déterminé.

Dichlorhydrate d'éthylènediamine, $NH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot 2 HCl$

Pour préparer ce ligand le montage représenté à la Figure 2.1 a été utilisé. Dans le réacteur (A) sont déposés environ 40 g de NaCl (excès) à l'état solide. Dans un second erlenmeyer (B) se retrouve 5,8 mL (86,7 mmol) d'éthylènediamine dissous dans environ 200 mL d'éthanol anhydre. L'addition lente d'acide sulfurique (H_2SO_4), contenu dans l'ampoule, sur le NaCl permet de générer de l'acide chlorhydrique (HCl) gazeux qui sera transféré à l'erlenmeyer B par la tige de verre courbée faisant le contact entre les deux fioles. Cet acide chlorhydrique sert à protoner l'éthylènediamine par barbotage dans la solution contenue en B, selon les équations de réaction suivantes:



La tubulure latérale du réacteur (A) est reliée par un tube de nalgène gardé fermé

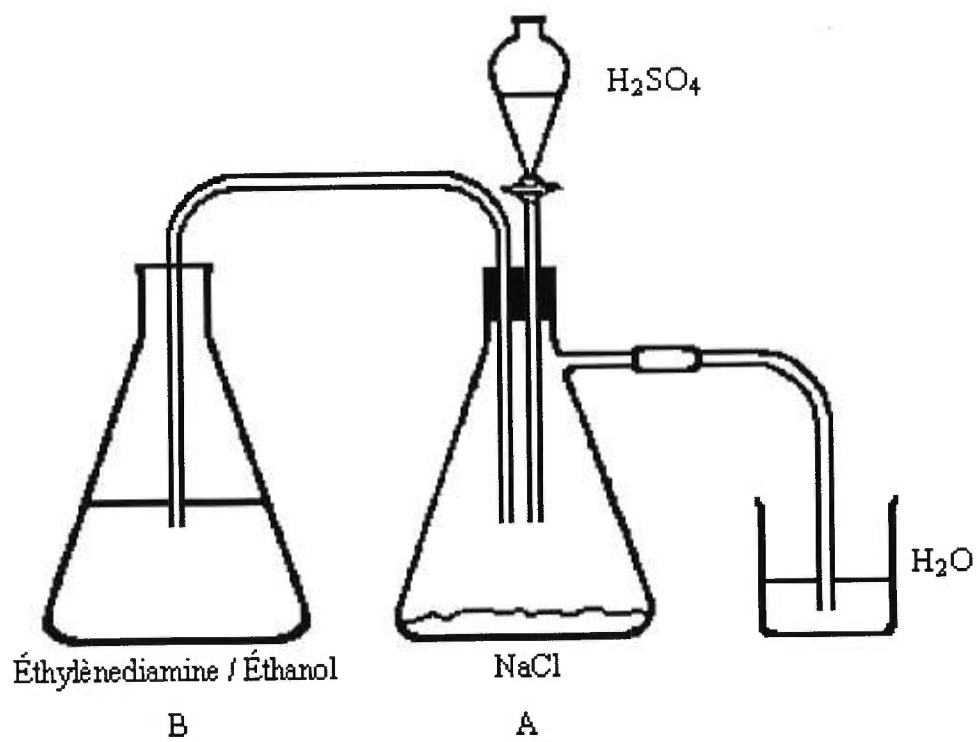


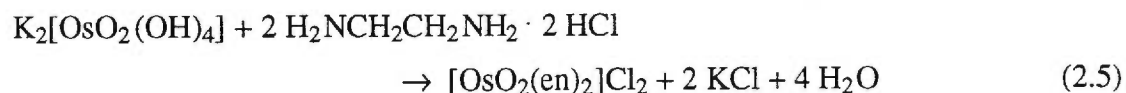
Figure 2.1: Montage utilisé pour la double protonation de l'éthylènediamine.

et trempant dans un bécher rempli d'eau, de manière à empêcher le HCl gazeux formé de s'échapper du montage et ainsi promouvoir son passage vers la fiole contenant la diamine (B). La réaction résulte en la formation d'un produit blanc floconneux. Le produit est filtré et lavé avec 2 portions de 20 mL d'éthanol anhydre, suivi de 2 portions de 20 mL d'éther diéthylique, puis séché à l'air. Rendement: 11,411 g, 98,8%.

L'analyse du chlore dans ce composé indique que les deux groupements amines de l'éthylènediamine ont bien été protonés. Un pourcentage de protonation variant entre 97 et 99 % a été obtenu.

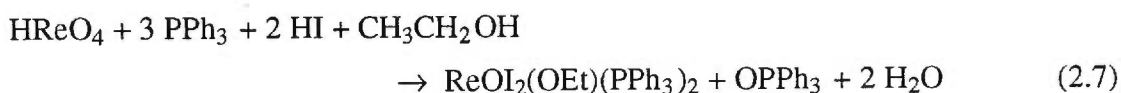
[OsO₂(en)₂]Cl₂⁴

Une solution de 2,038 g (15,3 mmol) de dichlorhydrate d'éthylènediamine dissous dans un minimum d'eau distillée est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse (environ 150 mL) de 1,006 g (2,73 mmol) de K₂[OsO₂(OH)₄]. Le résidu violet de produit de départ est filtré, puis l'eau est évaporée à l'aide d'une pompe mécanique. Le produit orange se forme sur la paroi interne du ballon, est ensuite filtré sous vide et séché à l'air. Le complexe est recristallisé dans l'eau, par évaporation. Après environ 1 mois, de gros cristaux orange foncés sont recueillis au fond de l'erenmeyer. Rendement: 0,613 g, 54%.



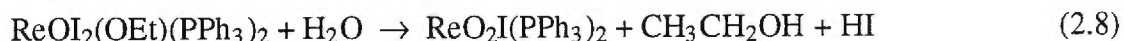
ReOI₂(OEt)(PPh₃)₂

Cette synthèse a été modifiée d'après la méthode publiée dans la littérature.² Dans un erlenmeyer sont réunis 2,015 g (6,97 mmol) de perrhénate de potassium, 30,0 mL d'acide iodhydrique, 10,020 g de triphénylphosphine (38,2 mmol) et 90,0 mL d'éthanol anhydre. Le mélange verdâtre est chauffé à ébullition sous agitation constante pour permettre à la triphénylphosphine de passer en solution. L'ébullition est maintenue pendant 20 minutes, puis la solution est refroidie à température ambiante. Le solide poudreux vert kaki est filtré, lavé à l'éthanol et séché sous vide, puis recristallisé dans une solution éthanol : dichlorométhane (1:1). Rendement: 5,356 g, 74%

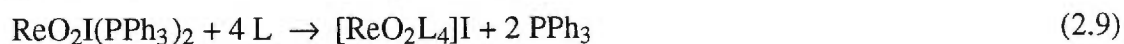


*ReO₂I(PPh₃)₂*⁵

Une solution de 175 mL d'acétone de qualité spectroscopique contenant 5,356 g (5,17 mmol) de $\text{ReOI}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$ est préparée. À cette solution sont ajoutés 16,5 mL d'eau distillée. Au contact de l'eau la solution devient violette et la coloration s'intensifie lorsque l'agitation débute. L'agitation est maintenue pour une heure, puis les microcristaux violets sont filtrés et lavés avec de l'acétone de qualité spectroscopique. Le solvant résiduel est retiré mécaniquement, puis le solide est gardé sous atmosphère d'argon. Rendement: 4,137 g, 91 %.



Les synthèses des complexes *trans*-dioxo de l'imidazole à partir du précurseur $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ sont adaptées de la méthode définie par Brewer et Gray⁶ pour les pyridines, dont la réaction de synthèse générale est la suivante:



où L représente un ligand monodentate azoté comme le vinylimidazole (vinIm), l'isopropylimidazole (iprIm) et le 2-éthyl-4(5)-méthylimidazole (2-Et-4(5)-MeIm).

[ReO₂(vinIm)₄]I

À une suspension composée de 0,700 g (0,80 mmol) de $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ dans 8,0 mL de méthanol, est ajouté 1,30 mL (14,35 mmol) de vinylimidazole. Le mélange est chauffé à reflux pour 30 minutes, puis refroidi à la température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide et une substance huileuse brune composée du produit et d'un résidu de triphénylphosphine est recueillie. Le produit récupéré est purifié par dissolution dans un minimum de méthanol et de toluène pour dissoudre le composé huileux et la triphénylphosphine respectivement. Le méthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, laissant un solide ocre sur les parois du ballon réactionnel, alors que

la triphénylphosphine demeure en solution dans le toluène. Le complexe est filtré sur filtre poreux, lavé avec 3 portions de 10 mL de toluène, puis de deux portions de 10 mL d'éther. Le produit est séché sous vide au dessiccateur. Rendement: 0,527 g, 91%.

[ReO₂(iprIm)₄]I

Une masse de 1,410 g (12,79 mmol) d'isopropylimidazole est ajoutée à une suspension de 0,713 g (0,81 mmol) de ReO₂I(PPh₃)₂ dans 8,0 mL de méthanol. La solution est chauffée à reflux pour 30 minutes, période pendant laquelle la couleur passe rapidement du violet à l'orange foncé. La purification du produit est effectuée tel que décrit pour le [ReO₂(vinIm)₄]I. Il en résulte une huile de couleur brune. Rendement: non déterminé.

[ReO₂(2-Et-5-MeIm)₄][B(C₆H₅)₄]

À 0,647 g (0,74 mmol) de ReO₂I(PPh₃)₂ sont ajoutés 1,457 g (13,22 mmol) de 2-éthyl-4(5)-méthylimidazole et 8,50 mL de méthanol. Le mélange passe du violet à l'orangé en peu de temps. Après un reflux de 30 minutes, la solution passe au brun. La méthode de purification décrite pour le [ReO₂(vinIm)₄]I est utilisée, mais malgré tous les efforts le produit résultant demeure de nature huileuse. Par échange de contre-ion du I⁻ au BPh₄⁻, il a été possible d'isoler un produit orange solide par évaporation du solvant. La méthode décrite pour le [ReO₂(Et₄en)₂]BPh₄ a été répétée pour ce complexe. Rendement: non déterminé.

2.2.2 Les complexes organométalliques du rhénium(III) et du rhénium(V)

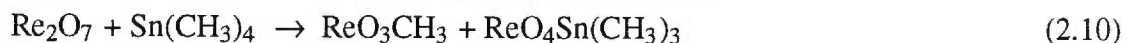
Parmi les cinq complexes faisant partie de cette étude, trois ont été synthétisés au sein du groupe de recherche du Dr. R.A. Fischer: le ReOCp*(tolan) (fines aiguilles marron), le ReBr₂Cp*(1,4-butadiène) (feuilletts magenta) et le ReBr₂Cp*(2-butyne) (cristaux cubiques bleu-noir).⁷ Les deux autres complexes ont été préparés dans notre laboratoire, le ReO₂CH₃(2-butyne) et le ReO₂CH₃(acétylène), recueillis sous forme de deux poudres jaunes. Des cinq composés, les quatre premiers sont relativement stables à la température de la pièce, cependant lorsque mis en solution ils deviennent très

sensibles et ont tendance à s'oxyder rapidement à l'air. Pour contrer ceci, il est important de préparer et synthétiser les échantillons sous atmosphère inerte. Les échantillons des complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ et $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ étaient de qualité suffisante pour être utilisés sans recristallisation préalable. Par contre, le complexe $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ nécessitait une recristallisation dans le but d'obtenir des cristaux de dimension supérieure aux fines aiguilles reçues. Pour ce faire, les cristaux ont été dissous (sous atmosphère d'argon) dans du dichlorométhane distillé sur chlorure de calcium. De l'hexane fraîchement distillé sur sodium est ensuite ajouté à la solution. Quelques cristaux à peine plus grands sont recueillis par filtration et lavés à l'hexane.

$[\text{ReO}_3\text{CH}_3]^8$

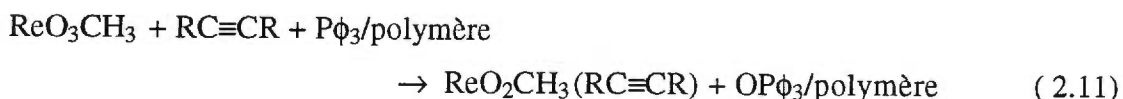
Dans une boîte à gants maintenue sous atmosphère d'argon, 0,5317 g de Re_2O_7 (1,0976 mmol de Re_2O_7) sont incorporés dans un ballon de 100 mL muni d'un robinet latéral. Environ 50 mL de tétrahydrofurane fraîchement distillé et 1,0 mL (7,219 mmol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ sont ajoutés en surpression d'argon. La solution incolore est portée à reflux pour 5 heures, puis est refroidie à la température de la pièce. Le solvant est évaporé sous vide, laissant une poudre verdâtre sur les parois du ballon de réaction.

Pour récupérer le trioxométhylrhénium(VII) pur, il suffit de sublimer le produit de la réaction sous pression réduite. On peut ainsi recueillir de longues aiguilles incolores sur les parois du réfrigérant utilisé. Rendement: 0,1811g, 66% (si l'on ne tient compte que des atomes de rhénium qui forment ReO_3CH_3). Point de fusion expérimental: 107°C Point de fusion littérature: 106°C ⁹



Le produit de départ utilisé pour les deux prochaines synthèses, le trioxométhylrhénium(VII) doit subir une réduction par désoxygénation, et ainsi passer d'un degré d'oxydation +7 à +5. L'agent désoxygénant utilisé est la triphénylphosphine liée sur polymère réticulé de divinylbenzène et styrène. Au moment de la synthèse la triphénylphosphine s'oxyde pour former l'oxyde de triphénylphosphine polymérique

(OPPh₃/polymère). Cette dernière est insoluble et est facilement retirée du système. La réaction se produit à la température de la pièce et sous atmosphère d'argon pour prévenir toute oxydation accidentelle par l'air du rhénium ou de la triphénylphosphine sur polymère. L'équation de synthèse générale pour les complexes de la 2-butyne (R = CH₃) et de l'acétylène (R = H) est la suivante:



*ReO₂CH₃(2-butyne)*¹⁰

On introduit dans un ballon sous atmosphère d'argon 0,9251 g (3,712 mmol) de ReO₃CH₃, 0,112 g (3,691 mmol) de triphénylphosphine sur polymère réticulé (cette manipulation doit être faite dans la boîte à gants). En maintenant l'atmosphère d'argon à l'aide d'une ligne Schlenk, environ 50 mL de toluène fraîchement distillé et 0,80 mL (10 mmol) de 2-butyne sont ajoutés au ballon de 100 mL. La solution violette est agitée pour une période minimale de 16 heures, pendant lesquelles la solution passe au jaune intense.

Les billes de polymère sont filtrées sous atmosphère d'argon et le toluène est évaporé à l'aide d'une pompe mécanique, laissant une substance huileuse rouge brique dans le ballon. Le composé recherché est extrait de l'huile recueillie par de l'hexane fraîchement distillé sur du sodium métallique. Le résidu rouge foncé est traité par de petites portions d'hexane jusqu'à ce que la portion surnageante soit incolore. Toutes les portions d'hexane recueillies sont réunies et placées dans un bain acétone/glace sèche maintenu à -40°C. Un précipité jaune rapidement observable est filtré sous atmosphère d'argon et le solvant résiduel est évaporé sous vide. Pendant l'évaporation du solvant, le contenant est maintenu dans le bain acétone-glace sèche par précaution. Rendement: 0,0721 g, 6,7 %.

*ReO₂CH₃(HC≡CH)*¹⁰

En suivant la méthode décrite précédemment, 0,4472 g (1,794 mmol) de

ReO_3CH_3 et 5,2183 g (1,905 mmol) de triphénylphosphine sur polymère réticulé sont ajoutés à environ 50 mL de toluène préalablement distillé sur sodium. Le milieu réactionnel est rapidement mis sous atmosphère d'acétylène ($\text{HC}\equiv\text{CH}$). La suspension est agitée pour 24 heures à température de la pièce, période durant laquelle la partie surnageante passe du bleu au vert, puis au marron. Après ces 24 heures de réaction, l'atmosphère d'acétylène est changée pour une atmosphère d'argon. Les billes de polymère sont retirées par filtration sous atmosphère inerte et un résidu marron huileux est obtenu par évaporation du toluène à l'aide d'une pompe mécanique. Le produit est isolé par extraction à l'hexane fraîchement distillé sur sodium. La solution jaune est récupérée par filtration sous atmosphère inerte et déposée dans un bain acétone-glace sèche (-40°C). Un précipité jaune terne se forme rapidement et est isolé par évaporation mécanique du solvant (toujours en maintenant le ballon dans un bain acétone-glace sèche). D'après un premier essai nous savons que le précipité jaune formé est instable à la température de la pièce, le produit est donc conservé au congélateur sous atmosphère inerte. Rendement: non déterminé.

2.2.3 *Les complexes rhénium-oxo et rhénium-nitruro*

Les quatre complexes utilisés pour cette section du travail ont été synthétisés par les Dres Fabienne Connac et Frédérique Loiseau.^{11,12} Des quatre complexes soumis, deux possédaient un seul groupement $\text{Re}\equiv\text{O}$, le $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (kaki) et le $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (kaki foncé). Les deux autres complexes possédaient une unité $\text{Re}\equiv\text{N}$, le $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (jaune citron) et le $\text{ReN}(\text{OPhP})_2$ (jaune terne). Les abréviations $\text{O}^{\wedge}\text{P}$ et OPhP représentent les ligands 1-phényl-2-(diphénylphosphino)éthanone et 2-(diphénylphosphino)phénol respectivement. Les produits ont tous été obtenus sous forme de poudre polycristalline.

2.3 *Instrumentation*

Plusieurs expériences de luminescence et d'absorption ont été nécessaires pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse. La presque totalité des mesures ont été effectuées à basse température sur des échantillons à l'état solide. Pour chacun des composés étudiés les spectres ont été reproduits avec plusieurs échantillons. Les méthodes spectroscopiques utilisées, l'instrumentation et la préparation des échantillons seront détaillées dans les prochaines sections.

Les spectres infrarouges entre 4000 et 200 cm^{-1} ont été enregistrés sur pastilles de KBr, de manière à vérifier la présence ou l'absence de certains groupements chimiques importants. Ces spectres ont été mesurés sur un spectrophotomètre infrarouge Perkin Elmer 783. Les spectres Raman des complexes *trans*-dioxo ont été mesurés au laboratoire du Dr J. I. Zink de UCLA (University of California, Los Angeles), alors que les spectres des composés utilisés pour l'étude comparative des complexes rhénium-oxo et rhénium-nitruro ont été mesurés sur un système Spex Ramalog, muni d'un laser à ion d'argon (Ar^+) comme source d'excitation.

2.3.1 *Mesures spectroscopiques à basse température*

Tel que mentionné précédemment, il est généralement nécessaire d'abaisser la température de l'échantillon étudié pour obtenir une résolution et une intensité supérieures. Pour abaisser la température de l'échantillon, ce dernier est inséré dans un cryostat (Oxford Instruments, CF1204) muni de quatre fenêtres de quartz. La température est abaissée par un courant continu d'hélium liquide, permettant ainsi d'atteindre des températures allant jusqu'à 4 K. La température de l'échantillon est déterminée par une résistance rhodium-fer (Rh-Fe), située sur le porte-échantillon, et est ajustée à l'aide d'un contrôleur de température (Oxford Instruments, ITC4).

2.3.2 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption à basse température et en solution ont été mesurés sur un spectrophotomètre à large fenêtre spectrale (210 - 3500 nm) de la compagnie Varian (Cary 5E). Le spectrophotomètre est contrôlé par un ordinateur et est conçu de manière à pouvoir recevoir, dans la chambre de mesure, le cryostat contenant l'échantillon.

Trois types d'échantillon ont été utilisés lors de ces travaux de recherche: des monocristaux d'environ 1 mm² de surface, des couches minces sur plaque de quartz et des solutions. Lors de l'étude de monocristaux le cristal est apposé sur une plaque d'aluminium d'environ 1 cm² munie d'un orifice dont le diamètre est de l'ordre de 0,5 mm. Le cristal est maintenu en place par une fine gouttelette de ciment caoutchouté (rubber cement) ou par une mince couche de graisse de silicone.

Lors de la synthèse de complexes métalliques, il est fréquent d'obtenir un produit sous forme poudreuse au lieu de cristaux bien définis. Il est toutefois possible de préparer un échantillon de qualité spectroscopique intéressante. Pour ce faire il faut préparer une couche mince du complexe sur une petite plaque de quartz. La méthode consiste à disposer une goutte d'une solution contenant le produit à étudier et à laisser évaporer le solvant. Selon l'épaisseur de la couche voulue un nombre plus ou moins grand de gouttes de solution sera ajouté sur la plaque. Lors des mesures la région où le dépôt semble le plus cristallin est apposée sur l'orifice formé (environ 0,5 mm de diamètre) dans une plaque d'aluminium de 1 cm².

Ces deux derniers types d'échantillons permettent souvent d'obtenir une résolution intéressante. Il est toutefois impossible à toute fin pratique de déterminer les coefficients d'absorptivité molaire (ϵ , Lmol⁻¹cm⁻¹) des différentes bandes d'absorption observées, puisque les concentrations sont inconnues. Pour avoir accès à ces valeurs expérimentales, il faut mesurer les spectres d'absorption des solutions à différentes concentrations, compte tenu qu'il est possible d'obtenir des bandes très intenses (transfert de charge) et d'autres beaucoup plus faibles (transitions *d-d*) sur un même

spectre.

2.3.3 Spectroscopie de luminescence

Le montage utilisé lors des mesures de luminescence est présenté à la Figure 2.2. Dans la majorité des cas, la source d'excitation utilisée est une lampe au xénon (Xe) de puissance de 150 W (ICL LX-150 UV) dont le domaine d'excitation se situe entre 200 et 1100 nm. Pour le composé $\text{ReBr}_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ la source d'excitation utilisée était plutôt un laser argon (Coherent Innova, CR-12) à une longueur d'onde de 514,5 nm. Le faisceau est filtré par une solution de sulfate de cuivre de concentration de 1 M contenue dans une cellule de 10 cm de long munie de fenêtres de quartz, puis par un filtre de couleur (Schott, BG18, UG1 et UG11), de manière à éliminer les radiations infrarouges provenant de la lampe. Le faisceau est ensuite dirigé vers le cryostat à l'aide d'un miroir, puis vers une lentille de quartz pour focaliser la totalité du rayonnement sur l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est réfléchiée par un miroir convergent vers la fente du monochromateur (Spex 1800II, 0,75 m de longueur), où l'on retrouve un filtre qui absorbe les radiations ultraviolettes réfléchies par le porte-échantillon. Le filtre utilisé (Schott, RG610, RG645, OG515, OG570, KV418 et KV450) dépend du domaine spectral étudié.

Trois systèmes de détection ont été utilisés lors du travail présenté, et le choix du système dépend également du domaine spectral à examiner. Pour les mesures prises dans le domaine du visible, le détecteur utilisé est un photomultiplicateur (Hamamatsu, R4632) relié à un compteur de photons (Stanford Research, SR400). Pour le domaine de longueur d'onde se situant à la fin du visible et dans le proche infrarouge, les détecteurs utilisés sont respectivement un photomultiplicateur refroidi (Hamamatsu, R406) ou un détecteur au germanium (Applied Detector Corporation, 403L) refroidi à l'azote liquide. Dans les deux cas, le détecteur est relié à un amplificateur lock-in (Stanford Research, SR510), lui-même relié à un modulateur de fréquence (Stanford Research, SR540) situé à la fente du monochromateur. Tout le système est

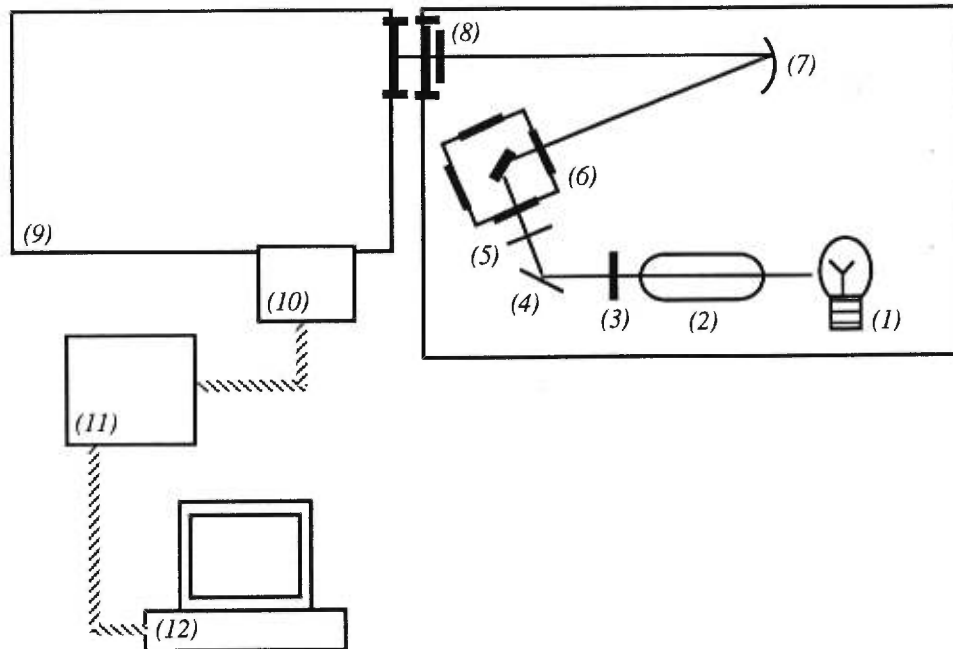


Figure 2.2: Système optique utilisé pour les mesures de luminescence.

- (1) Source d'excitation
- (2) Solution de sulfate de cuivre
- (3) Filtre absorbant les radiations infrarouges
- (4) Miroir droit
- (5) Lentille de quartz
- (6) Cryostat contenant l'échantillon à basse température
- (7) Miroir concave (convergent)
- (8) Fente du monochromateur, munie d'un filtre absorbant les radiations ultraviolettes réfléchies
- (9) Monochromateur (parcours optique = 0,75 m)
- (10) Détecteur
- (11) Système d'acquisition de données
- (12) Ordinateur

contrôlé par ordinateur, et les collections de données se font à l'aide du logiciel SPECTRUM, écrit et mis au point par les membres du groupe de recherche.

Tous les spectres de luminescence présentés dans ce travail ont été corrigés pour la réponse du système. L'importance de corriger les spectres provient du fait que la sensibilité du détecteur et la réflectivité des miroirs et réseaux varient considérablement en fonction de la longueur d'onde. Pour ce faire, le spectre d'une lampe au tungsten calibrée de 50 W est mesuré dans les conditions expérimentales utilisées pour les spectres de luminescence. Le spectre résultant est similaire à celui d'un corps noir à une température de 3000 ± 100 K,¹³ ce qui nous permet d'utiliser le spectre calculé du corps noir comme point de référence. La méthode utilisée pour corriger les spectres de luminescence est décrite en détail dans l'article de Davis et Reber.¹⁴ De façon générale le facteur de correction est obtenu en divisant l'intensité du spectre calculé pour un corps noir à 3000 K par l'intensité du spectre expérimental de la lampe au tungsten. Tous les spectres expérimentaux mesurés sont multipliés par le facteur de correction, de manière à obtenir les spectres corrigés.

Les échantillons utilisés étaient des poudres polycristallines des différents complexes. Les spectres de luminescence des différents composés étudiés ont été mesurés sur différents échantillons, provenant de différentes synthèses. Pour assurer une pureté supérieure des échantillons, ces derniers ont été recristallisés dans les solvants mentionnés à la section 2.2. Les produits étaient appliqués à l'aide de graisse de silicone sur des plaques d'aluminium blanc d'environ 1 cm².

2.3.4 Mesures de durée de vie de luminescence

De manière à comparer de façon plus complète les composés étudiés avec ceux de la littérature,¹⁵⁻¹⁷ les durées de vie de ces derniers ont été mesurées en fonction de la température. Le schéma de montage utilisé est présenté à la Figure 2.3. Un laser excimère au xénon-chlore (Xe-Cl) (Lumonics, HyperEX-400) est utilisé comme

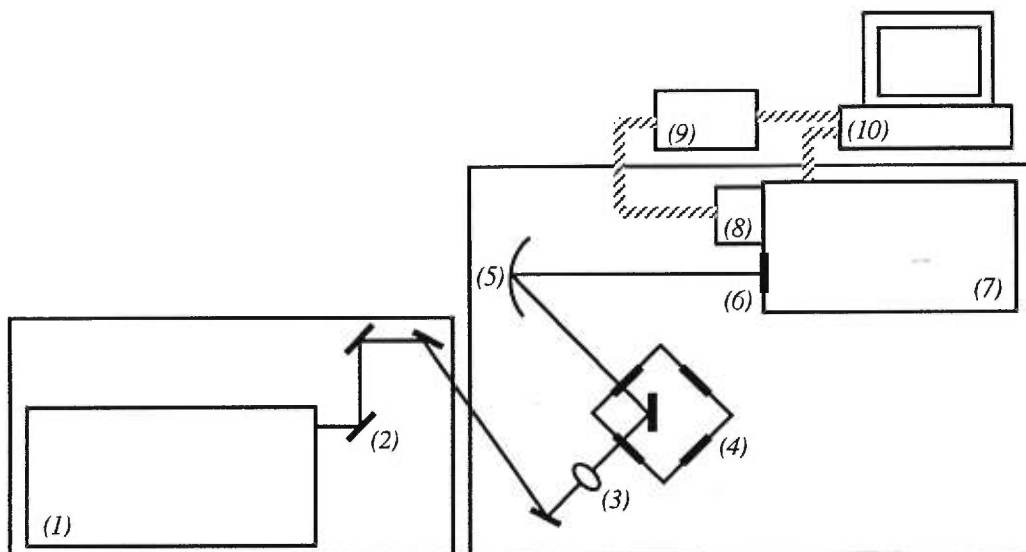


Figure 2.3: Schéma du montage utilisé lors des mesures de durée de vie.
 (1) Laser excimère pulsé
 (2) Miroirs (symboles: / ou \)
 (3) Lentille de quartz
 (4) Cryostat et échantillon à basse température
 (5) Miroir concave (convergent)
 (6) Fente du monochromateur, munie d'un filtre pour absorber les radiations UV réfléchies
 (7) Monochromateur (parcours optique = 0,5 m)
 (8) Photomultiplicateur
 (9) Oscilloscope digital
 (10) Ordinateur

source d'excitation, à une longueur d'onde de 308 nm. Ce laser permet d'obtenir un pulse excitatif d'une durée de l'ordre de 20 ns. La longueur d'onde à laquelle est ajusté le monochromateur (Spex 500M, 0,5 m de longueur) correspond à la longueur d'onde d'émission maximale observée par luminescence. La fente du monochromateur est munie d'un filtre (le même que celui utilisé lors des mesures de spectres de luminescence) pouvant absorber les radiations ultraviolettes réfléchies par le porte-échantillon. Un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R406) et un oscilloscope 500 MHz (Hewlett Packard, HP54503A) reliés à un compteur de photons (Stanford Research, SR400) sont utilisés comme système de détection. Tout le système est contrôlé par ordinateur.

2.3.5 Traitement des données expérimentales

Tous les spectres de luminescence et d'absorption, ainsi que les données expérimentales de durée de vie de luminescence ont été traités par le logiciel IGOR™ de WaveMetrics.¹⁸ Pour une meilleure présentation, les abscisses inférieures représentent l'énergie en nombre d'onde exprimée en cm^{-1} et les abscisses supérieures représentent le même domaine en unités de longueur d'onde (nm). Aussi, tous les schémas de molécules qui sont présentés dans ce travail ont été conçus à l'aide du logiciel de dessin ChemIntosh™ de SoftShell International.¹⁹

Les calculs des spectres théoriques présentés dans les chapitres suivants ont été calculés à l'aide des logiciels EMISS, MAGRITTE, MIRO et CR2DIM. Ces logiciels ont été écrits par le Dr Christian Reber et modifiés par les Drs Christian Reber, Martin J. Davis et Ueli Oetliker. Chacun des logiciels permet d'effectuer les calculs de spectres théoriques en utilisant différentes contraintes dans la définition des modèles. Les méthodes de calculs de chacun de ces logiciels sont souvent utilisées pour effectuer différents types de calculs théoriques. Le logiciel EMISS permet de calculer un spectre d'émission théorique en définissant des surfaces d'énergie potentielle harmoniques et en tenant compte d'une seule fréquence de vibration pour l'état initial et pour l'état final de la transition.²⁰ Le logiciel MAGRITTE, tout en conservant des surfaces d'énergie

potentielle harmoniques, nous permet de combiner les spectres calculés pour deux fréquences de vibration différentes pour les deux états impliqués,²¹ ce qui est grandement utile pour la série des complexes *trans*-dioxo. Avec ce logiciel il est possible de calculer, indépendamment, les spectres théoriques pour deux fréquences de vibration différentes et de combiner ces résultats à l'aide d'un second logiciel nommé CFFT (Combine Fast Fourier Transform). Le logiciel CFFT utilise les résultats des calculs effectués par MAGRITTE pour les deux fréquences de vibration d'intérêt et les combine pour en faire un seul spectre théorique comprenant les deux fréquences préalablement calculées séparément. Pour leur part, les logiciels MIRO²² et CR2DIM²³ permettent d'effectuer des couplages lors des calculs. Le premier au niveau des différents états électroniques impliqués dans les transitions et le second au niveau des coordonnées normales (fréquences de vibration). Il est possible à l'aide de MIRO de simuler des bandes provenant de transitions interdites, par exemple des bandes d'absorption provenant d'une transition entre un état singulet (fondamental) et un état triplet (excité). Dans ce cas, le couplage se produit entre deux états électroniques différents. Le logiciel CR2DIM permet pour sa part de simuler des spectres au sein desquels on retrouve un couplage entre les fréquences de vibration impliquées. Contrairement à MIRO, le couplage se fait au sein d'un seul état électronique. Dans le cas d'un spectre de luminescence, le couplage se fait au sein de l'état fondamental, alors que l'état excité serait sollicité pour la simulation d'un tel couplage dans un spectre d'absorption. Un exemple des pages de programmation de chaque logiciel se trouve en Annexe 2.

Bibliographie

- 1 Chatt, J.; Rowe, G. A. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019.
- 2 Johnson, N. P.; Lock, C. J. L.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1054.
- 3 Lock, C. J. L.; Turner, G. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 923.
- 4 Malin, J.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2403.
- 5 Ciani, G. F.; D'Alfonso, G.; Romiti, P. F.; Sironi, A.; Freni, M. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 72, 29.
- 6 Brewer, J. C.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3334.
- 7 Herrmann, W. A.; Fischer, R. A.; Herdtweck, E. *Organometallics* **1989**, 8, 2821.
- 8 Herrmann, W. A.; Kuchler, J. G.; Felixberger, J. K.; Herdtweck, E.; Wagner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 394.
- 9 Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1297.
- 10 Felixberger, J. K.; Kuchler, J. G.; Herdtweck, E.; Paciello, R. A.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 946.
- 11 Connac, F.; Lucchese, Y.; Dartiguenave, M.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 256.
- 12 Loiseau, F.; Lucchese, Y.; Dartiguenave, M.; Bélanger-Gariépy, F.; Beauchamp, A. L. *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1968.
- 13 Ejder, E. *J. Opt. Soc. Am.* **1969**, 59, 223.
- 14 Davis, M. J.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4585.
- 15 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1373.
- 16 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 346.
- 17 Thorp, H. H.; Van Houten, J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 889.
- 18 Igor Pro; Wavemetrics, Inc.: Lake Oswego, OR 97035, 1994.
- 19 ChemIntosh; SoftShell International, Ltd.: Grand Junction, CO 81506, 1992.
- 20 Zink, J. I.; Kim Shin, K.-S. dans: Volman, D.H.; Hammond, G.S.; Neckers, D.C. Eds.; *Advances in Photochemistry*; Vol. 16, Wiley: New York, 1991; p. 119.
- 21 Reber, C.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9151.

- 22 Reber, C.; Zink, J. I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2681.
- 23 Reber, C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2786.

Chapitre 3:

PRINCIPES THÉORIQUES

3.1 Introduction

Le terme **spectroscopie**, dérivé du latin *spectrum* (spectre) et du grec *skopia* (observer), signifie différentes techniques d'observation expérimentales. La spectroscopie est d'abord et avant tout l'étude de l'interaction des radiations électromagnétiques avec la matière. Dans un domaine comme la chimie, le terme spectroscopie se prête à plusieurs techniques. La spectroscopie vibrationnelle, c'est-à-dire infrarouge (IR) ou Raman, de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou de rayons X ne sont là que quelques-unes des techniques couramment utilisées dans les laboratoires de recherche afin d'identifier les différents composés préparés. L'étude présentée dans ce document repose sur la spectroscopie électronique impliquant la lumière des domaines de l'ultraviolet (190 - 350 nm), du visible (350 - 780 nm) et du proche infrarouge (780 - 2 500 nm). La mieux connue de ces méthodes est la spectroscopie d'absorption UV-Vis (ultraviolet-visible). Les radiations ultraviolettes et visibles sont d'énergie supérieure au rayonnement infrarouge utilisé par la spectroscopie du même nom et permettent la promotion d'un ou de plusieurs électrons de la molécule d'un niveau électronique à un autre (généralement du niveau électronique fondamental vers un état excité de plus haute énergie). L'énergie associée aux radiations ultraviolettes varie entre 50 000 et 25 000 cm^{-1} approximativement, alors que le domaine du visible s'étend de 25 000 à 12 000 cm^{-1} . Dans certains cas nous avons eu à travailler dans le domaine du proche infrarouge (PIR). D'énergie inférieure au domaine du visible, les énergies limites du domaine du proche infrarouge varient entre 12 000 et 4 000 cm^{-1} .

Par la spectroscopie électronique, nous nous attendons à obtenir des spectres sur lesquels nous serons en mesure de déterminer différents types de transitions. Les complexes du type *trans*-[ReO₂L₄]⁺, qui forment le coeur de ce travail, sont composés d'un atome métallique central dans un environnement octaédrique, lui-même formé de deux ligands oxo (Re=O) et quatre ligands azotés (Re-N). Les résultats concernant ces complexes *trans*-dioxo seront présentés aux Chapitres 4 et 5. D'autres complexes métalliques sur lesquels nous retrouvons notamment des halogènes, des molécules organiques contenant une fonction alcyne ou un groupement nitrure (Re≡N) comme ligands ont également fait l'objet d'une étude spectroscopique. Les résultats expérimentaux de ces derniers composés seront présentés au Chapitre 7. Sur les spectres électroniques de complexes inorganiques de métaux de degré d'oxydation élevé, en l'occurrence le rhénium(V) et l'osmium(VI), les transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) pendant lesquelles le métal est réduit sont plus susceptibles d'être observées, puisqu'elles sont situées à une énergie moindre que les transferts de charge du métal vers le ligand (MLCT). Ces deux derniers types de transitions sont très énergétiques et sont généralement observées dans le domaine de l'ultraviolet et au début du visible (bleu). Un deuxième type de transitions observables sur un spectre UV-Vis-PIR, sont les transitions *d-d*. Ces transitions se produisent entre les états électroniques provenant des orbitales *d* du métal, donc des transitions centrées sur le métal. Ce sont généralement des transitions beaucoup plus faibles en énergie, se situant dans le domaine du visible, et allant même jusqu'au domaine du proche infrarouge.

Les systèmes de mesures utilisés pour la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de luminescence ont été présentés au chapitre précédent (sections 2.3.2 et 2.3.3). Il est important de mentionner qu'il est possible de tirer des informations très utiles à partir des spectres électroniques expérimentaux. Les spectres d'absorption procurent de l'information en rapport avec les états électroniques excités, principalement les deux premiers états excités, dans les cas qui nous concernent. Il est également possible, dans certains cas, de caractériser des états excités de plus haute énergie. Pour leur part, les spectres de luminescence nous permettent d'obtenir des informations

importantes au niveau de l'état électronique fondamental.

3.2 Molécules étudiées

Au cours des deux chapitres qui suivront, seront présentés des résultats expérimentaux pour des complexes du type $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$, où L est un ligand donneur azoté monodentate ou bidentate. Tous les complexes étudiés sont des octaèdres au sein desquels les deux ligands oxo sont situés en *trans* l'un par rapport à l'autre, selon la Figure 3.1a. Les longueurs de liaison équatoriales étant différentes des longueurs de liaison axiales, les molécules possèdent une symétrie idéalisée D_{4h} , si l'on ne tient compte que du squelette $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$. Toutefois lorsque l'on tient compte de la disposition spatiale des ligands azotés, on retrouve plutôt une symétrie qui se rapproche de C_1 .¹ La Figure 3.1b présente les schémas des orbitales moléculaires pour le groupement $[\text{ReO}_2]^+$ libre, sans ligands équatoriaux (*cf.* Figure 1.1) et pour le cation $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$. On peut y observer la scission des orbitales $5d$ du rhénium dans un environnement D_{4h} . Dans les complexes, les deux électrons du Re(V) se trouvent dans l'orbitale b_{2g} (d_{xy}) représentant la configuration électronique de l'état fondamental et formant ainsi des composés diamagnétiques. Lors de la transition électronique d'absorption de moindre énergie, un des électrons est promu au niveau des orbitales e_g ($d_{xz, yz}$) dégénérées. La Figure 3.1c présente les trois premiers états électroniques du système: l'état fondamental ($^1A_{1g}$) et les deux premiers états excités (3E_g et 1E_g). L'état triplet nous intéresse particulièrement, puisque la luminescence observée provient de cet état. Les orbitales moléculaires et les états électroniques des complexes métal-oxo et métal-dioxo ont été étudiés et discutés dans la littérature scientifique.²

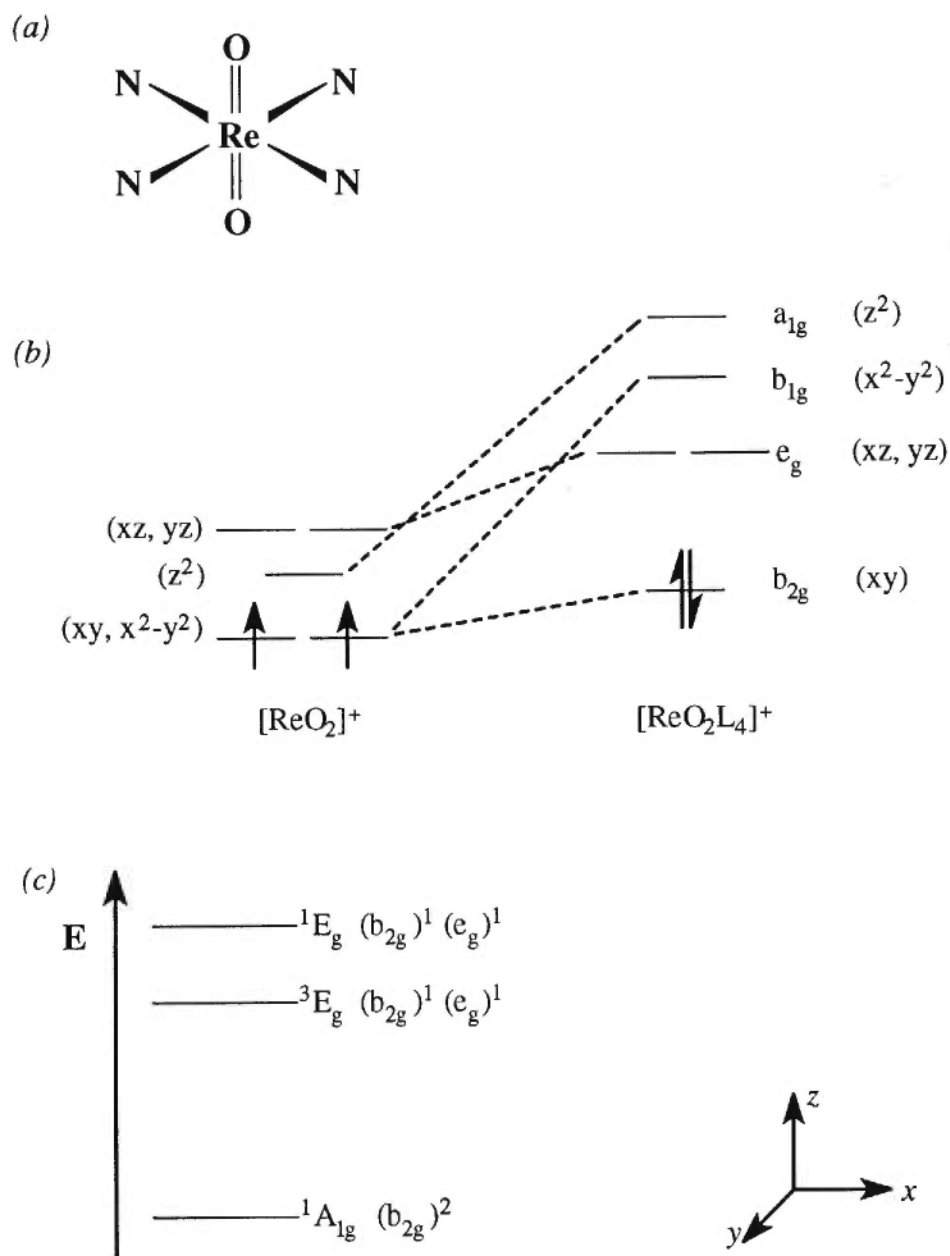


Figure 3.1: (a) Molécule type étudiée dans ce projet, (b) Orbitales moléculaires pour le groupement $[\text{ReO}_2]^{2+}$ libre et pour le cation $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$ dans un système D_{4h} , incluant la configuration électronique de l'état fondamental, (c) Premiers états électroniques pour le système étudié.

3.3 *Principes théoriques associés aux phénomènes d'absorption et d'émission*

Les processus d'absorption et d'émission de la lumière par un complexe métallique sont des phénomènes complémentaires de la spectroscopie. Pour bien illustrer les deux phénomènes, la Figure 3.2 présente un schéma simplifié des transitions qui ont lieu entre les surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et du premier état excité. Pour définir les modèles utilisés dans ce travail, nous présentons dans les sections suivantes, des courbes d'énergie potentielle en deux dimensions. Il faut cependant se rappeler qu'en réalité ces surfaces d'énergie potentielle sont multi-dimensionnelles. Comme les coordonnées pertinentes dans notre caractérisation expérimentale sont celles directement impliquées dans les progressions vibroniques observées, le nombre de dimensions à nos surfaces d'énergie potentielle est limité à deux pour les molécules de haute symétrie. Pour définir les molécules que nous étudions nous utilisons un système cartésien dans lequel l'axe z représente l'énergie en cm^{-1} et les axes x et y représentent deux des coordonnées normales du système étudié. Ces courbes sont considérées comme harmoniques (par opposition à une surface de Morse, par exemple), car l'énergie de dissociation des liaisons métal-ligand qui nous intéressent, au sein du solide, est beaucoup plus grande que la portion du puits d'énergie potentielle qui est importante pour les spectres mesurés et analysés.

À la Figure 3.2 la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental est définie par l'équation qui suit

$$V_{ham}({}^1A_{1g}) = \frac{1}{2} \omega_x(Q_x)^2 + \frac{1}{2} \omega_y(Q_y)^2 \quad (3.1)$$

alors que la surface d'énergie potentielle du premier état excité est définie par

$$V_{ham}({}^3E_g) = \frac{1}{2} \omega'_x(Q_x)^2 + \frac{1}{2} \omega'_y(Q_y)^2 + E_0 \quad (3.2)$$

où ω et ω' correspondent aux fréquences de vibration (en cm^{-1}) de l'état fondamental et de l'état excité respectivement, Q_x et Q_y représentent les coordonnées normales (sans

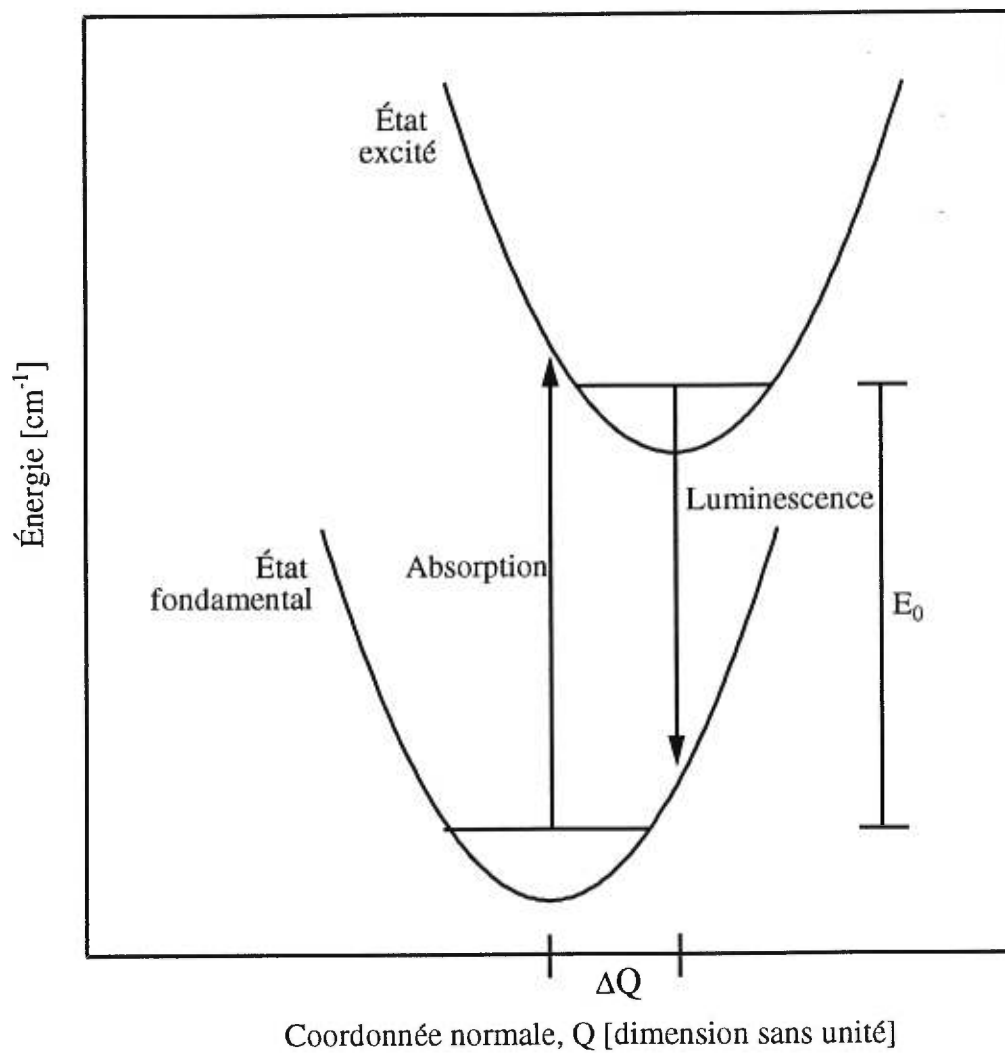


Figure 3.2: Surfaces d'énergie potentielle impliquées dans les phénomènes d'absorption et de luminescence.

unité) le long des axes cartésiens x et y respectivement, et où E_0 est l'énergie qui sépare l'état électronique fondamental et l'état électronique excité de plus basse énergie, tel que présenté à la Figure 3.2.

Lorsque l'on travaille avec des états électroniques deux situations extrêmes peuvent être rencontrées, soit que les deux surfaces d'énergie potentielle soient exactement l'une au dessus de l'autre ($\Delta Q_{x,y} = 0$), soit qu'elles soient décalées l'une par rapport à l'autre ($\Delta Q_{x,y} \neq 0$) selon l'axe x ou y , ou encore selon les deux axes. La Figure 3.3 fait état de ces deux situations en deux dimensions. Pour le cas exposé à gauche de la Figure 3.3a nous devrions obtenir un spectre expérimental composé d'une seule bande plutôt étroite où l'on retrouverait 100% de l'intensité. Cependant, comme en témoignent les chapitres qui suivent, les spectres expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail sont formés de bandes larges sur lesquelles il est possible de définir des progressions vibrationnelles. Pour de tels cas, il faut absolument que la surface d'énergie potentielle de l'état excité considéré soit décalée d'un certain facteur $\Delta Q_{x,y}$ par rapport à la surface d'énergie potentielle représentant l'état fondamental. Le *Principe de Franck-Condon* nous permet alors d'expliquer la distribution de l'intensité dans le spectre expérimental obtenu.³ Le principe s'énonce comme suit:

“puisque le temps nécessaire à une molécule pour exécuter une vibration (environ 10^{-12} s) est beaucoup plus long que celui requis pour faire une transition électronique (environ 10^{-15} s), la position du noyau ainsi que son énergie cinétique ne varient pas au cours de la transition électronique”.^{3,4}

Cet énoncé indique que la distance interatomique demeure inchangée pendant la transition électronique, ce qui est représenté par la transition verticale indiquée à la Figure 3.3a. Ce principe, qui s'applique aussi bien au phénomène d'émission qu'au phénomène d'absorption, nous permet d'expliquer la largeur de bande des signaux obtenus expérimentalement. Si les conditions expérimentales s'y prêtent il est possible d'obtenir de la résolution et d'apercevoir une structure vibronique sur les spectres mesurés. Il faut garder en mémoire que la structure vibronique observée dans les spectres d'absorption correspond aux fréquences de vibration (ω') associées aux

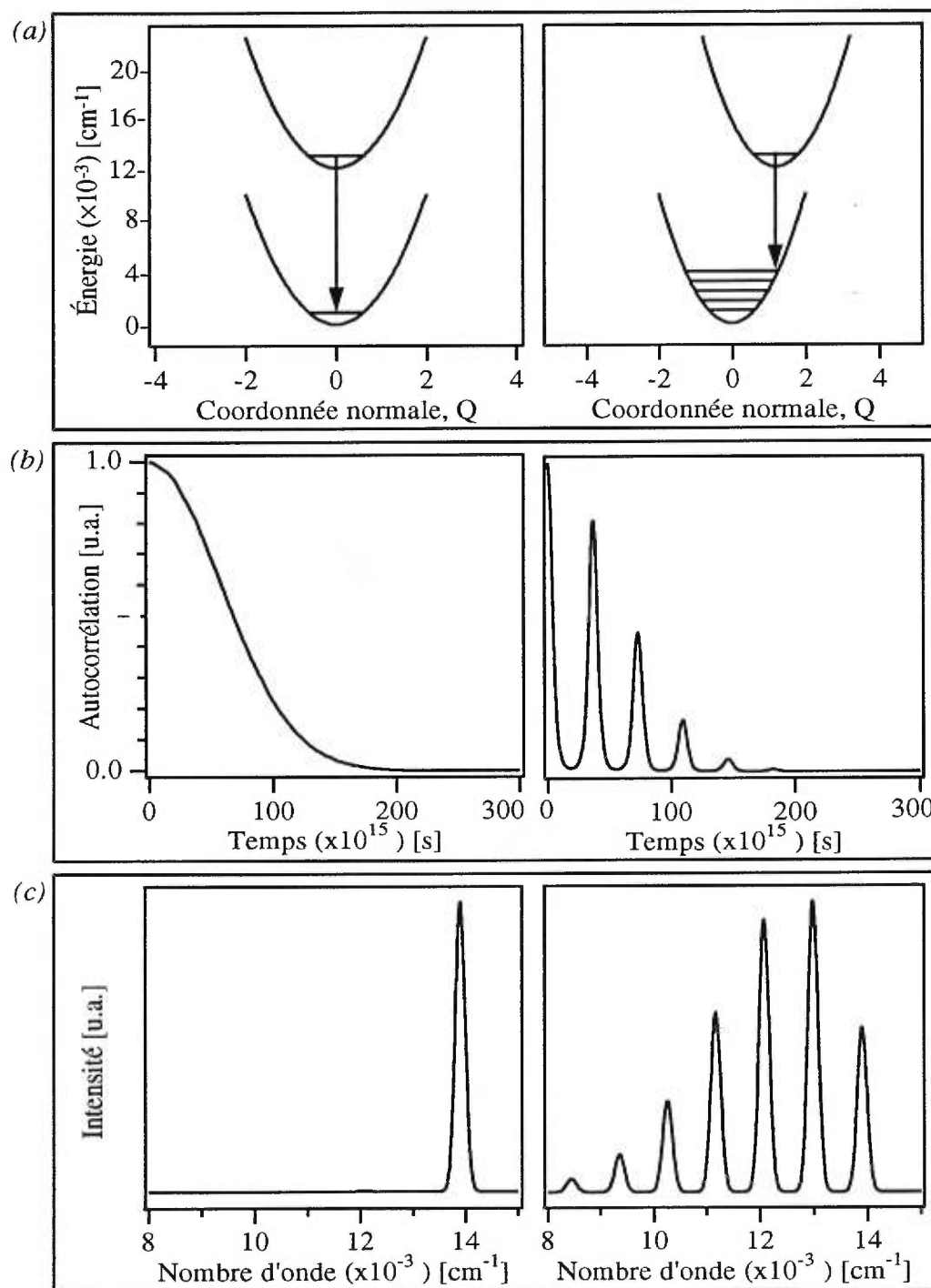


Figure 3.3: Surfaces d'énergie potentielle et transition d'émission pour un système où $\Delta Q=0$ (gauche) et où $\Delta Q \neq 0$ (droite) (a), courbes d'autocorrélation (b) et spectres calculés (c) résultant du calcul théorique de tels systèmes.

différents états électroniques excités de la molécule étudiée. Pour leurs parts les fréquences de vibration des progressions observées sur les spectres d'émission correspondent aux fréquences de vibration de l'état électronique fondamental et peuvent être comparées aux fréquences des vibrations actives observées par spectroscopie infrarouge (de parité u pour les molécules avec un centre d'inversion) et Raman (de parité g pour les molécules avec un centre d'inversion).⁵

D'après la Figure 3.3a, l'équation 3.2 vue précédemment devient donc l'équation 3.3, où l'on fait intervenir les termes ΔQ_x et ΔQ_y , pour tenir compte du déplacement de la surface d'énergie potentielle de l'état excité dans ces deux directions par rapport à celle de l'état fondamental. Naturellement plus la distorsion sera importante, plus la progression observée sera large.

$$V_{ham}(^3E_g) = \frac{1}{2} \omega'_x (Q_x + \Delta Q_x)^2 + \frac{1}{2} \omega'_y (Q_y + \Delta Q_y)^2 + E_0 \quad (3.3)$$

3.4 *Calculs des spectres théoriques*

Tel que mentionné plus haut dans le texte, les trois prochains chapitres réuniront toutes les informations qui ont pu être tirées, déduites ou encore évaluées des spectres expérimentaux mesurés. Effectivement, il est possible d'obtenir certains renseignements importants à partir des spectres expérimentaux, mais ces informations sont tout de même restreintes. Il est possible de définir des paramètres supplémentaires en calculant les spectres théoriques des différents composés étudiés. Pour ce faire, une approche basée sur la mécanique quantique dépendante du temps a servi aux calculs des spectres d'absorption et de luminescence. Au cours des dernières années, les publications scientifiques définissant et utilisant cette théorie se sont multipliées,⁶⁻¹⁵ par contre dans le présent travail seules les grandes lignes sont données et le lecteur est invité à consulter les références précitées pour de plus amples informations.

Les équations suivantes définissent les intensités des signaux dans les spectres d'absorption (3.4) et de luminescence (3.5)^{6,7}

$$I_{abs}(\omega) = C\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \left\{ \langle \phi | \phi(t) \rangle \exp\left(-\Gamma^2 t^2 + \frac{iE_0}{\hbar} t\right) \right\} dt \quad (3.4)$$

$$I_{lum}(\omega) = C\omega^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \left\{ \langle \phi | \phi(t) \rangle \exp\left(-\Gamma^2 t^2 + \frac{iE_0}{\hbar} t\right) \right\} dt \quad (3.5)$$

où $I_{abs, lum}(\omega)$ est l'intensité du signal d'absorption ou de luminescence (en unités arbitraires) à une fréquence ω (cm^{-1}) donnée, E_0 est l'énergie de l'origine électronique (en cm^{-1}), Γ est un facteur gaussien déterminant la largeur des bandes de la structure vibronique, donc la résolution. Plus Γ est faible, plus la résolution sera importante dans les spectres calculés. Le terme $\langle \phi | \phi(t) \rangle$ représente l'autocorrélation (le recouvre-

ment) de la fonction d'onde de l'état initial se déplaçant sur la surface d'énergie potentielle de l'état final.¹² L'autocorrélation est définie par

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = \prod_k \langle \phi_k | \phi_k(t) \rangle \quad (3.6)$$

où le terme $\langle \phi_k | \phi_k(t) \rangle$ est calculé numériquement dans le temps.

L'autocorrélation représente en fait la dynamique du paquet d'onde immédiatement après la transition, alors qu'il se déplace sur la surface d'énergie potentielle. Pour bien comprendre l'autocorrélation, je suggère de reprendre les deux cas présentés à la Figure 3.3. Des courbes d'autocorrélation sont illustrées à la Figure 3.3*b* pour le phénomène de luminescence, c'est-à-dire une transition d'un état excité vers l'état fondamental. On y retrouve en abscisse une échelle de temps et en ordonnée une échelle représentant l'autocorrélation variant de 0 à 1 (i.e. 0% à 100% de recouvrement).

Comme on peut le voir sur cette portion de la figure, à un temps t_0 , c'est-à-dire au moment de la transition, le recouvrement entre les deux paquets d'onde est maximal. Avec le temps le paquet d'onde poursuit son déplacement sur la surface d'énergie potentielle, ce qui fait varier le recouvrement entre le paquet d'onde de l'état fondamental (qui est stationnaire) et le paquet d'onde provenant de l'état excité. À un temps $t_1 = 18$ fs, le recouvrement est à son minimum, alors que le paquet d'onde est éloigné de la "région Franck-Condon". Plus tard, à un temps $t_2 = 37$ fs, le paquet d'onde peut retourner vers sa position initiale, ce qui entraîne la récurrence du recouvrement. Le temps t_2 correspond à une période vibrationnelle du mode observé. On peut aussi observer qu'avec le temps le recouvrement tend à diminuer jusqu'à une valeur nulle. Pour obtenir le spectre calculé (Figure 3.3*c*), il suffit d'opérer une transformée de Fourier sur la courbe d'autocorrélation, modifiant les données du domaine du temps au domaine des nombres d'onde. Il est important de noter que tout changement dans la dynamique du paquet d'onde mène à des changements dans la courbe d'autocorrélation et finalement dans le spectre calculé résultant.

Les calculs théoriques de spectres d'absorption et de luminescence ont été effectués à l'aide du logiciel-maison MAGRITTE (un exemple de la page de programmation se trouve en Annexe 2). Le but des calculs est de simuler le plus justement possible le spectre expérimental obtenu. À partir d'une page de programmation il est possible de faire varier les valeurs numériques des fréquences de vibrations des états fondamental et excité, ainsi que les distortions ΔQ (sans dimension) jusqu'à ce que le spectre calculé corresponde le plus possible au spectre expérimental. Les valeurs des fréquences de vibration des différents mode normaux considérés, ainsi que l'énergie de l'origine électronique sont directement tirées des spectres expérimentaux.

Il est également possible de définir les distortions structurales (en Å), le long des liaisons métal-ligand dans les molécules étudiées, à partir des valeurs numériques optimisées de $\Delta Q_{x,y}$. Les équations qui suivent définissent la relation qui existe entre les valeurs de $\Delta Q_{x,y}$ sans unité et les variations des longueurs de liaison δr_x et δr_y en Ångstrom.

$$\delta_{total} = \sqrt{\frac{6,023 \times 10^{23}}{m} \times \frac{\hbar}{2\pi c \omega}} \times 10^8 \times \Delta Q \quad (3.7)$$

où m est la masse impliquée dans la vibration en unité de masse atomique, ω est la fréquence du mode vibrationnel en cm^{-1} , $\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck en $\text{g cm}^2 \text{s}^{-1}$, c représente la vitesse de la lumière en cm s^{-1} , δ est la variation dans la longueur de liaison en Ångstrom et ΔQ est la variation dans la longueur de liaison d'intérêt, sans unité¹⁰ (tel qu'utilisée dans le logiciel de calcul).

En supposant que les coordonnées normales Q_x et Q_y représentent respectivement les liaisons Re=O et Re-N dans nos molécules, il est possible d'évaluer la distorsion moyenne appliquée sur chacune des liaisons Re=O et Re-N, à partir de la valeur de δ_{total} calculée en 3.7.

$$\delta_{total} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_n^I \delta r_n \quad (3.8)$$

Dans le cas des deux liaisons Re=O, qui sont supposées équivalentes nous avons donc:

$$\begin{aligned}\delta_{total} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta r_{Re-O_1} + \delta r_{Re-O_2}) \\ \therefore \delta r_{Re-O} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \delta r_{total}\end{aligned}\tag{3.9}$$

Et nous trouvons l'équation suivante pour quatre liaisons Re-N équivalentes

$$\begin{aligned}\delta_{total} &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\delta r_{Re-N_1} + \delta r_{Re-N_2} + \delta r_{Re-N_3} + \delta r_{Re-N_4}) \\ \therefore \delta r_{Re-N} &= \frac{1}{2} \delta r_{total}\end{aligned}\tag{3.10}$$

3.5 Couplage entre les coordonnées normales $Re=O$ et $Re-N$

Suite aux calculs théoriques préliminaires avec un système où toutes les surfaces d'énergie potentielle étaient harmoniques, des disparités évidentes entre les signaux obtenus expérimentalement et les signaux calculés ont été observées. La deuxième étape des calculs était donc de tenter de simuler les spectres expérimentaux par des calculs impliquant un couplage des coordonnées normales $Q_{Re=O}$ et Q_{Re-N} . La théorie associée à ces calculs est résumée dans cette section de chapitre, et est tirée de l'article de Wexler *et al.*¹⁴

Lorsque deux coordonnées normales sont couplées la dynamique des paquets d'onde dépend de toutes les coordonnées couplées simultanément. Par contre la fonction $\phi(t)$ ne peut être définie comme le produit de toutes les fonctions $\phi(t)$, et l'équation 3.6 ne peut être utilisée. Le paquet d'onde à plusieurs dimensions peut cependant être calculé en utilisant l'équation de Schrödinger dépendante du temps. La dépendance du paquet d'onde, se déplaçant sur une surface d'énergie potentielle, avec le temps peut être déterminée par la technique de l'opérateur divisé (en anglais, split-operator) de Feit et Fleck.¹⁶⁻¹⁸

Tout comme dans l'article de Wexler *et al.*, une surface d'énergie potentielle à deux coordonnées normales couplées où se déplace un paquet d'onde selon ces deux modes couplés sera traité, puisque cet exemple représente bien les cas rencontrés lors de nos mesures expérimentales. L'équation de Schrödinger dépendante du temps pour les deux coordonnées Q_x et Q_y est donnée par

$$i \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{I}{2M} \nabla^2 \phi + V(Q_x, Q_y) \phi \quad (3.11)$$

où $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ et $V(Q_x, Q_y)$ représente la surface d'énergie potentielle. La fonction d'onde à un temps $(t + \Delta t)$ est définie par l'équation 3.12:

$$\begin{aligned} \phi(t + \Delta t) = & \exp \left(\left(\frac{i\Delta t}{4M} \right) \nabla^2 \right) \exp(-i\Delta t V) \\ & \times \exp \left(\left(\frac{i\Delta t}{4M} \right) \nabla^2 \right) \phi(Q_x, Q_y, t=0) + O[(\Delta t)^3] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Dans cette équation le facteur $\exp(-i\Delta t V)$ définit l'énergie potentielle, alors que les deux autres facteurs exponentiels définissent l'énergie cinétique du système. La fonction d'onde initiale $\phi(Q_x, Q_y, t)$ à $t = 0$ est normalement la fonction propre (eigenfunction) de plus basse énergie de l'état initial de la transition. La valeur de la fonction d'onde à intervalle de temps Δt est calculée en utilisant l'équation 3.12 pour chaque point d'une grille bidimensionnelle où l'on retrouve les coordonnées normales Q_x et Q_y sur les axes. La fonction d'autocorrélation est alors calculée à chaque incrément de temps et le produit $\langle \phi | \phi(t) \rangle$ résultant est traité par transformée de Fourier par l'équation 3.5, pour donner le spectre d'émission calculé.

Deux choix importants doivent être faits lors de ces calculs. D'abord l'intervalle de temps (Δt) et la grandeur de la grille de calcul, c'est-à-dire le nombre de points formant la grille. Plus l'intervalle de temps et l'espacement entre les points de la grille est faible plus grande sera l'exactitude du calcul. Dans les calculs effectués en 300 pas, et présentés dans les chapitres suivants, l'intervalle de temps choisi était de l'ordre de 300 fs et le nombre de points sur la grille représentant les coordonnées normales Q_x et Q_y était de l'ordre de 128×128 points. De telles valeurs permettent d'allier l'exactitude et la rapidité du calcul.

Deux types de couplage sont rencontrés lorsque l'on discute de couplage entre coordonnées normales. Il peut alors s'agir d'un couplage linéaire (du type Duschinsky) ou encore d'un couplage quadratique. Les quatre cas rencontrés dans le présent travail était du second type. L'équation définissant le potentiel utilisé pour les calculs est définie comme suit:

$$V(Q_x, Q_y) = \frac{1}{2}(k_x)Q_x^2 + \frac{1}{2}(k_y)Q_y^2 + (k_{couplage})Q_x^u Q_y^v \quad (3.13)$$

où les deux premiers termes représentent un potentiel harmonique (équation 3.1) en fonction de Q_x et de Q_y et où les constantes de force $k_{x,y}$ et la constante de force du couplage $k_{couplage}$ sont définies par les équations 3.14 et 3.15 respectivement.

$$k_{x,y} = 4\pi^2 M_{x,y} (\hbar\omega_{x,y})^2 \quad (3.14)$$

$$k_{couplage} = \frac{\sqrt{c^5}}{\hbar^3} [m_x (\hbar\omega_x)] [\sqrt{m_y (\hbar\omega_y)}] (\hbar\omega_{xy}) \quad (3.15)$$

Dans ces équations, $M_{x,y}$, m_x et m_y représentent les masses et les termes $\hbar\omega_x$, $\hbar\omega_y$ et $\hbar\omega_{xy}$ sont les fréquences. Par convention, les valeurs de constantes de force sont exprimées en cm^{-1} .

Dans les cas qui nous intéressent, les valeurs de u et v dans l'équation 3.13 sont respectivement de 2 et 1, ce qui représente un couplage quadratique en faveur de la coordonnée normale Q_x . La Figure 3.4 illustre la différence qui existe entre les courbes d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions d'un système totalement harmonique (figure du haut) et d'un système où l'on retrouve un couplage quadratique entre les coordonnées normales (figure du bas).

D'après la portion du bas de la Figure 3.4, la surface d'énergie potentielle couplée est symétrique selon Q_x et non symétrique selon Q_y . Cette symétrie selon la coordonnée Q_x fait en sorte que peu importe où le paquet d'onde initial est situé, dans la portion négative ou la portion positive de cette coordonnée par rapport à sa position en Q_y , le spectre résultant est inchangé. Cependant l'asymétrie de la surface selon la coordonnée Q_y fait en sorte que le déplacement du paquet d'onde dans la zone des valeurs positives ou négatives entraîne une distribution de l'intensité vibronique différente sur le spectre calculé. Physiquement, il nous a été possible d'effectuer ces calculs en utilisant à nouveau un logiciel-maison du nom de CR2DIM (un exemple de page de programmation se trouve en Annexe 2), à partir duquel il a été possible de

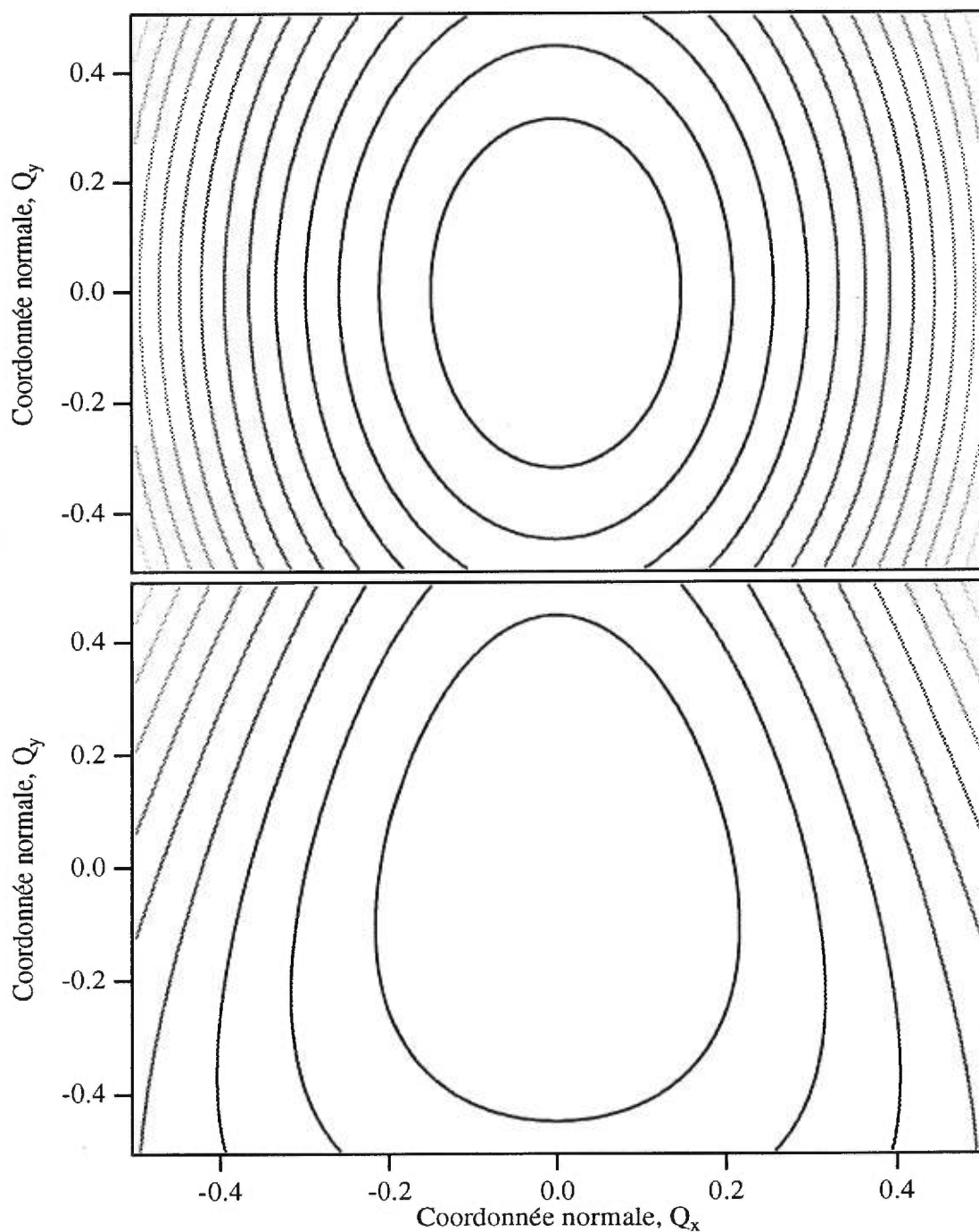


Figure 3.4: Surfaces d'énergie potentielle à deux dimensions. La coordonnée Q_x correspond au mode de vibration de fréquence élevée et la coordonnée Q_y représente le mode de vibration de faible fréquence. Figure du haut: $k_{couplage} = 0$ (harmonique), figure du bas: $k_{couplage} = x^2 y$ (couplage quadratique).

coupler les modes de vibration voulus. Il est important de rappeler que les courbes d'autocorrélation provenant de tels systèmes seront différentes, malgré le fait que les fréquences de vibration nécessaires aux calculs soient identiques. Comme la valeur du couplage utilisé pour former la Figure 3.4 est excessive, les courbes d'autocorrélation ne seront pas présentées. Par contre, les courbes d'autocorrélation correspondant aux calculs effectués pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]\text{I}$ seront présentées au Chapitre 4.

De manière qualitative, il existe plusieurs autres possibilités de couplage qui donnent des effets similaires sur les spectres calculés résultants, entre autres le couplage entre états électroniques de symétrie identique.^{2,19}

3.6 Couplage entre plusieurs niveaux électroniques

Sur certains spectres d'absorption expérimentaux qui seront présentés dans les prochains chapitres, nous avons pu identifier des bandes d'absorption provenant des transitions entre les états électroniques ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$. Selon la règle de Laporte, la transition de l'état fondamental singulet (${}^1A_{1g}$) vers un état excité triplet (3E_g) est interdite par le spin, alors que la transition vers le premier état singulet excité (1E_g) est permise. Cependant, cette dernière ne devrait être que partiellement permise, puisque la transition se produit entre deux états de parité g ($g \rightarrow g$) également interdite par la règle de sélection de Laporte. Comme le rhénium est un métal de transition situé dans la troisième période (atome lourd), le couplage spin-orbite peut lever la dégénérescence des états électroniques, pour ainsi favoriser le couplage d'états de spin différents. Ce mécanisme résulte en l'emprunt d'intensité aux bandes permises par le spin (par exemple: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$) par les bandes interdites par le spin (par exemple ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$).⁵ Le couplage spin-orbite fait donc en sorte que la transition singulet \rightarrow triplet soit observable par un transfert d'intensité entre une bande permise et une bande interdite. L'état 1E_g possède alors un léger caractère triplet, tandis que l'état 3E_g gagne une portion équivalente de caractère singulet, ce qui est suffisant pour permettre à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ d'exister.

Au niveau des calculs, il a été possible de simuler l'influence du couplage spin-orbite sur les spectres en utilisant le logiciel-maison MIRO (un exemple de page de programmation est présenté en Annexe 2), qui peut coupler les états électroniques voulus. Les résultats de ces calculs seront présentés au Chapitre 5, alors que les complexes *trans*-dioxorhénium(V) et *trans*-dioxoosmium(VI) avec l'éthylènediamine seront traités.

3.7 *Calculs d'orbitales moléculaires*

Les calculs d'orbitales moléculaires composent la dernière étape de travail ajoutée à cette thèse. Après avoir mesuré tous les spectres d'absorption et de luminescence et après avoir calculé tous les spectres théoriques possibles, la même question revenait toujours. Pourquoi le complexe $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$ émet-il à aussi haute énergie, comparativement aux complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$? Pourquoi y a-t-il une aussi grande différence entre les énergies de luminescence trouvées pour les deux analogues $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$? Nous avons tenté de répondre à ces questions en utilisant ce nouvel outil de calcul.

Les résultats présentés proviennent de calculs effectués à l'aide de deux logiciels de calculs d'orbitales moléculaires, d'abord CACAO (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals),^{20,21} puis YAeHMOP (Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package).²² Ces logiciels utilisent les coordonnées atomiques pour calculer les énergies des orbitales moléculaires de la molécule voulue et pour dessiner la forme des orbitales moléculaires de chacun des niveaux énergétiques calculés. Lors de nos calculs nous avons utilisé les données cristallographiques des différents complexes pour définir les coordonnées atomiques. Ces calculs combinés à la théorie du champ cristallin nous ont permis de répondre aux questions soulevées lors du travail.

Bibliographie

- 1 Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7836.
- 2 Miskowski, V.M.; Gray, H.B.; Hopkins, M.D. dans: Che, C.-M.; Yam, V.W.-W. Eds.; *Advances in Transition Metal Coordination Chemistry*; Vol. 1, JAI Press: Greenwich, CT, 1996; p. 159 et les références citées.
- 3 Chang, R. *Basic Principles of Spectroscopy*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1971, p. 304.
- 4 Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy An introduction to vibrational and electronic spectroscopy*; Oxford University Press: New York, 1978, p. 550.
- 5 Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; 2nd ed.; Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, 1984; Vol. 33, p. 178.
- 6 Heller, E. J. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1544.
- 7 Heller, E. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368.
- 8 Hollingsworth, G. J.; Shin, K.-S. K.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2501.
- 9 Zink, J. I.; Reber, C. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 1.
- 10 Zink, J. I.; Kim Shin, K.-S. dans: Volman, D.H.; Hammond, G.S.; Neckers, D.C. Eds.; *Advances in Photochemistry*; Vol. 16, Wiley: New York, 1991; p. 119.
- 11 Reber, C.; Zink, J. I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2681.
- 12 Reber, C.; Zink, J. I. *Comments on Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 177.
- 13 Wexler, D.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4903.
- 14 Wexler, D.; Zink, J.I.; Reber, C. dans Yersin, H Ed.; *Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes I*; Topics in Current Chemistry Series; Vol. 171, Springer: Berlin, 1994; p. 173.
- 15 Wexler, D.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1500.
- 16 Feit, M. D.; Fleck, J. A.; Steiger, A. *J. Comp. Phys.* **1982**, *47*, 412.
- 17 Kosloff, D.; Kosloff, R. *J. Comp. Phys.* **1983**, *52*, 35.
- 18 Tanner, J. J. *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 917.
- 19 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.

- 20 Mealli, C.; Proserpio, D. M. *CACAO: Computer Aided Composition of Atomic Orbitals*; version 2.0; Mealli, C.; Proserpio, D. M., Eds.: Florence, Italie, 1992.
- 21 Mealli, C.; Proserpio, D. M. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- 22 Landrum, G. *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP)*; version 2.0 ; Landrum, G., Ed.; Cornell University, 1997, disponible sur le site <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>.

Chapitre 4:

SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DES COMPLEXES *trans*-[ReO₂(IMIDAZOLE)₄]⁺

4.1 Introduction

Les complexes *trans*-dioxo du rhénium(V) constituent une catégorie importante et bien connue de composés au sein desquels se retrouvent des liaisons métal-ligand multiples.¹ Leurs synthèses, structures cristallographiques, ainsi que leurs propriétés spectroscopiques et photochimiques ont récemment fait l'objet de nombreuses publications.²⁻¹² Certains de ces complexes démontrent de la luminescence dans le domaine du visible³, par exemple le [ReO₂(py)₄]⁺ qui émet entre 590 et 750 nm. Des complexes isoélectroniques *trans*-dioxoosmium(VI) présentent également de la luminescence dans le même domaine. Un exemple bien connu est le [OsO₂(CN)₄]²⁻ qui émet entre 615 et 800 nm.^{13,14}

Dans le présent chapitre seront présentés et analysés les spectres d'absorption et de luminescence d'une série de complexes *trans*-dioxo avec cinq ligands imidazoles substitués. Les ligands sur lesquels nous avons porté notre attention sont présentés à la Figure 4.1, on y retrouve notamment le 1-méthylimidazole (1-MeIm), le vinylimidazole (vinIm), le 1,2-diméthylimidazole (1,2-Me₂Im), l'isopropylimidazole (iprIm) et le 2-éthyl-4(5)-méthylimidazole (2-Et-4(5)-MeIm). L'imidazole, qui apparaît également à la Figure 4.1, n'a pas été utilisé comme ligand dans le cadre de la recherche présentée. On peut cependant remarquer sur cette molécule les deux atomes d'azote au sein du cycle auxquels sont attribuées les positions 1 et 3, ce qui fait en sorte que l'on parle des

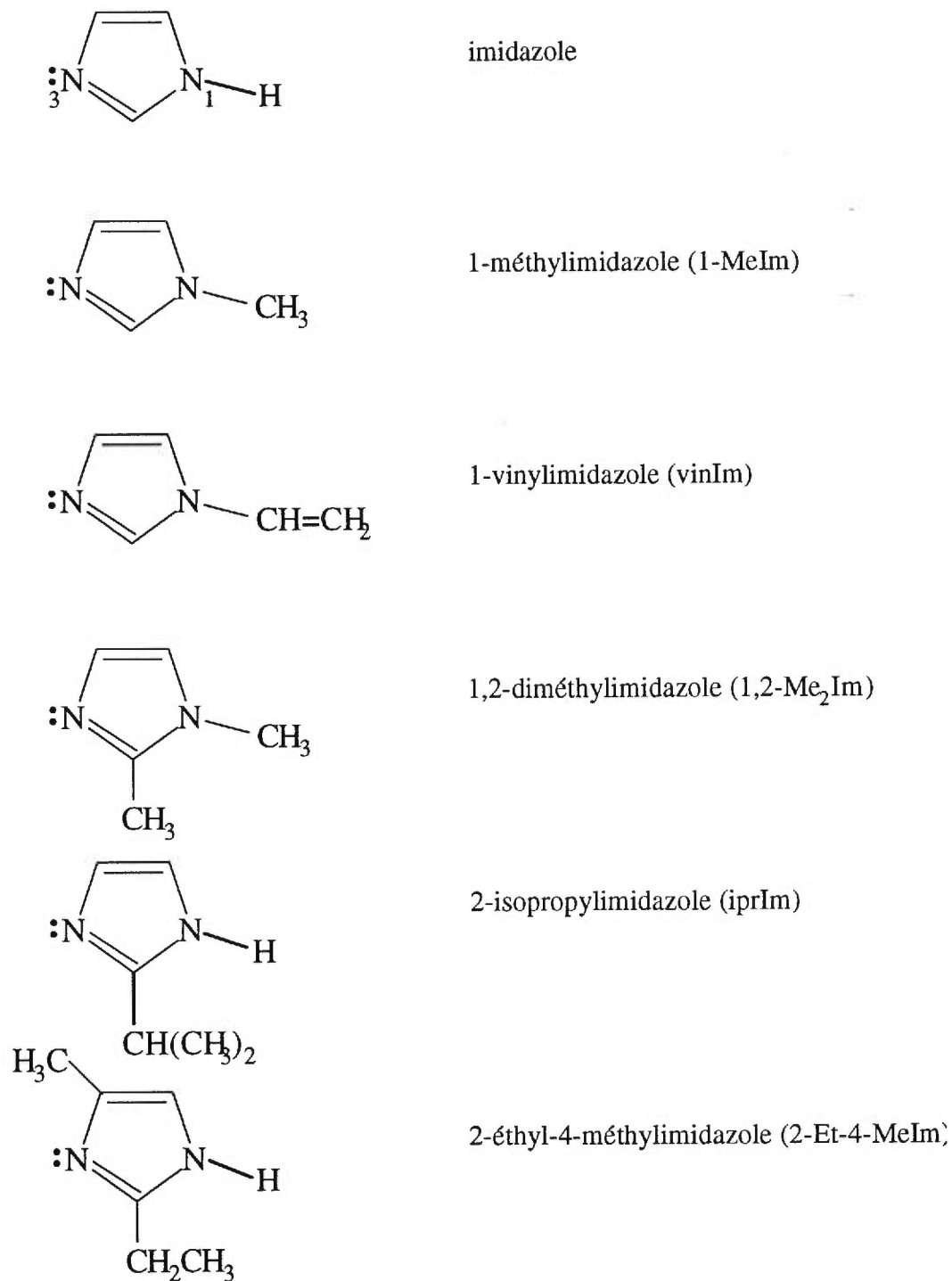


Figure 4.1: Les ligands imidazoles étudiés. On remarque les positions N₁ et N₃ sur l'imidazole. Au sein des complexes *trans*-[ReO₂L₄]⁺ la liaison avec le métal se produit via le doublet d'électrons libres présent sur l'atome d'azote en position 3.

positions N_1 et N_3 des cycles hétéronucléaires. D'après les structures cristallographiques des complexes du rhénium(V) avec certains imidazoles substitués^{9,15,16} il est noté, par définition, que le doublet électronique libre de l'azote N_3 se lie au métal alors que les substituants, au besoin, se lient à l'azote N_1 .

Les cinq complexes formés à partir des ligands présentés ci-haut émettent à une énergie inférieure à celle mentionnée précédemment, c'est-à-dire de la fin du domaine du visible vers le proche infrarouge (PIR), entre 700 et 1150 nm.^{8,12} Des calculs d'orbitales moléculaires et de modélisation par la théorie du champ cristallin, dont il sera question un peu plus loin, permettent de corroborer les observations expérimentales. Ces modèles théoriques sont combinés à la théorie dépendante du temps¹⁷⁻¹⁹ détaillée au chapitre précédent, pour calculer les spectres d'émission théoriques nous permettant une analyse quantitative de la structure vibronique résolue. Les variations observées dans les énergies de l'état émissif et la structure vibronique sont fidèlement reproduites par nos modèles. De plus, il est possible d'évaluer quantitativement les variations au niveau des longueurs de liaison dans l'état d'où provient l'émission. L'analyse propose également une explication de l'origine physique de la structure vibronique inhabituelle observée sur les spectres de luminescence des complexes *trans*-dioxorhénium(V).

4.2 Résultats spectroscopiques

Dans cette section seront présentés les spectres de luminescence des complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]^+$, ainsi que les spectres d'absorption de certains de ces composés. Tous les spectres ont été mesurés à l'aide de l'instrumentation décrite au Chapitre 2 et à des températures variant entre 4 K et la température ambiante (296 K). Les spectres de luminescence des complexes du 1-méthylimidazole, du vinylimidazole et du 1,2-diméthylimidazole présentent tous un patron de résolution similaire. Dans les trois cas, les spectres sont composés d'une superposition de deux progressions vibroniques. La première progression est de l'ordre de $900 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et la seconde progression, de plus faible fréquence, est de l'ordre d'environ $200 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux progressions sont respectivement attribuées aux modes de vibration $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re-N}_{\text{ligand}}$.

4.2.1 Les complexes *trans*- $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]\text{I}$ et *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{vinylimidazole})_4]\text{I}$

Les spectres de luminescence des analogues $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, ainsi que du $[\text{ReO}_2(\text{vinylimidazole})_4]\text{I}$ ont été mesurés en fonction de la température, sur des échantillons polycristallins. Dans cette section, seuls les spectres des sels iodés (1-MeIm et vinIm) seront présentés. Les spectres du complexe ayant un contre-ion tétraphénylborate sont identiques aux ceux obtenus pour l'analogue iodé, si ce n'est une augmentation de la valeur de l'origine électronique d'environ 300 cm^{-1} pour le composé où l'on retrouve un groupement tétraphénylborate. De plus pour les deux composés du 1-méthylimidazole, seuls les spectres d'absorption à température variable du composé iodé ont pu être mesurés, ce qui est essentiel pour fin de comparaison entre les résultats obtenus par absorption et émission. Les résultats obtenus pour le composé $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ sont résumés dans le Tableau 4.1 à la fin de ce chapitre. Le détail de la synthèse et de la structure cristallographique de ce complexe a récemment été publié par Bélanger et

Beauchamp.⁹ La Figure 4.2 présente les spectres d'absorption (13 500 - 18 300 cm^{-1}) et d'émission (8 300 - 14 300 cm^{-1}) expérimentaux pour le complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$.

Le spectre de luminescence est composé d'une progression à cinq membres de fréquence élevée, sur laquelle se superpose une seconde progression de fréquence beaucoup plus faible. Ces deux progressions sont bien séparées dans le spectre expérimental, puisque les énergies des vibrations impliquées dans les progressions sont très différentes. La première progression, décrite par la différence entre chaque ensemble de signaux, possède une fréquence de vibration moyenne de $900 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et est attribuée au mode de vibration totalement symétrique $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$. Une fréquence de vibration de 905 cm^{-1} est observée pour le groupement $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ par spectroscopie Raman des composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. La seconde progression, implique un mode vibrationnel de basse fréquence et est formée par la différence entre les épaulements observés sur chacun des membres de la progression principale. Cette seconde progression, d'une fréquence de vibration moyenne de $200 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à un mode de vibration $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ provenant des quatre ligands 1-méthylimidazole présents sur la molécule. Les fréquences de vibration ainsi déterminées sont celles décrivant la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental du système étudié. Ces valeurs se situent dans le domaine de fréquence attendu pour des liaisons multiples $\text{Re}=\text{O}$ et des liaisons simples $\text{Re}-\text{N}$.^{20,21} Du spectre expérimental, il est également possible d'évaluer l'énergie de l'origine électronique (E_0) à $14\,140 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre d'absorption mesuré à basse température, à partir d'un petit cristal, est beaucoup moins résolu. Il a tout de même été possible de déterminer une progression vibrationnelle principale d'environ $770 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, à nouveau attribuée à l'unité $\text{Re}=\text{O}$ et correspondant à la fréquence vibrationnelle de l'état excité. Vu le manque de résolution pour ce spectre, les informations relatives aux unités $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ dans l'état excité ne sont pas disponibles. On remarque sur la Figure 4.2 que la fin de la bande de luminescence coïncide avec le début de la première bande d'absorption.

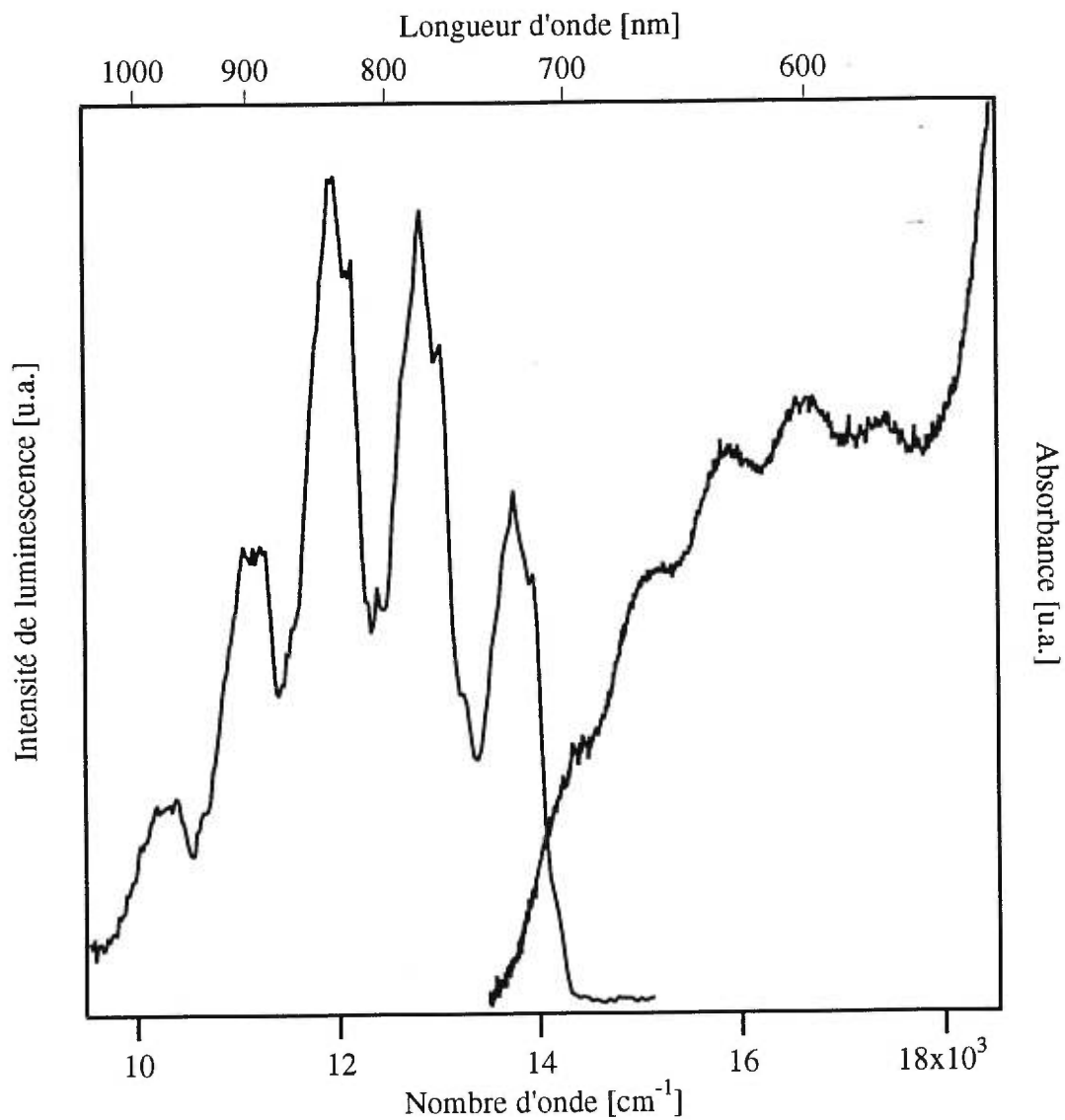


Figure 4.2: Spectres de luminescence (gauche) et d'absorption (droite) expérimentaux du complexe *trans*-[ReO₂(1-MeIm)₄]I, mesurés à 15 K.

Cette information nous permet d'avancer que la bande d'émission mesurée provient de la majorité des chromophores contenus dans les microcristaux. Un coefficient d'extinction molaire (ϵ) de $10 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a été calculé, à partir du spectre en solution dans le méthanol, pour la bande d'absorption de plus basse énergie ($\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$). Cette valeur est typique des transitions doublement interdites du type $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ pour les métaux de transitions de la troisième série des éléments de transition ($5d$), en comparaison avec les métaux de la première série des éléments de transition ($3d$) où la valeur du coefficient d'extinction molaire est généralement inférieure à 1. Il est également possible de définir une valeur de ϵ de $326 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour la transition permise par le spin $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$). L'intensité de cette dernière transition est toutefois limitée, puisqu'il s'agit d'une transition $g \rightarrow g$ interdite selon la règle de Laporte. Cependant, comme le complexe ne possède pas tout à fait la symétrie idéalisée D_{4h} , cette interdiction n'est pas totalement valable.

Il est également possible, à partir des spectres de luminescence et d'absorption du complexe du 1-méthylimidazole, de déterminer la grandeur du déplacement de Stokes (Stokes shift). Ce paramètre, défini comme la différence énergétique en cm^{-1} entre les maxima d'absorption et de luminescence, est de l'ordre de $2\,900 \text{ cm}^{-1}$, indiquant d'importants changements structuraux au sein de la molécule entre son état fondamental et l'état excité étudié.

Les complexes *trans*-dioxorhénium(V) étudiés dans ce travail mettent en valeur une nouvelle série de produits qui absorbent et émettent de la lumière à la fin du domaine du visible et dans le proche infrarouge. La Figure 4.3a compare les spectres de luminescence à basse température des complexes *trans*- $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$. Les émissions sont observées entre $9\,500 \text{ cm}^{-1}$ et $15\,000 \text{ cm}^{-1}$, à une énergie environ $2\,500 \text{ cm}^{-1}$ plus basse que celle rapportée pour l'analogue *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+.$ ^{2,3} Tout comme exposé et discuté précédemment pour le 1-méthylimidazole, le complexe avec le ligand vinylimidazole montre une structure vibronique intéressante. Le spectre mesuré est composé d'une progression principale de cinq membres attribuée à la fréquence de vibration rhénium-oxo. Chaque membre de cette

progression consiste en un ensemble de bandes correspondant à une seconde progression de plus basse fréquence, provenant vraisemblablement des quatre ligands imidazoles. Pour le complexe avec le vinylimidazole, les fréquences de vibration associées aux deux progressions sont comparables à celles obtenues pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$. La fréquence de vibration $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ pour ce composé est de l'ordre de $930 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et celle pour les groupements $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ est évaluée à $200 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Le début de la bande de luminescence du complexe $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$ se situe à une énergie plus élevée d'environ 400 cm^{-1} comparativement à celle déterminée pour le composé $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$; nous utilisons donc un E_0 de $14\,680 \text{ cm}^{-1}$ pour les calculs. Cette variation est attribuée aux différents substituants liés à l'azote N_1 du cycle imidazole, l'azote N_3 étant lié au métal par son doublet électronique. Il est intéressant de noter que les spectres de luminescence réagissent aux substitutions chimiques mineures, et ce même si les substituants ne sont pas directement liés au métal.

Pour compléter l'étude spectroscopique, les spectres de luminescence des complexes *trans*- $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$ ont été mesurés en fonction de la température. De manière générale les mesures ont été faites à des températures variant entre 10 K et la température de la pièce (298 K). Les Figures 4.3 *b* et *c* illustrent les changements observés lors de la variation de la température pour les deux complexes qui nous intéressent présentement. Pour éviter de surcharger la portion inférieure de la Figure 4.3, seuls les spectres mesurés à deux températures représentatives y sont illustrés. À partir de ces deux exemples, il est possible d'identifier différents comportements observés pour les composés étudiés en fonction de la température. Dans le cas du *trans*- $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]^+$ (Figure 4.3*b*), on peut remarquer que l'augmentation de la température entraîne l'élargissement des bandes, sans pour autant entraîner une diminution rapide de l'intensité de luminescence. Il faudra atteindre des températures beaucoup plus élevées pour que l'intensité de luminescence diminue de façon dramatique. Pour le complexe *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{vinylimidazole})_4]^+$ (Figure 4.3*c*), le contraire est observé. On remarque que l'augmentation de la température entraîne rapidement une diminution de l'intensité relative du signal,

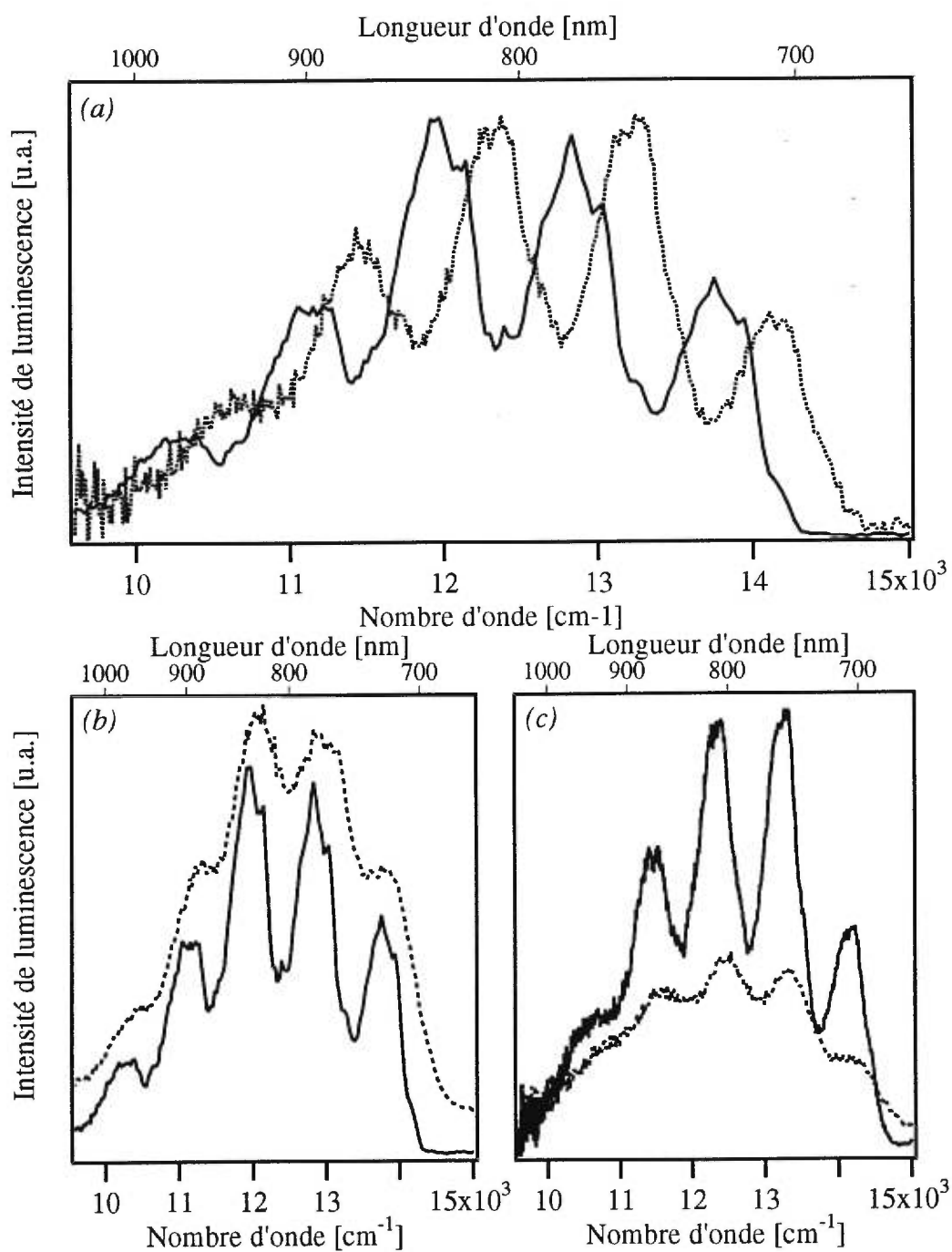


Figure 4.3: Spectres de luminescence des complexes [ReO₂(1-MeIm)₄]I à 15 K (trait plein) et [ReO₂(vinIm)₄]I (trait pointillé) à 7 K (a). Spectres d'émission du [ReO₂(1-MeIm)₄]I mesurés à 15 K (trait plein) et 150 K (trait pointillé) (b) et du [ReO₂(vinIm)₄]I mesurés à 7 K (trait plein) et 120 K (trait pointillé) (c).

accompagnée d'un élargissement des membres de la progression principale.

Pour expliquer ce phénomène, il faut se rappeler que lorsque l'on mesure des spectres de luminescence ou d'absorption à basse température, le signal recueilli provient de la transition partant du niveau vibrationnel de plus basse énergie de l'état électronique initial vers un niveau vibrationnel quelconque dans l'état électronique final. Donc en travaillant à basse température (4 à 10 K) on s'attend à ce que la majorité, sinon toutes les molécules se trouvent dans leur état d'énergie minimale. En augmentant la température du système, on réchauffe le système et l'on "permet" à certaines des molécules d'occuper un niveau vibrationnel de plus haute énergie (celui qui correspond à l'énergie emmagasinée), ce qui entraîne une variation de la population thermique du système. Le signal mesuré provient donc de plusieurs niveaux d'énergie, plutôt que d'un seul, ce qui a pour effet d'augmenter la largeur de la bande résultante. Sur le même principe que le paramètre Γ utilisé lors des calculs, lorsque la bande mesurée élargit, il y a perte de la résolution fine qui est observable à basse température. L'élargissement des bandes entraîne par le fait même une nouvelle distribution de l'intensité de la transition, donc une diminution de l'intensité du signal observé.

Fait important à noter, à partir des spectres mesurés à température variable (entre 4,5 et 100 K) des deux sels du $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ et du complexe $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$, aucune bande résolue associée au réchauffement du système (hot band) n'a été observée, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature pour le complexe analogue $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$. Le cas échéant, cette bande aurait dû apparaître près de l'origine électronique.²⁻⁴

À partir des spectres de luminescence mesurés en fonction de la température, il est également possible de définir la courbe de décroissance de l'intensité de luminescence en fonction de la température. Pour ce faire, il suffit de calculer l'aire qui se trouve sous chacune des courbes de luminescence à chacune des températures. Les résultats obtenus pour les complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ (●) et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$ (○) sont résumés à la Figure 4.4. Pour les deux complexes, le comportement de l'intensité

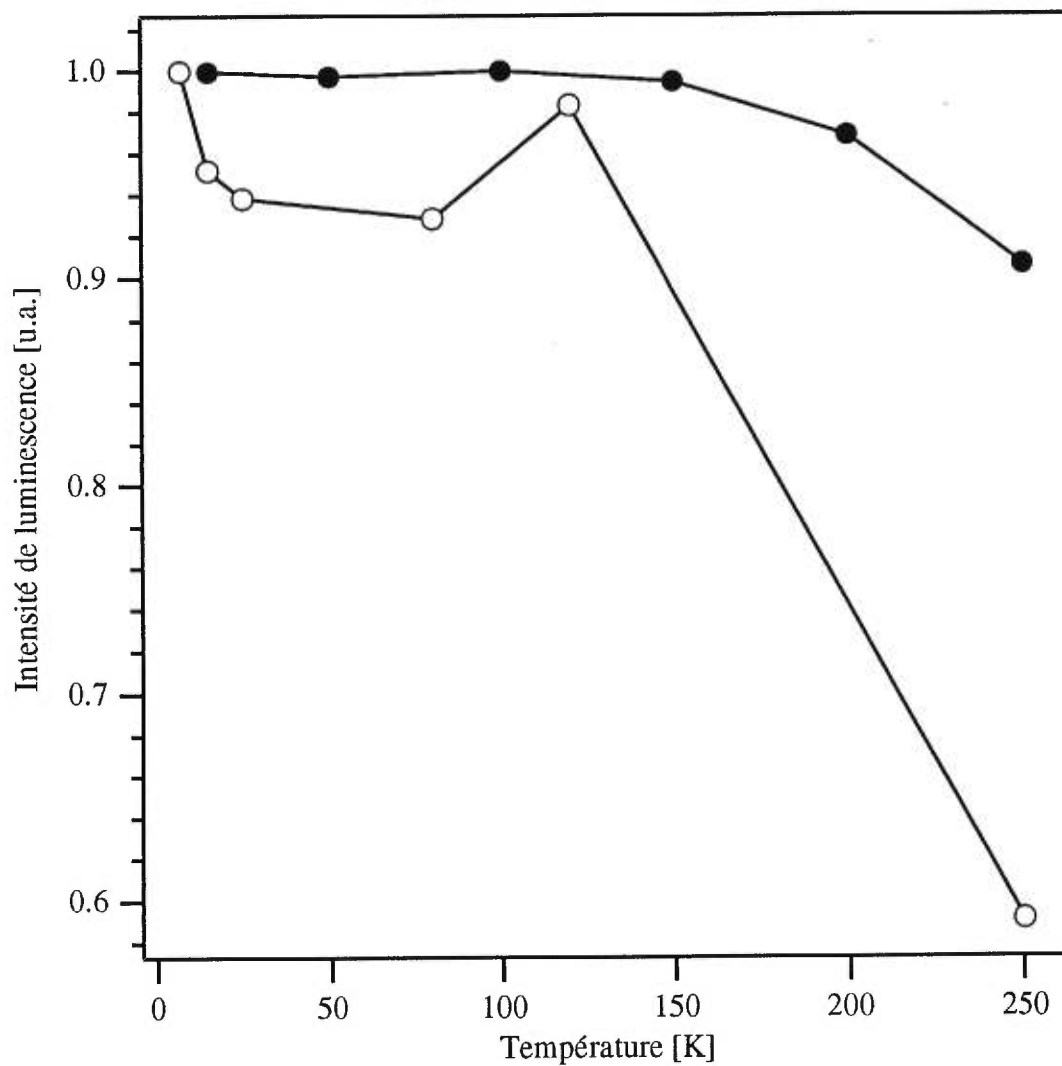


Figure 4.4: Variation de l'intensité de luminescence en fonction de la température pour les complexes *trans*-[ReO₂(1-MeIm)₄]I (\bullet) et *trans*-[ReO₂(vin-im)₄]I (\circ).

de luminescence en fonction de la température est assez similaire. L'intensité de luminescence demeure relativement stable jusqu'à des températures de 150 K pour le complexe du 1-méthylimidazole et de 120 K pour le complexe du vinylimidazole. Lorsque la température excède les limites précitées une décroissance assez radicale de l'intensité de luminescence est observée. Cette décroissance est due aux divers processus de relaxation non-radiatifs qui interfèrent davantage aux températures élevées. Les petites différences qui existent entre les deux courbes de décroissance présentées à la Figure 4.4 ne peuvent être expliquées par un modèle moléculaire.

Il fut malheureusement impossible de préparer un échantillon de qualité suffisamment bonne pour mesurer les spectres d'absorption à l'état solide en fonction de la température. L'échantillon avait plutôt tendance à précipiter sous forme de poudre très fine au lieu de former des cristaux. Un échantillon a été préparé en faisant évaporer quelques gouttes d'une solution du complexe dans l'éthanol, toutefois malgré toutes les précautions prises, aucun échantillon de qualité et de dimension suffisantes pour obtenir des spectres d'absorption intéressants n'a été récupéré. Des spectres d'absorption en solution dans l'éthanol ont été mesurés et deux bandes principales ont été obtenues. La première, une bande large située entre 580 nm ($17\,200\text{ cm}^{-1}$) et 730 nm ($13\,700\text{ cm}^{-1}$) est attribuée à la transition interdite par le spin singulet-triplet $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ et possède un coefficient d'extinction molaire, ϵ de $18\text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Le second maximum est situé à 457 nm ($21\,900\text{ cm}^{-1}$) et est attribué à la transition permise singulet-singulet $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ pour laquelle une valeur du coefficient ϵ de l'ordre de $430\text{ Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ est calculée.

Des mesures de durée de vie en fonction de la température ont également été effectuées sur le complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$, et les valeurs obtenues sont beaucoup plus faibles que ce qui aurait pu être estimé des intensités d'absorption. Une durée de vie de $1,6\ \mu\text{s}$ a été mesurée pour notre complexe à 6 K, alors que la durée de vie rapportée pour l'analogue $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ cristallin est de $68\ \mu\text{s}$, à pareille température.³ Cette grande différence nous indique que les processus de relaxation non-radiatifs sont beaucoup plus importants dans les molécules où l'état émissif est situé à plus basse énergie, comme c'est le cas pour le composé $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimida-}$

zole)₄]I. Cette tendance a d'ailleurs déjà été rapportée pour d'autres composés de métaux de transition.²² Nous n'avons toutefois pu obtenir de résultats concluants pour le [ReO₂(vinIm)₄]I, puisque l'intensité de luminescence pour ce complexe est beaucoup trop faible pour être détectée par l'instrumentation utilisée, laquelle ne nous permet pas d'amplifier le signal suffisamment pour ainsi avoir accès à l'émission en fonction du temps.

4.2.2 *Les complexes trans-[ReO₂(1,2-diméthylimidazole)₄]I, trans-[ReO₂(2-éthyl-4-méthylimidazole)₄]B(C₆H₅)₄ et trans-[ReO₂(isopropylimidazole)₄]I*

Trois autres complexes avec des ligands imidazoles substitués ont été étudiés par spectroscopie de luminescence. Les échantillons et les spectres obtenus sont, malgré toutes les précautions prises, de qualité moindre à ceux présentés dans la section précédente. Les spectres mesurés à basse température, ainsi qu'à une température plus élevée sont présentés à la Figure 4.5. On remarque que pour ces trois nouveaux composés les lignes de base des spectres ne sont pas très bonnes, contrairement à ce qui avait été obtenu pour les complexes déjà présentés. Cet artefact est en partie dû au système optique utilisé, notamment les filtres optiques et le photomultiplicateur. Une seconde raison pour expliquer l'allure des spectres, et surtout les lignes de base de faible qualité, provient du fait que l'intensité des signaux mesurés est en moyenne de trois ordres de grandeur plus faible que dans le cas des composés déjà considérés. Il est donc normal que les anomalies causées par le système optique soient amplifiées de la sorte.

On peut remarquer à la Figure 4.5 qu'au sein de ces trois composés, le spectre du complexe [ReO₂(1,2-Me₂Im)₄]I (Figure 4.5a) présente le même type de patron de résolution que les deux complexes dont il a déjà été question aux sections précédentes. Sur ce spectre, on peut à nouveau définir une progression principale composée de cinq membres, où chacun des membres est séparé de son voisin par une valeur moyenne de $870 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, attribuée à nouveau à la fréquence de vibration du groupement

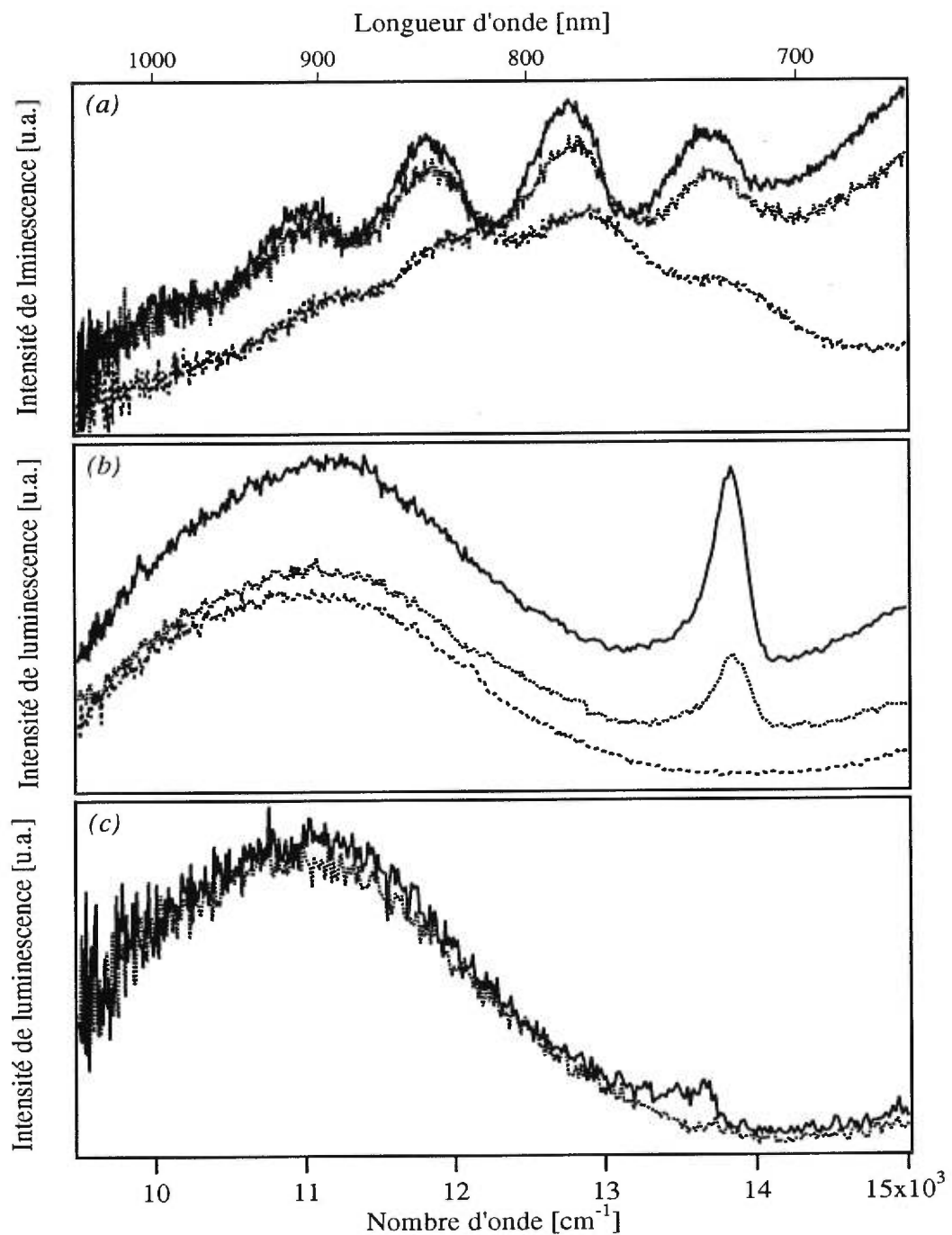


Figure 4.5: Spectres de luminescence des composés $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$ à 15 K (trait plein), 100 K (petit pointillé) et 200 K (grand pointillé) (a), $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]\text{BPh}_4$ à 30 K (trait plein), 120 K (petit pointillé) et 200 K (grand pointillé) (b) et $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]\text{I}$ à 10 K (trait plein) et 60 K (petit pointillé) (c).

O=Re=O. De plus, la hausse de température entraîne une perte d'intensité, et un élargissement des bandes, qui est observable à des températures supérieures à 125 K. Le manque de résolution ne nous permet absolument pas de définir une progression secondaire comme c'était le cas pour les complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$. On remarque cependant sur cette figure, que malgré le manque évident de résolution, les trois nouveaux composés luminescent tous entre 600 nm ($16\,700\text{ cm}^{-1}$) et 1 100 nm ($9\,100\text{ cm}^{-1}$), c'est-à-dire à la fin du domaine du visible et dans le proche infrarouge, tout comme les composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$, $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$ préalablement discutés.

Les Figures 4.5*b* et 4.5*c* présentent les spectres des composés $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ respectivement, mesurés à plusieurs températures. Les spectres de luminescence de ces composés n'ont pas du tout la même forme de bande que ce qui a été obtenu pour les autres complexes des imidazoles substitués. Nous obtenons de larges bandes sans résolution particulière. Deux raisons sont données pour tenter d'expliquer cet effet. D'abord la qualité de l'échantillon, c'est-à-dire la pureté de ce dernier, puis le type de ligand. Au moment où les complexes $[\text{ReO}_2(\text{isopropylimidazole})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(2\text{-éthyl-5-méthylimidazole})_4]\text{I}$ ont été synthétisés, des huiles foncées ont été récupérées. Il a été possible de préparer un échantillon solide du composé avec le ligand 2-éthyl-4(5)-méthylimidazole en utilisant un contre-ion tétraphénylborate, alors que le complexe de l'isopropylimidazole est demeuré sous sa forme huileuse, même en présence de tétraphénylborate de sodium. Nous avons donc travaillé avec le $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]\text{I}$ et le $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. La raison pour laquelle si peu d'intensité de luminescence a été obtenue vient probablement des impuretés de synthèse indissociables. Dans ces deux cas des résidus de triphénylphosphine ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) provenant du produit de départ, de perrhénate (ReO_4^-), produit de dégradation, ou encore de solvant résiduel peuvent être présents au sein des échantillons. Pour le complexe $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]^+$ il faut également tenir compte des résidus de tétraphénylborate de sodium ($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) n'ayant pas réagi et d'iodure de sodium (NaI) formé lors de la substitution du contre-ion de I^- à $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$. Certaines ou toutes ces impuretés pourraient provoquer l'inhibition de la luminescence.

La deuxième cause pourrait provenir de l'encombrement stérique causé par les groupements substitués sur les quatre ligands imidazoles du complexe métallique.

Dans les deux cas on voit apparaître un signal entre 13 500 et 14 000 cm^{-1} . Ce type de signal est inhabituel pour des spectres de composés *trans*-dioxo, par contre nous considérons qu'il provient des échantillons, ou d'une des impuretés qu'ils contiennent, puisque l'intensité du signal varie en fonction de la température. Nous avons longtemps supposé que ces deux complexes possédaient une configuration *cis* relativement aux deux ligands oxo présents sur le rhénium, ce qui aurait entraîné un tel comportement. Malheureusement l'état des échantillons ne nous a pas permis de conduire une étude cristallographique qui aurait pu révéler l'information nécessaire. L'étude des spectres infrarouges des complexes $[\text{ReO}_2(\text{iPrIm})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]^+$ nous permet de penser que des impuretés provenant d'un produit de dégradation, probablement le groupement ReO_4^- , pourrait être à l'origine de ce nouveau signal à environ 14 000 cm^{-1} . En effet, sur les spectres infrarouges on retrouve une bande mal définie entre 900 et 930 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à ce même groupement.²⁰

4.3 Analyse théorique des spectres expérimentaux

4.3.1 Les composés *trans*-[ReO₂(1-méthylimidazole)₄]I et *trans*-[ReO₂(vinylimidazole)₄]I

Les complexes [ReO₂(1-MeIm)₄]⁺ et [ReO₂(vinIm)₄]⁺, vu la disposition spatiale des ligands azotés, appartiennent au groupe de symétrie *C*₁, permettant ainsi l'évolution d'une progression pour chacun des modes vibrationnels présents. Pour la discussion qui suit nous ne nous intéresserons qu'aux deux modes observés sur les spectres de luminescence, puisque les surfaces d'énergie potentielle sont le plus affectées, le long de ces modes, par les changements de configuration électronique dans les états initial et final de la transition électronique. Les déviations d'un système idéalisé *D*_{4h} sont plus grandes pour les complexes du 1-méthylimidazole et du vinylimidazole que dans le cas des composés *trans*-[ReO₂(CN)₄]³⁻ et *trans*-[ReO₂(py)₄]⁺.³ Cependant, les étiquettes relatives au groupe *D*_{4h} sont utilisées, de manière à être consistant avec les résultats publiés dans la littérature pour des complexes analogues, mais surtout parce que c'est le noyau [ReO₂L₄]⁺ qui nous intéresse.

Les spectres ont été analysés à l'aide de surfaces d'énergie potentielle harmoniques en deux dimensions. En tenant compte des groupements vibrationnels impliqués, l'équation générale qui définit l'état fondamental (3.1) devient l'équation 4.1 et l'équation générale 3.2, correspondant pour sa part à l'état excité, se transforme en l'équation 4.2.

$$V_{ham}({}^1A_{1g}) = \frac{1}{2} \omega_{Re=O} (Q_{Re=O})^2 + \frac{1}{2} \omega_{Re-N} (Q_{Re-N})^2 \quad (4.1)$$

$$V_{ham}({}^3E_g) = \frac{1}{2} \omega'_{Re=O} (Q_{Re=O} + \Delta Q_{Re=O})^2 + \frac{1}{2} \omega'_{Re-N} (Q_{Re-N} + \Delta Q_{Re-N})^2 + E_0 \quad (4.2)$$

Dans ces équations les paramètres $\omega_{Re=O}$, ω_{Re-N} , $\omega'_{Re=O}$ et E_0 sont déterminés

directement des spectres expérimentaux et sont résumés au Tableau 4.1 plus loin dans ce chapitre. Les calculs ont été effectués, selon la théorie dépendante du temps,^{17,18} avec des largeurs de bande (Γ) de l'ordre de 60 et de 160 cm^{-1} pour les spectres de luminescence et d'absorption respectivement. Les variations de ΔQ (dimension sans unité) le long des coordonnées normales totalement symétriques de $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ et de $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ et la fréquence de vibration $\omega'_{\text{Re-N}}$ (état excité) sont des paramètres réglables et des valeurs de 0,1095, 0,0695 et 215 cm^{-1} ont respectivement été nécessaires pour optimiser les résultats des calculs. De ces valeurs et d'après les équations 3.7 à 3.10, une distorsion de 0,077 Å a été calculée pour chacune des liaisons $\text{Re}=\text{O}$, alors qu'une variation de 0,035 Å a été estimée pour chacune des liaisons $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$. Aussi, des masses de 16 g/mole (oxygène) et 82 g/mole (1-MeIm) ont été utilisées pour les ligands et nous avons assumé que les modes de vibration étaient de type purement métal-ligand.^{3,18} La grandeur des distorsions est similaire à celles rapportées pour les composés *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$ et *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$, mais ces derniers émettent à des énergies plus élevées (environ 2 400 cm^{-1}).³ Les différences existant entre nos composés et les complexes étudiés par Winkler et Gray seront analysées au Chapitre 6.

La Figure 4.6 affiche les spectres de luminescence et d'absorption expérimentaux et calculés avec des surfaces d'énergie potentielle harmoniques pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$. L'accord entre les signaux expérimentaux et calculés pour les spectres d'absorption est bon, compte tenu du peu d'information disponible et du manque de ligne de base du spectre expérimental. Par contre en comparant rapidement l'accord entre les spectres de luminescence expérimental et calculé, on observe une faible disparité entre les signaux comparés qui est toutefois systématique. La principale disparité entre les signaux des spectres de luminescence présentés se situe au niveau de la forme des membres de la progression principale associée au mode de vibration $\text{Re}=\text{O}$. On remarque que la distribution d'intensité dans les signaux calculés est équivalente d'un membre de la progression à un autre, c'est-à-dire que l'épaulement sur chacun des signaux se trouve du côté des hautes fréquences. Par contre sur le spectre expérimental, la régularité de cette distribution d'intensité est brisée à partir du

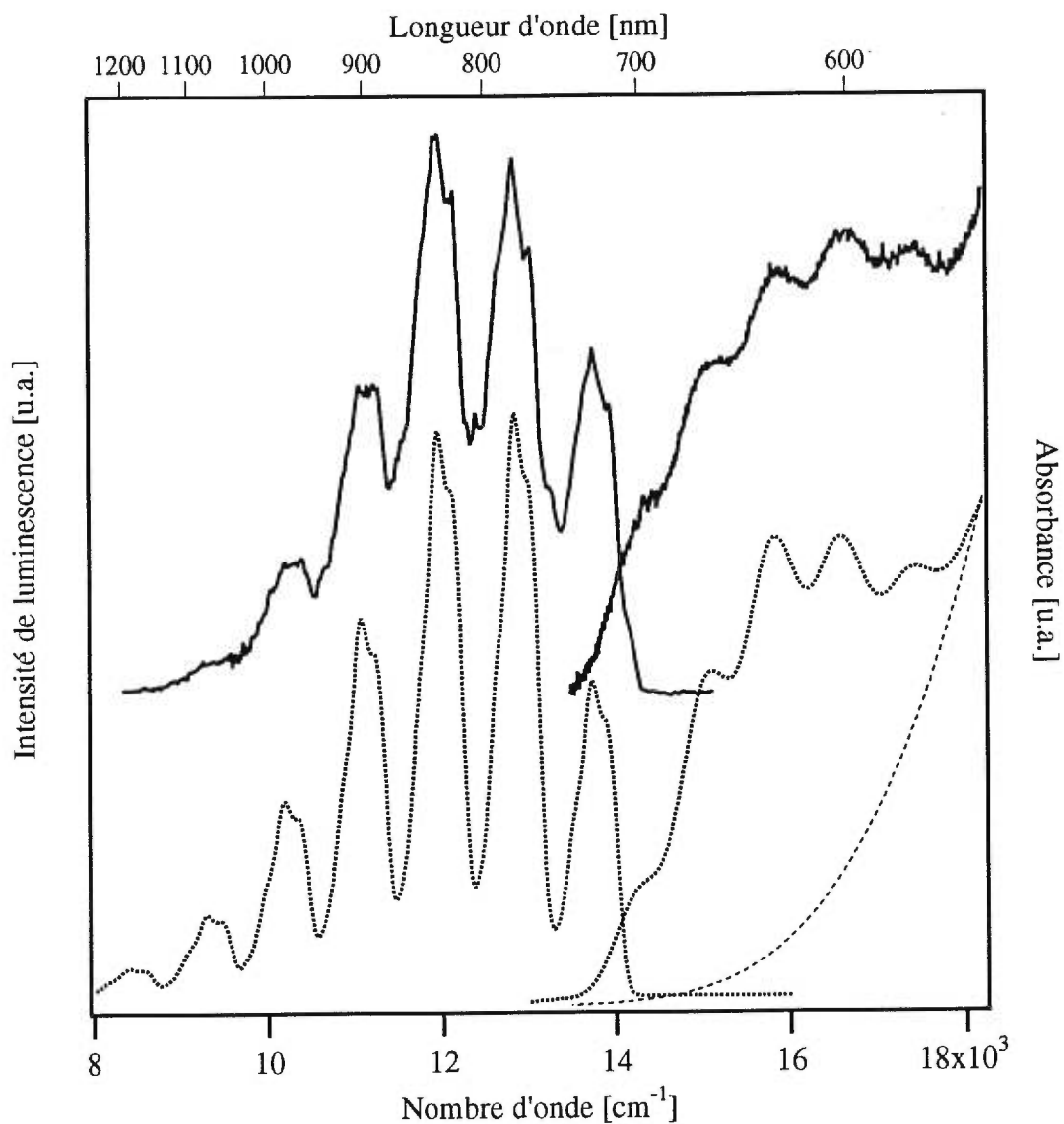


Figure 4.6: Spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux (trait plein) du $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$, ainsi que les spectres calculés (trait pointillé) par un modèle utilisant des surfaces d'énergie potentielle harmoniques. La ligne de base utilisée pour le calcul du spectre d'absorption est également présentée (grand pointillé).

quatrième membre de la progression (à environ $11\,000\text{ cm}^{-1}$), où l'on observe que l'intensité de l'épaule est presque identique à celle du signal provenant purement de la progression $\text{Re}=\text{O}$. Il en est de même pour le cinquième membre de la progression. La différence observée nous indique que le modèle défini par des surfaces d'énergie potentielle harmoniques n'est pas adéquat pour le complexe étudié. Des changements similaires dans la forme des bandes d'une progression principale ont été rapportés récemment dans la littérature^{19,23,24} et nous laissent croire que l'on pourrait être en présence d'un système au sein duquel il y aurait couplage entre les modes de vibration.

En comparant le spectre de luminescence expérimental du $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$ mesuré à basse température au spectre calculé par un système harmonique, nous observons des disparités similaires entre les signaux expérimentaux et calculés, à ceux obtenus pour le complexe du 1-méthylimidazole. Les résultats seront discutés dans les paragraphes suivants. Il est intéressant de mentionner que ce comportement ne semble pas affecter le composé $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$, pour lequel la forme des bandes ne change pas à travers le spectre publié.³

Un second modèle est donc utilisé pour simuler le spectre de luminescence, dans lequel une constante de couplage, k_{couplage} , est insérée. La nouvelle surface d'énergie potentielle est donc définie par l'équation 4.3 qui prend la forme suivante,

$$V(Q_{\text{Re}=\text{O}}, Q_{\text{Re}-\text{N}}) = \frac{1}{2}(k_{\text{Re}=\text{O}})Q_{\text{Re}=\text{O}}^2 + \frac{1}{2}(k_{\text{Re}-\text{N}})Q_{\text{Re}-\text{N}}^2 + (k_{\text{couplage}})Q_{\text{Re}=\text{O}}Q_{\text{Re}-\text{N}} \quad (4.3)$$

où $Q_{\text{Re}=\text{O}}$ et $Q_{\text{Re}-\text{N}}$ représentent respectivement les modes normaux de vibration $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}$, $k_{\text{Re}=\text{O}}$ et $k_{\text{Re}-\text{N}}$ sont les fréquences de vibrations en cm^{-1} tirées des spectres expérimentaux. Dans ce nouveau calcul tous les paramètres conservent les valeurs déterminées au préalable par le calcul harmonique. Le seul paramètre réglable dans l'équation 4.3 est la constante de couplage, k_{couplage} , évaluée à $11 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et à $2 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$. Ces constantes

de couplage, même si elles sont faibles comparativement aux fréquences de vibrations des unités $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$, sont nécessaires pour obtenir les résultats escomptés.

La Figure 4.7 montre les comparaisons détaillées des spectres de luminescence expérimentaux aux spectres calculés par le modèle harmonique et par le modèle couplé pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ (a) et le $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$ (b). Regardons d'abord les résultats présentés à la Figure 4.7a. Sur cette portion de figure on retrouve trois spectres de luminescence: le spectre expérimental (trait plein), le spectre calculé par un modèle harmonique (grand pointillé) et le spectre calculé par le modèle incluant un couplage entre les modes de vibration (petit pointillé). Pour les trois courbes présentes dans la figure du haut, si l'on compare plus particulièrement le second membre de la progression principale, identifié par un carré noir (■), on remarque que la distribution de l'intensité au sein du signal est similaire dans les trois cas. Les calculs, tant par le modèle harmonique que par le modèle couplé donnent des résultats satisfaisants, l'épaulement étant toujours situé sur le côté des hautes énergies du membre de la progression principale. À ce niveau-ci, peu importe donc le type de calcul appliqué, il est possible de simuler les signaux aux hautes fréquences avec justesse.

Plus on se déplace vers les faibles énergies, plus il est possible d'observer les disparités entre la courbe expérimentale et les courbes calculées. Si l'on s'attarde plus particulièrement au quatrième membre de la progression, identifié par un carré blanc (□), on peut facilement voir que l'accord entre l'expérience et le calcul harmonique est plutôt faible. Comme il a déjà été mentionné, on peut remarquer sur ce spectre calculé que la distribution de l'intensité est identique pour tous les membres de la progression, c'est-à-dire que l'épaulement à la droite du signal est d'intensité moindre à celle du signal attribué à la progression principale. L'accord est beaucoup plus juste sur le spectre calculé par le modèle où les modes de vibration sont couplés. Grâce à un couplage de $11 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ il a été possible d'augmenter l'intensité relative de l'épaulement sur ce signal de sorte que celle-ci soit équivalente à celle du signal de la progression principale, comme sur le spectre expérimental. Somme toute, la distribution de l'intensité dans tout le spectre est beaucoup plus respectée dans le spectre calculé avec le

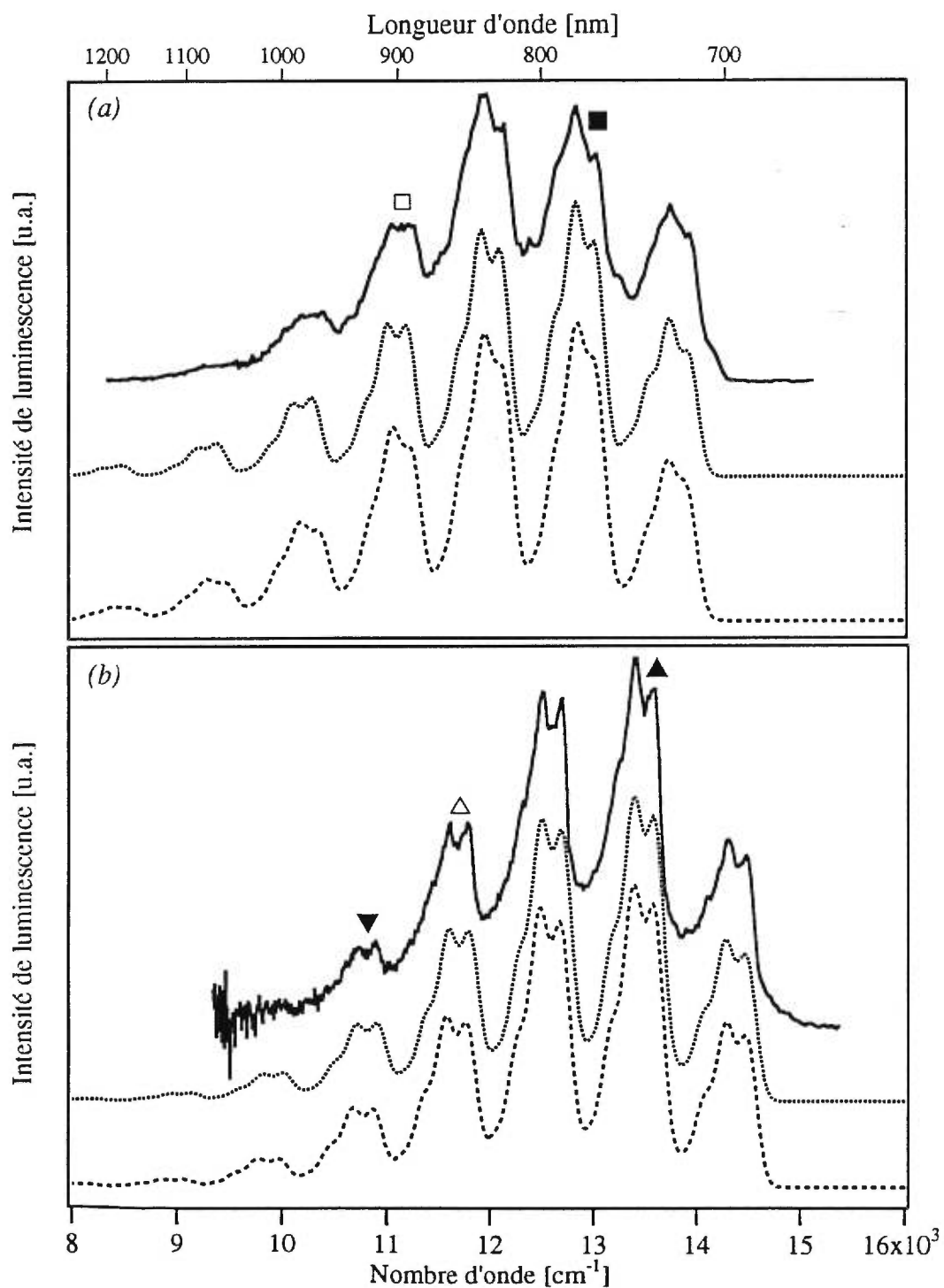


Figure 4.7: Comparaison des spectres de luminescence expérimentaux (trait plein) et calculés avec un système harmonique (grand pointillé) et couplé (petit pointillé) pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ (a) et le $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$ (b).

nouveau modèle que dans le cas du spectre calculé avec le modèle harmonique.

Pour le complexe du vinylimidazole (Figure 4.7*b*), l'effet du couplage est beaucoup plus subtil et se ressent au niveau de la constante de couplage qui est très faible. Cependant, ce couplage entre les coordonnées normales est nécessaire, compte tenu que le spectre calculé de façon harmonique présente également des variations entre les signaux situés au niveau des basses fréquences. À nouveau, si l'on regarde les membres de la progression identifiés d'un triangle noir (▲) on remarque que les résultats de calcul obtenus par les deux modèles sont assez similaires. Pour le membre de la progression identifié d'un triangle blanc (△), on observe que les variations entre les résultats des calculs sont assez légers, dûs en grande partie au fait que la constante de couplage est assez faible. La plus grande variation observée se trouve au niveau du cinquième membre de la progression, identifié d'un triangle inversé noir (▼). On peut y voir que dans le cas du calcul harmonique la distribution d'intensité au sein de ce membre est identique à celle de tous les autres membres calculés, c'est-à-dire que le signal situé sur le côté des basses fréquences est plus intense que le signal situé du côté des hautes fréquences. Le spectre expérimental indique pourtant une répartition de l'intensité contraire à ce qui a été calculé par ce modèle. Le modèle couplé, encore une fois, correspond mieux à l'expérience. On peut facilement observer qu'il a été possible de simuler très justement la répartition d'intensité pour ce membre de la progression à l'aide du nouveau modèle où les modes de vibration sont couplés. Un couplage de $2 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ a été nécessaire à la simulation.

D'après les observations faites ci-haut, peu de doute subsiste quant à l'origine des phénomènes rencontrés. Nous suggérons que la distribution d'intensité est un résultat direct du couplage entre les deux modes de vibration.¹⁹ À partir de ces nouveaux calculs, des variations au niveau des longueurs de liaison Re=O et Re-N très similaires à celles obtenues par le modèle harmonique ont été déterminées. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 4.2 qui se trouve à la fin de ce chapitre.

Les surfaces d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions

ont été tracées pour les deux types de calculs effectués et sont présentées aux Figures 4.8 (modèle harmoniques) et 4.9 (modèle incluant un couplage entre les coordonnées normales). Suite aux calculs, nous étions intéressés de savoir ce qui se passait sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental, pour les deux systèmes de calcul utilisés. Nous avons donc regardé comment se déplaçait le paquet d'onde, à différents moments sur chacune des surfaces d'énergie potentielle impliquées. Sur les figures qui suivent, deux paquets d'onde fixés à des temps différents (0 et 69 fs) dans leur parcours sont présentés pour chacun des systèmes de calcul. Les positions des paquets d'onde à 0 fs sont représentées sur les Figures 4.8(a) et 4.9(a), alors que les positions des paquets d'onde à 69 fs se retrouvent sur les Figures 4.8(b) et 4.9(b). Pour les besoins de la cause, les lignes incomplètes qui se trouvaient aux extrémités des graphiques ont été effacées pour permettre au lecteur de bien voir la différence entre les deux surfaces d'énergie potentielle (harmonique et couplée) qui sont présentées.

Sur les prochaines figures (Figures 4.8 et 4.9) les ordonnées représentent la coordonnée normale Re-N_{ligand} (Q_{Re-N}) et les abscisses représentent la coordonnée normale Re=O ($Q_{Re=O}$). Pour la Figure 4.8(a), on remarque que la surface d'énergie potentielle dessinée est totalement symétrique. La portion noire et circulaire qui se trouve sur la surface représente le paquet d'onde à un temps $t_0 = 0$ fs, c'est-à-dire au moment même où la transition de luminescence a lieu. Ce paquet d'onde est tout à fait circulaire, vu le caractère harmonique du système. Après 69 fs (t_1), le paquet d'onde s'est déplacé sur la surface d'énergie potentielle, tout en conservant sa forme circulaire symétrique (Figure 4.8(b)). La courbe d'autocorrélation pour un tel système se trouve à la Figure 4.10a. On peut voir d'après cette courbe que le recouvrement est maximal à t_0 et qu'après 69 fs le recouvrement entre les deux paquets d'onde est moindre, mais encore existant. Comme le paquet d'onde est en mouvement sur la courbe d'énergie potentielle, il se crée une récurrence au niveau de la courbe d'autocorrélation. Naturellement entre 0 et 69 fs, et aussi après ce temps, le paquet d'onde continue de se déplacer sur la surface d'énergie potentielle. Il est donc possible de suivre son parcours en traçant la position du paquet d'onde à tout moment sur la surface.

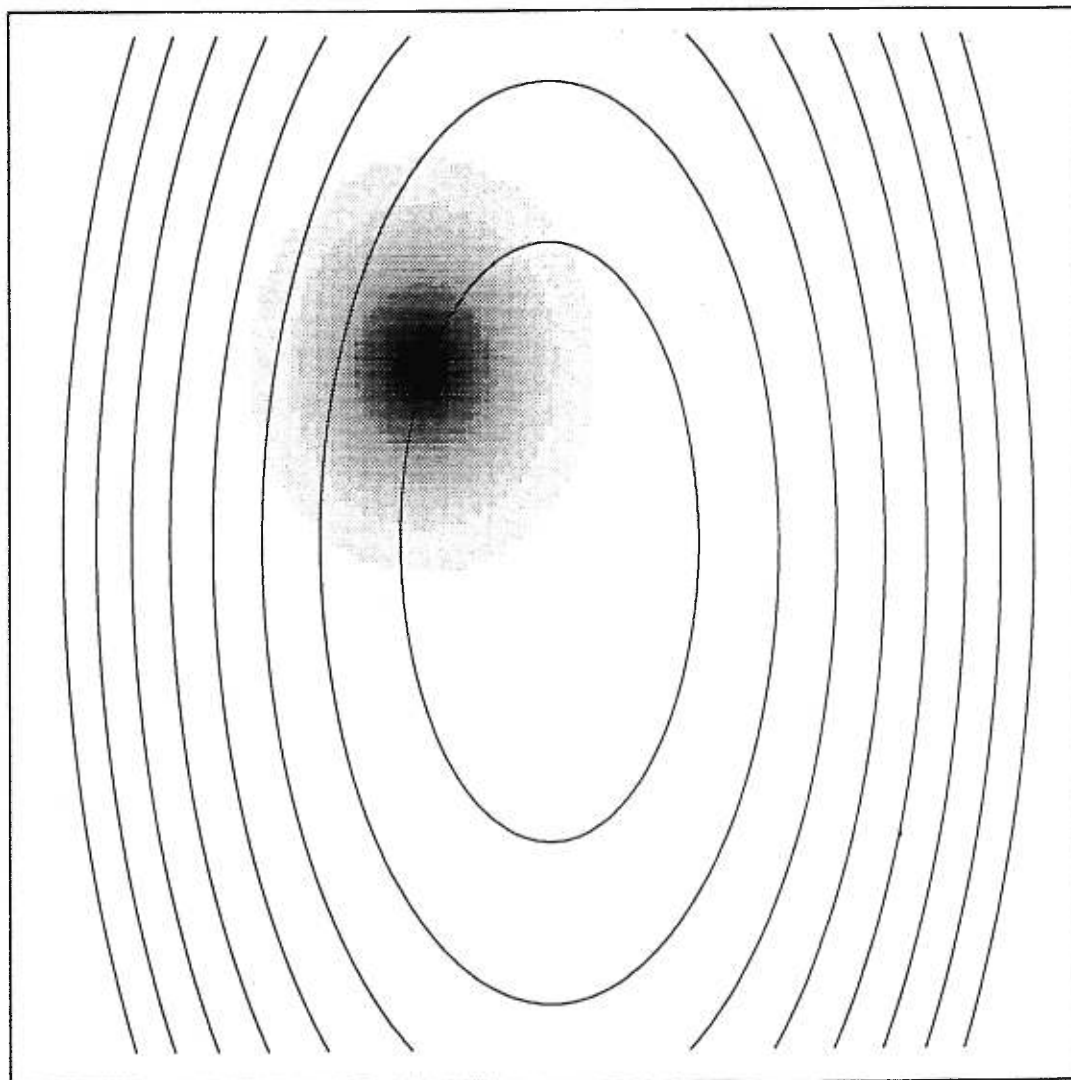


Figure 4.8 (a): Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle harmonique pour le composé *trans*- [ReO₂(1-MeIm)₄]I. La portion sombre représente le paquet d'onde à un temps $t_0 = 0$ fs.

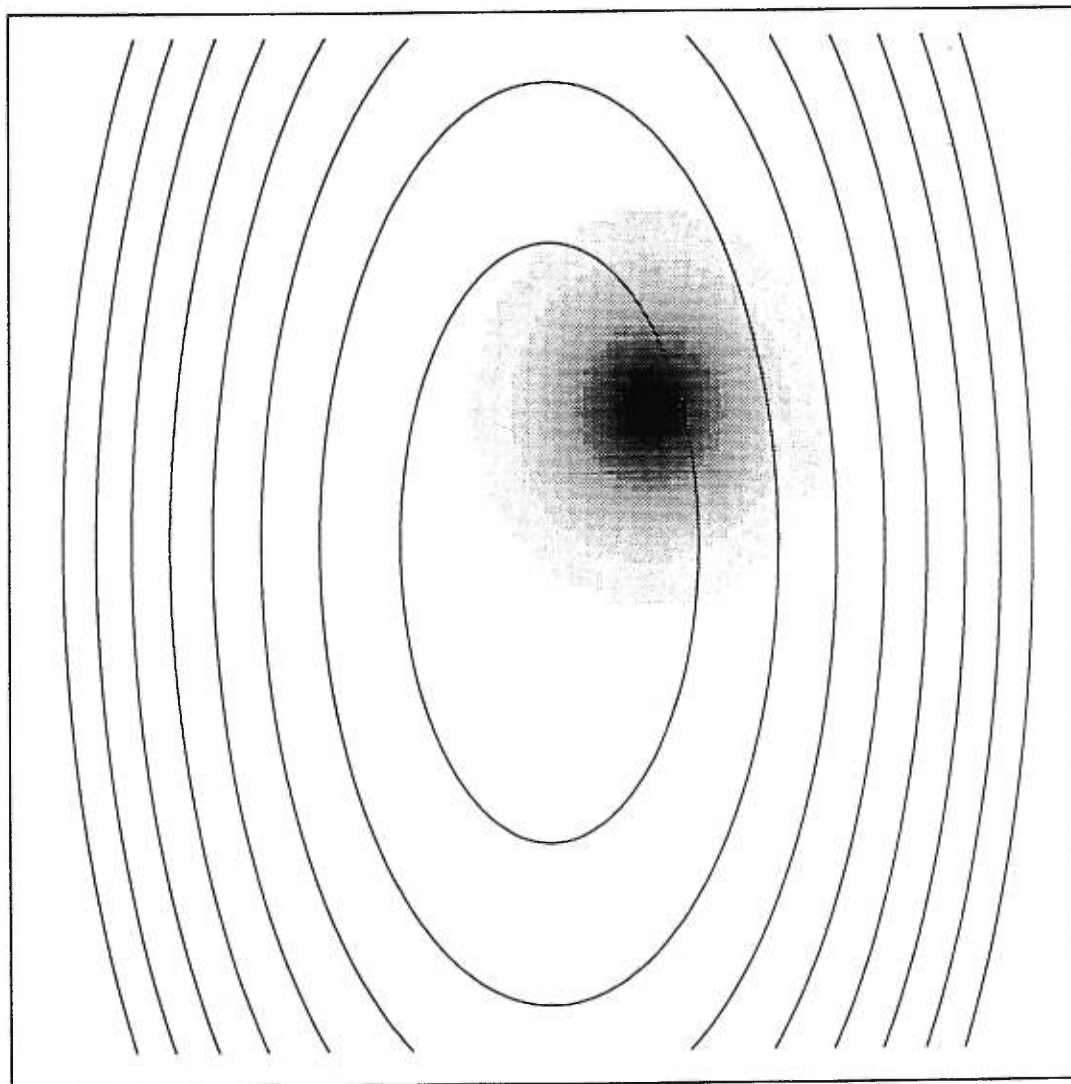


Figure 4.8 (b): Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle harmonique pour le composé *trans*-[ReO₂(1-MeIm)₄]I. La portion sombre représente le paquet d'onde calculé à un temps $t_1 = 69$ fs.

Le même type de diagramme a été préparé pour la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental du système couplé. On peut observer sur la Figure 4.9 que la grandeur du couplage nécessaire à la simulation du spectre expérimental provoque la forme en ogive obtenue pour la nouvelle surface d'énergie potentielle. À nouveau, les paquets d'onde ont été disposés sur la surface tracée à $t_0 = 0$ fs (Figure 4.9(a)) et à 69 fs (Figure 4.9(b)). D'après l'analyse de la position du paquet d'onde à différents temps sur chacune des surfaces d'énergie potentielle, il semble que le paquet d'onde se déplace sur la surface couplée dans la même direction générale que dans le cas précédemment traité. Il est cependant important de mentionner que dans le cas qui nous intéresse présentement le paquet d'onde est passablement déformé comparative-ment à la forme totalement circulaire observée pour le système harmonique. On peut noter dans un premier temps, la forme oblongue du paquet d'onde, et dans un deuxième temps la déviation de la position du sommet de ce paquet d'onde d'environ 45° (toujours par rapport au paquet d'onde défini par le calcul harmonique), conséquences probables du couplage effectué.

À première vue, la courbe d'autocorrélation résultant des calculs par ce nouveau modèle (Figure 4.10b) semble tout à fait identique à la courbe de recouvrement obtenue par le système totalement symétrique (Figure 4.10a). Par contre, si l'on calcule la différence qui existe entre les deux courbes d'autocorrélation, on obtient le résultat présenté à la portion *c* de la Figure 4.10. Cette différence est principalement due à la déformation du paquet d'onde, découlant elle-même du couplage de $11 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ appliqué sur le système. Il est important de rappeler que ce couplage est, de surcroît, responsable du meilleur spectre calculé obtenu. Le spectre calculé est directement associé à la courbe d'autocorrélation par une opération de transformée de Fourier. Comme il a déjà été mentionné au chapitre précédent, la variation dans la dynamique du paquet d'onde sur les surfaces d'énergie potentielle des deux modèles entraîne une variation dans la courbe d'autocorrélation résultante (si petite soit elle) et par le fait même fait varier le spectre calculé final, tel que présenté à la Figure 4.7 pour les complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$.

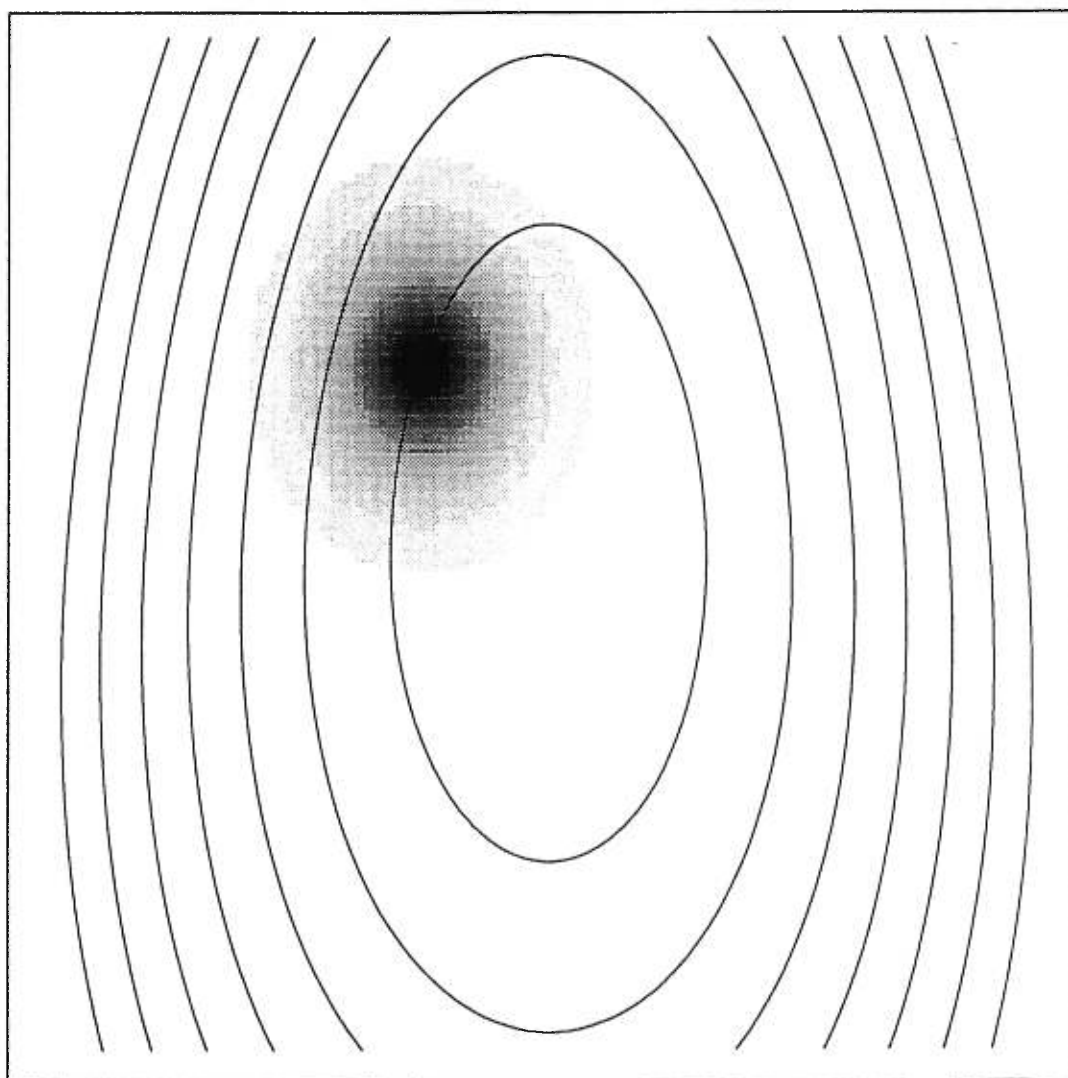


Figure 4.9 (a): Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle couplé pour le composé *trans*-[ReO₂(1-MeIm)₄]I. La portion sombre représente le paquet d'onde à un temps $t_0 = 0$ fs.

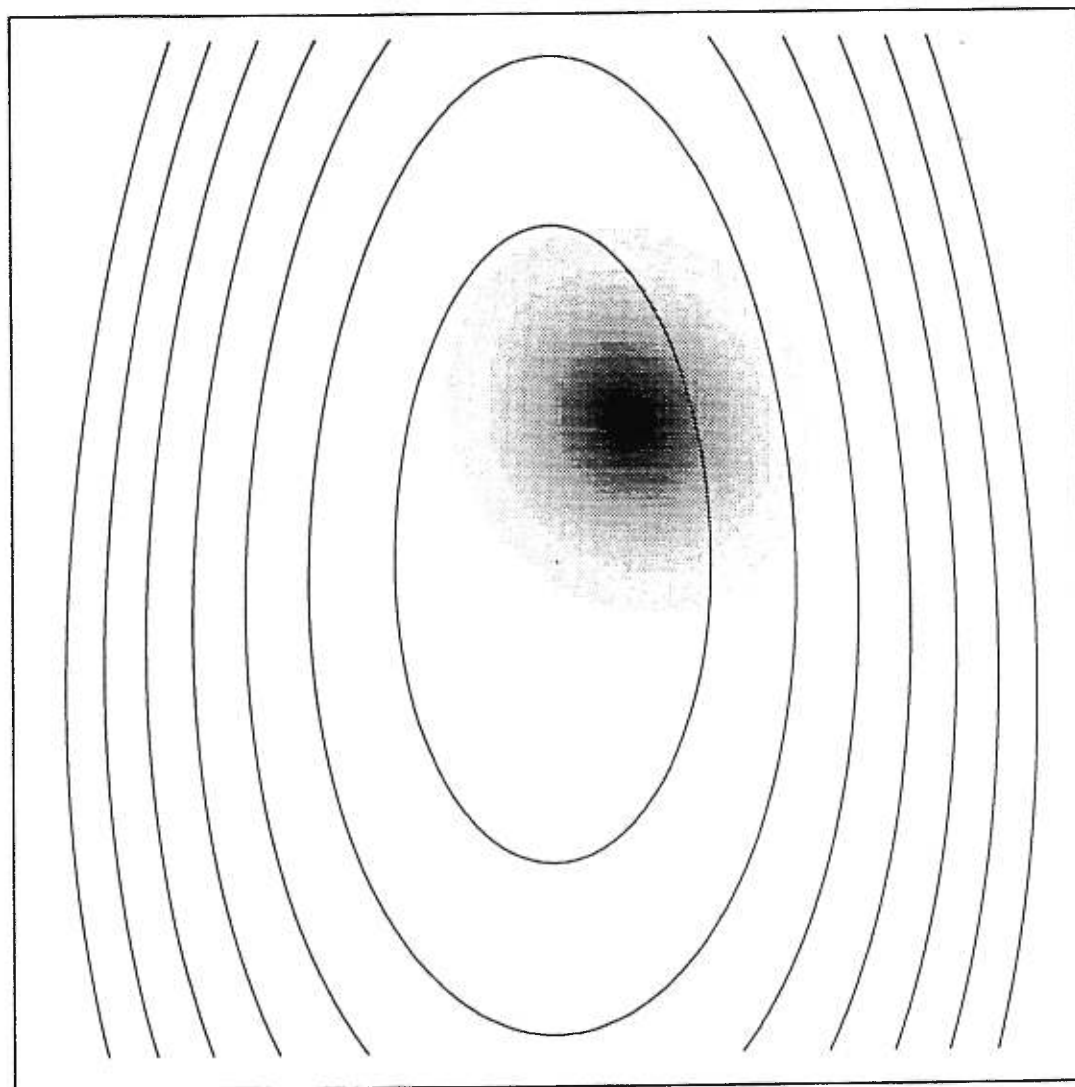


Figure 4.9 (b): Surface d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions, calculée pour le modèle couplé pour le composé *trans*-[ReO₂(1-MeIm)₄]I. La portion sombre représente le paquet d'onde calculé à un temps $t_1 = 69$ fs.

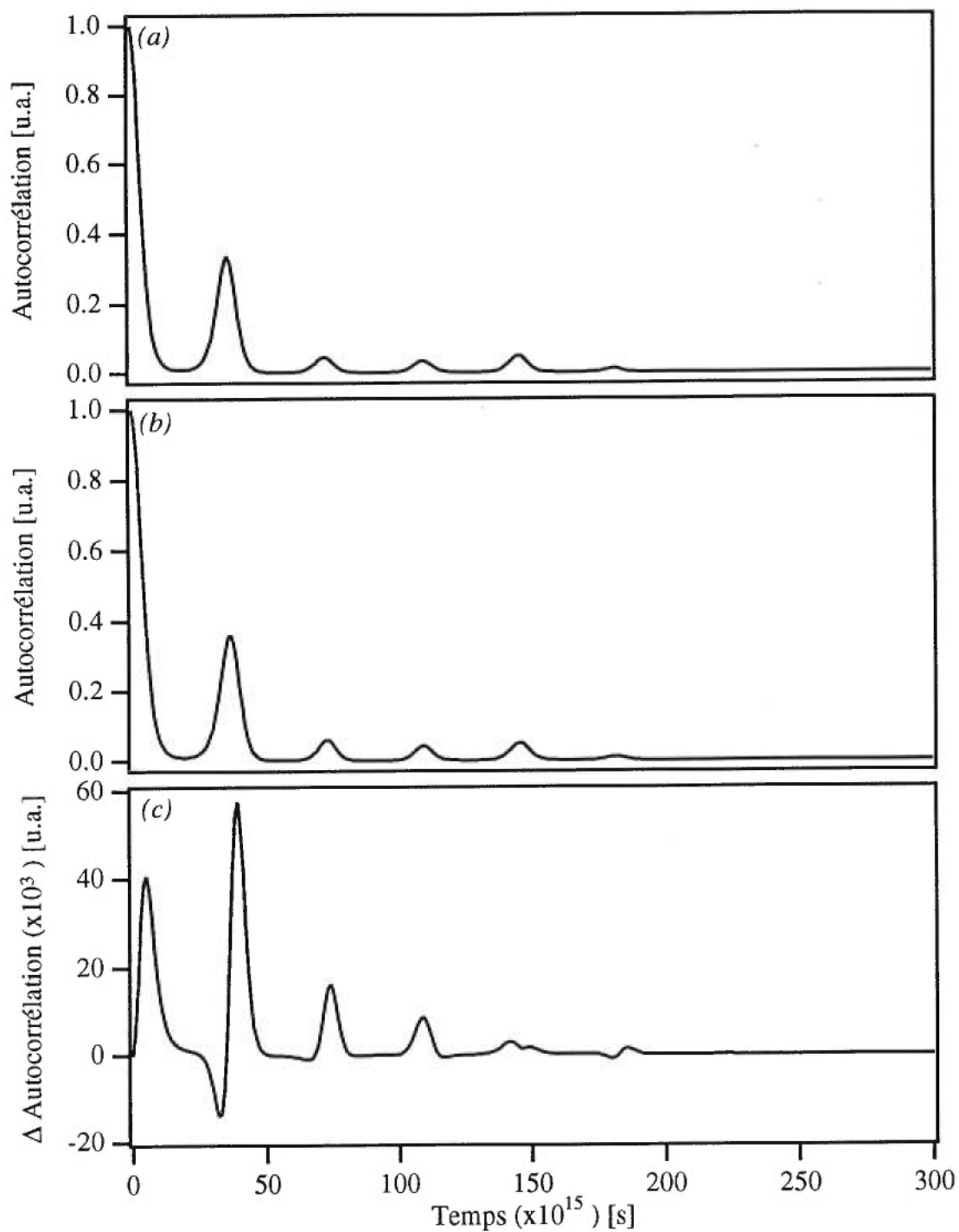


Figure 4.10: Courbes d'autocorrélation pour le calcul harmonique (a) et le calcul incluant le couplage entre les modes de vibration (b), ainsi que la différence entre ces deux courbes d'autocorrélation (c).

Pour conclure cette section, il est bon de mentionner qu'il est certes possible de définir les paramètres $\omega_{Re=O}$, $\omega_{Re-N(ligand)}$, $\omega'_{Re=O}$ et E_0 des spectres de luminescence et d'absorption expérimentaux. De plus, si l'on étudie attentivement les spectres de luminescence expérimentaux, il est également possible de définir avant même de n'avoir tenté de faire un calcul théorique, s'il y a présence ou absence de couplage entre les coordonnées normales impliquées; et ce d'après la distribution de l'intensité des signaux présents. Naturellement un minimum de résolution est nécessaire!

4.3.2 Le composé *trans*-[ReO₂(1,2-diméthylimidazole)₄]I

D'après les deux exemples qui viennent d'être définis, nous savons maintenant qu'un minimum de résolution est nécessaire pour pouvoir définir avec autant de précision le composé *trans*-[ReO₂(1,2-Me₂Im)₄]I. Comme il en a été question à la section 4.2.2, le spectre mesuré pour ce complexe ne permettait pas de définir une double progression comme pour les deux cas préalablement détaillés. N'obtenant pas de double progression il devient impossible de définir s'il existe ou non du couplage à partir du spectre expérimental. Des calculs théoriques ont tout de même été faits pour ce complexe. Les résultats sont beaucoup plus modestes, compte tenu de l'allure du spectre expérimental qui a été mesuré, cependant l'information recueillie nous permet d'évaluer sommairement la variation dans la longueur des liaisons Re=O pendant la transition.

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel MAGRITTE, permettant un calcul harmonique ne tenant compte que de la coordonnée normale Re=O. Une fréquence de vibration de $890 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, une largeur de bande Γ de 100 cm^{-1} et une distorsion (sans unité) de l'ordre de 0,098 ont été nécessaires pour produire le spectre calculé de la Figure 4.11. De cette valeur de distorsion sans unité, nous avons calculé une variation de longueur de liaison de $0,07 \text{ \AA}$ pour chacune des liaisons Re=O. Cette variation se situe dans le même domaine que celles qui ont été estimées pour les autres complexes *trans*-dioxo du rhénium(V).^{3,8,12}

La Figure 4.11 résume le résultat de ce dernier calcul théorique. On remarque que le spectre calculé est composé d'une progression principale attribuée à nouveau au mode de vibration de l'unité O=Re=O. Aucune progression secondaire n'a été appliquée au système, de sorte que des signaux très symétriques et de forme gaussienne sont obtenus du calcul. D'après ce dernier, l'énergie de l'origine électronique est située à $13\,900\text{ cm}^{-1}$, une énergie légèrement plus faible que celle obtenue pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ ($14\,140\text{ cm}^{-1}$).

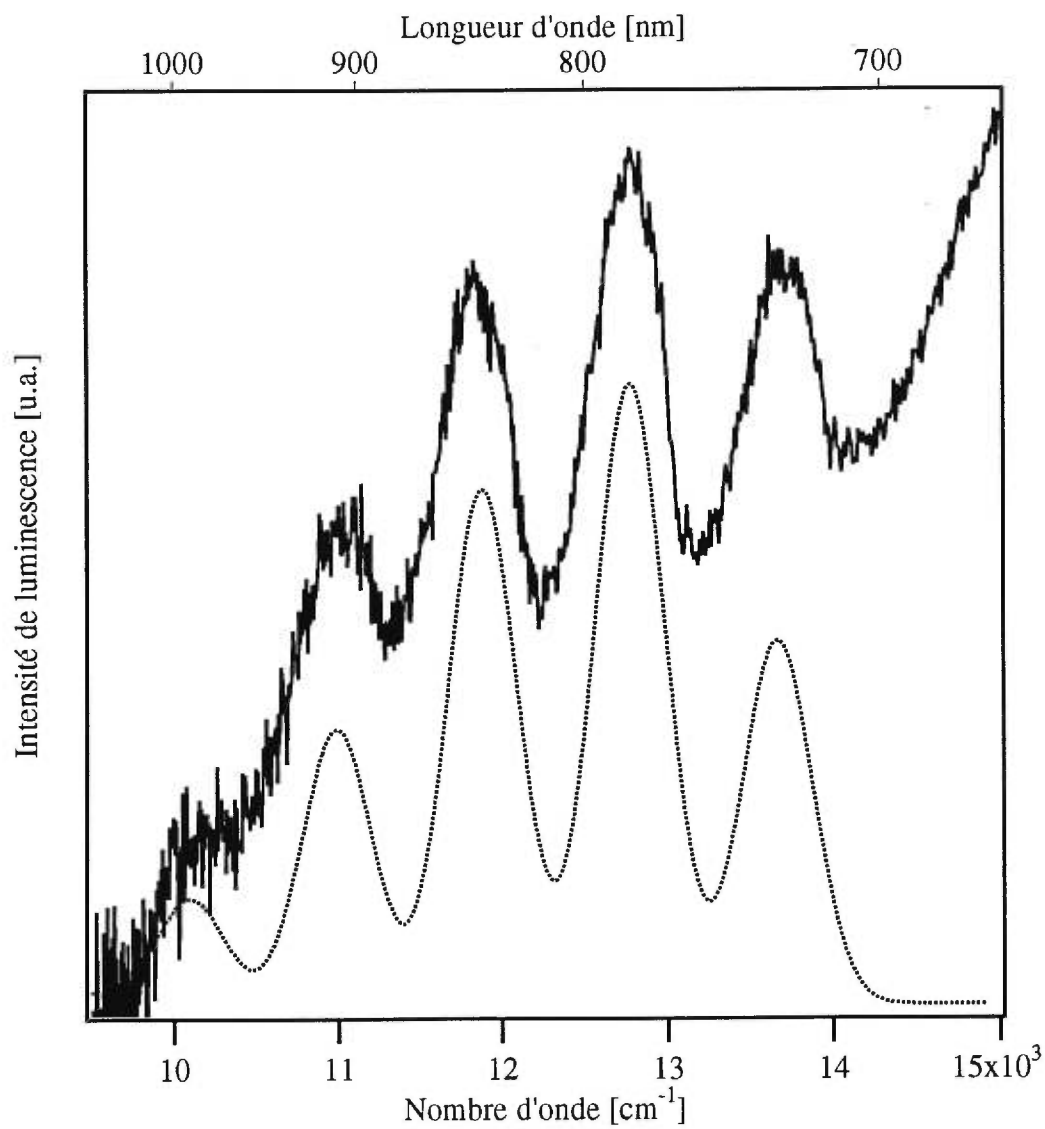


Figure 4.11: Spectres expérimental mesuré à 15 K (trait plein) et calculé (trait pointillé) pour le complexe $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$.

4.4 Discussion des résultats

Les tableaux qui suivent résument tous les résultats spectroscopiques expérimentaux (Tableau 4.1) et calculés (Tableau 4.2) obtenus pour les complexes contenant des ligands imidazoles substitués. Les paramètres des composés $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ ont été ajoutés aux tableaux pour fins de comparaison. Les fréquences de vibration pour les unités $\text{Re}=\text{O}$ ($\bar{\nu}_{\text{O}=\text{Re}=\text{O}}$) et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ ($\bar{\nu}_{\text{Re}-\text{N}}$) qui apparaissent au Tableau 4.1 proviennent de la valeur moyenne établie à partir des spectres expérimentaux. De manière à déterminer l'énergie du maximum des bandes de luminescence ($E_{\text{max, lum}}$) avec le plus de précision possible, les valeurs ont été tirées de calculs théoriques effectués avec des largeurs de bande (Γ) très grandes, à l'exception des complexes $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ et $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]\text{I}$ pour lesquels aucun calcul théorique n'a été fait.

Tableau 4.1: Résumé des données spectroscopiques expérimentales pour les complexes *trans*- $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$ avec des ligands imidazoles substitués.

Complexes	E_0 [cm^{-1}]	$E_{\text{max, lum}}^b$ [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{\text{O}=\text{Re}=\text{O}}$ [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{\text{Re}-\text{N}}$ [cm^{-1}]
$[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]\text{BPh}_4$	13 200	11 200	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
$[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]\text{I}$	13 600	11 000	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
$[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]\text{I}$	13 900	12 730	895	<i>n.d.</i>
$[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$	14 140	12 700	902 905 ^c	205
$[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{BPh}_4$	14 400	13 100	910	185
$[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$	14 700	13 300	895	175
$[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+{}^a$	16 700	15 400	900	190
$[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}{}^a$	17 800	16 700	900	<i>nil</i>

a référence 3 *b* Tirées des calculs théoriques *c* Raman

D'autre part, les valeurs des fréquences de vibration $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$, ainsi que les constantes de couplage inscrites au Tableau 4.2 sont celles qui ont été nécessai-

res pour réussir à reproduire théoriquement les spectres de luminescence expérimentaux présentés tout au long de ce chapitre. Les distorsions Re=O ($\delta r_{\text{Re=O}}$) et Re-N_{ligand} ($\delta r_{\text{Re-N}}$) sont inscrites en Ångstrom [Å] pour permettre de comparer plus facilement les grandeurs relatives des variations structurales au sein des molécules qui ont été étudiées.

Tableau 4.2: Résumé des résultats de calculs pour les complexes *trans*-[ReO₂L₄]⁺ avec des ligands imidazole substitués.

Complexes	$\bar{\nu}_{\text{O=Re=O}}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{\text{Re-N}}$ [cm ⁻¹]	k_{couplage} [cm ⁻¹]	$\delta r_{\text{Re=O}}$ [Å]	$\delta r_{\text{Re-N}}$ [Å]
[ReO ₂ (1-MeIm) ₄]I	905	200	11	0,08	- 0,04
[ReO ₂ (vinIm) ₄]I	885	210	2	0,07	- 0,03
[ReO ₂ (1,2-Me ₂ Im) ₄]I	920	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,07	<i>n.d.</i>
[ReO ₂ (py) ₄] ⁺ ^a	900	190	≈ 0	0,07	0,03
[ReO ₂ (CN) ₄] ³⁻ ^a	900	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,09	<i>n.d.</i>

^a Référence 3

Il ressort de ces deux tableaux que les fréquences de vibration ainsi que les distorsions pour les unités Re=O et Re-N_{ligand} sont similaires pour tous les composés *trans*-dioxo du rhénium(V) étudiés et publiés. En comparant les distorsions calculées aux longueurs de liaisons déterminées par cristallographie, il est possible d'estimer le pourcentage de distorsion le long d'une liaison. Pour le complexe [ReO₂(1-méthylimidazole)₄]⁺ des longueurs de liaison moyennes de 1,766(6) Å et de 2,121(6) Å ont été déterminées⁹ pour les liens Re=O et Re-N_{ligand} respectivement. De ces valeurs, il est possible d'évaluer des distorsions de l'ordre de 4,5% le long des liaisons Re=O et de l'ordre de 1,9% le long de chacune des quatre liaisons Re-N_{ligand}, ce qui implique que les liaisons du métal avec les ligands oxo sont beaucoup plus sollicitées au moment où il se produit des changements structuraux au sein de la molécule. Les longueurs de liaison moyennes publiées pour le complexe [ReO₂(pyridine)₄]⁺ sont de 1,7635(12) Å et 2,1477(12) Å pour les liaisons Re=O et Re-N_{ligand} respectivement.²⁵ Les distorsions calculées pour ce composé d'après les résultats de Winkler et Gray³ sont

légèrement plus faibles que dans le cas précédent, étant de l'ordre de 4% et 1,4% pour les liaisons Re=O et Re-N_{ligand} respectivement.

On peut remarquer que pour les deux premiers composés les distorsions $\delta r_{\text{Re-N}}$ sont associées à un signe négatif. Il a été montré précédemment que cette valeur négative est nécessaire pour obtenir un accord optimal entre le spectre expérimental et le spectre calculé par le modèle incluant un couplage entre les coordonnées normales Re=O et Re-N_{ligand}. Si l'on retourne à la Figure 4.9, représentant la surface d'énergie potentielle du modèle couplé sous forme de contours, on peut y remarquer que le déplacement du paquet d'onde le long de la coordonnée normale associée à Re-N_{ligand}, vers le haut de la courbe (portion négative) ou encore vers le bas de la courbe (portion positive) ne devrait pas donner le même résultat puisque la surface d'énergie potentielle en ces deux points est très différente. Pour les cas qui nous intéressent les distorsions le long de la coordonnée normale Re-N_{ligand}, $\Delta Q_{\text{Re-N}}$ (sans unité) doivent être négatives. Ce phénomène sera également discuté pour les composés *trans*-dioxo du rhénium(V) avec différents ligands éthylènediamines.¹²

La transition d'importance dans ce cas se produit entre l'état fondamental ($^1A_{1g}$) et le premier état excité (3E_g). Lors de l'interprétation des résultats, nous avons considéré un système d'axes selon lequel l'axe moléculaire z se trouve le long des liaisons doubles métal-oxo. Au moment où la transition d'absorption se produit, un des deux électrons se trouvant dans l'orbitale b_{2g} (d_{xy}) est promu vers une des orbitales e_g ($d_{xz,yz}$), antiliantes par rapport aux liaisons Re=O. Physiquement, en ajoutant un électron aux orbitales e_g , on se trouve à affaiblir les liaisons Re=O, vu le caractère antiliant des orbitales e_g , entraînant par le fait même une élongation des deux liaisons. Pendant cette même transition, on se trouve à retirer de la densité électronique π antiliante du plan Re-N₄, ce qui a comme résultat de renforcer les quatre liens Re-N_{ligand}. Physiquement, si l'on considère une situation où des liaisons sont renforcées, on s'attend à un raccourcissement des liaisons, en l'occurrence des liaisons Re-N_{ligand}.

Dans la série des composés avec des ligands imidazoles substitués, seul le

spectre d'absorption du complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ a pu être mesuré avec succès. Une fréquence de vibration de l'ordre de 880 cm^{-1} est mesurée à partir de ce spectre d'absorption, comparativement à une fréquence moyenne de 902 cm^{-1} mesurée du spectre de luminescence. En se basant sur la configuration électronique dans l'état excité, il est possible d'expliquer pourquoi la fréquence de vibration mesurée à partir du spectre d'absorption du $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ est plus faible que celle mesurée à partir du spectre de luminescence. Comme il a déjà été mentionné, le spectre d'absorption nous permet d'obtenir de l'information au sujet de la surface d'énergie potentielle de l'état excité. Si à l'état excité la densité électronique des liaisons $\text{Re}=\text{O}$ est diminuée, le lien devient alors moins fort et l'on s'attend donc à ce que la fréquence de vibration diminue (tout comme en spectroscopie infrarouge), ce qui est effectivement observé.

Les analyses faites dans ce chapitre font objet des premiers exemples de couplage entre deux modes de vibration métal-ligand impliquant des ligands différents. D'autres exemples ont déjà été mentionnés dans la littérature où le couplage se produit entre des modes de vibration de basse et haute énergie au sein d'un même ligand.^{23,24} Des calculs de spectres théoriques ont été effectués sur trois des complexes contenant des ligands imidazoles substitués. Dans deux des cas, il a été démontré qu'un modèle impliquant du couplage entre les coordonnées normales était nécessaire pour obtenir un accord parfait entre le spectre expérimental et le spectre simulé par calcul théorique. Pour ces deux complexes, des constantes de couplage de l'ordre de $11 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (pour le 1-méthylimidazole) et de $2 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (pour le vinylimidazole) ont été déterminées. Ces constantes sont environ de deux ordres de grandeur plus faibles que les fréquences de vibration des groupements $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ étudiés.

Ce couplage, une fois qu'on en connaît l'existence, est facilement détectable d'après l'allure du spectre expérimental. À première vue, en analysant les spectres des complexes $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ et $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$ rapportés dans la littérature par Winkler et Gray,^{2,3} il semblerait peu probable qu'il y ait présence de couplage entre les coordonnées normales impliquées. D'ailleurs les auteurs n'ont pas tenu compte de ce facteur au moment où les calculs théoriques ont été effectués sur ces produits. Ce sujet

sera à nouveau discuté au Chapitre 6.

Des mesures de durée de vie ont été effectuées pour les deux complexes principaux, c'est-à-dire le *trans*-[ReO₂(1-méthylimidazole)₄]⁺ et le *trans*-[ReO₂(vinylimidazole)₄]⁺. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour le composé du 1-méthylimidazole, où une durée de vie, τ , de 1,6 μ s a été mesurée. Cette valeur est toutefois relativement faible si on la compare aux résultats obtenus pour les deux composés analogues dont il est question dans la littérature. Pour le composé [ReO₂(pyridine)₄]⁺ une durée de vie de 68 μ s a été mesurée à des températures variant entre 5 K et 70 K. À la température de la pièce une durée de vie de 32 μ s était toujours détectée. Pour sa part, le complexe [ReO₂(CN)₄]³⁻ présente une durée de vie de luminescence de l'ordre de 330 μ s, et ce à la température de la pièce.³

Les valeurs des fréquences de vibration de l'unité Re=O dans l'état fondamental qui sont résumées au Tableau 4.1 proviennent, comme il a déjà été fait mention, de la moyenne des espacements entre les différents membres de la progression principale. Ces valeurs sont directement tirées des spectres expérimentaux. Au moment de recueillir cette information, il a été remarqué que ces fréquences de vibration diminuaient légèrement lorsque l'on se déplaçait des hautes énergies vers les basses énergies sur chacun des spectres expérimentaux. Ce comportement serait vraisemblablement causé par l'anharmonicité du système, ce qui nous permet d'affirmer avec plus de certitude que les surfaces d'énergie potentielle de nos composés ne sont pas parfaitement harmoniques. Le couplage entre les modes normaux de vibration discuté dans ce chapitre serait à la base de cette anharmonicité.

Bibliographie

- 1 Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal-ligand multiple bonds: The chemistry of transition metal complexes containing oxo, nitrido, imido, alkylidene or alkylidene ligands.*; John Wiley: New York, 1987.
- 2 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1373.
- 3 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346.
- 4 Thorp, H. H.; Van Houten, J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 889.
- 5 Yam, V. W.-W.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 93.
- 6 Liu, W.; Thorp, H. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1026.
- 7 Roundhill, D. M. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*; Plenum: New York, 1994, p. 97 et suivantes.
- 8 Savoie, C.; Reber, C.; Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3851.
- 9 Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7836.
- 10 Miskowski, V.M.; Gray, H.B.; Hopkins, M.D. dans: Che, C.-M.; Yam, V.W.-W. Eds.; *Advances in Transition Metal Coordination Chemistry*; Vol. 1, JAI Press: Greenwich, CT, 1996; p. 159 et les références citées.
- 11 Stanislas, S. "Spectroscopie Optique de Complexes $trans\text{-Os}^{(VI)}\text{O}_2\text{L}_4$."; Rapport de projet, Université de Montréal, 1996.
- 12 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.
- 13 Che, C.-M.; Yam, V. W.-W.; Cho, K.-C.; Gray, H. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 948.
- 14 Sartori, C.; Preetz, W. Z. *Naturforsch.* **1988**, *43a*, 239.
- 15 Bélanger, S. *Synthèse, caractérisation et réactivité de complexes trans-dioxo du rhénium(V) avec des dérivés de l'imidazole.*; Thèse de Ph.D.; Université de Montréal: Montréal, 1996.
- 16 Lebus, A.-M. *Synthèse et structure de complexes du rhénium(III) et (V) avec des ligands hétérocycliques azotés*; Thèse de Ph.D.; Université de Montréal: Montréal, 1993.
- 17 Heller, E. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368.

- 18 Zink, J. I.; Kim Shin, K.-S. dans: Volman, D.H.; Hammond, G.S.; Neckers, D.C. Eds.; *Advances in Photochemistry*; Vol. 16, Wiley: New York, 1991; p. 119.
- 19 Wexler, D.; Zink, J.I.; Reber, C. dans Yersin, H Ed.; *Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes I*; Topics in Current Chemistry Series; Vol. 171, Springer: Berlin, 1994; p. 173.
- 20 Jezowska-Trzebiatowska, B.; Hanuza, J.; Baluka, B. *Spectrochim. Acta* **1971**, 27A, 1753.
- 21 Howard-Lock, H. E.; Lock, C. J. L.; Turner, G. *Spectrochim. Acta* **1982**, 38A, 1283.
- 22 Reber, C.; Güdel, H. U. *J. Lumin.* **1990**, 47, 7.
- 23 Reber, C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2786.
- 24 Wexler, D.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4903.
- 25 Lock, C. J. L.; Turner, G. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 923.

Chapitre 5:

SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DES COMPLEXES *trans*-[MO₂(ÉTHYLÈNEDIAMINE)₂]ⁿ⁺ (M: Re(V) ET Os(VI))

5.1 Introduction

Au cours du dernier chapitre, ont été présentés et comparés les résultats spectroscopiques d'une série de complexes *trans*-dioxo du rhénium(V) sur lesquels on retrouvait des ligands azotés, monodentates et à caractère aromatique comme le 1-méthylimidazole,¹ le 1-vinylimidazole,^{1,2} le 1,2-diméthylimidazole, le 2-isopropylimidazole, le 2-éthyl-4(5)-méthylimidazole et la pyridine.³⁻⁶ Nos résultats expérimentaux ont également été comparés au complexe *trans*-dioxo analogue portant quatre ligands cyanure, liés au rhénium par le carbone.^{3,4} Tous les ligands sont monodentates, à caractère aromatique, et liés au rhénium(V) par l'azote; à l'exception du cyanure. Après avoir recueilli tous ces résultats expérimentaux pour les différents ligands imidazoles énumérés, et après les avoir comparés aux résultats publiés pour les complexes de la pyridine et du cyanure, nous nous sommes demandé s'il n'y aurait pas intérêt à tenter d'étudier un complexe sur lequel nous aurions deux ligands bidentates azotés au lieu de quatre ligands monodentates.

Notre attention a été attirée vers le composé [ReO₂(éthylènediamine)₂]⁺ en partie parce que le spectre d'absorption publié dans la littérature⁴ était très intéressant, présentant au minimum deux bandes d'absorption très bien résolues. Ce sont cependant deux mentions, tirées de l'article de Winkler et Gray précité, qui ont fait en sorte que nous ayons voulu en savoir plus. On peut d'abord y lire:

"Significantly, no luminescence was detected from the ReO₂(en)₂⁺ ion in either the solid state or aqueous solution."

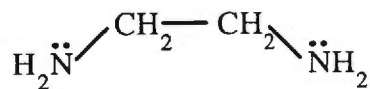
et plus loin dans la même publication

“The fact that $[ReO_2(en)_2]Cl$ does not luminesce is quite perplexing.”

Pourquoi un composé possédant, à toute fin pratique, une structure électronique similaire à celle des autres composés *trans*-dioxo de rhénium(V) aurait des propriétés spectroscopiques aussi différentes? Suite à ces constatations, le composé a été préparé et les mesures spectroscopiques ont été faites. Dans les pages qui suivront, les résultats expérimentaux de quatre nouveaux composés seront présentés. D’abord trois nouveaux complexes de type *trans*-dioxo du rhénium(V) seront étudiés dans ce chapitre. Notre attention s’est tout naturellement arrêtée sur le ligand éthylènediamine (en, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$), puis sur le N,N,N’,N’-tétraméthyléthylènediamine (Me₄en, $(H_3C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$) et finalement sur le N,N,N’,N’-tétraéthyléthylènediamine (Et₄en, $(H_3CCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2CH_3)_2$), présentés à la Figure 5.1. Nous avons délibérément utilisé des ligands tétraméthylés et tétraéthylés, pour ainsi conserver une certaine symétrie au sein des complexes. Dans tous les cas, les ligands azotés sont liés au métal par des liaisons de coordination entre le doublet d’électrons libres de l’azote des éthylènediamines et des orbitales vacantes sur le métal.

Pour vérifier l’effet d’une substitution métallique sur les propriétés spectroscopiques, nous avons étudié le complexe isoélectronique $[OsO_2(en)_2]Cl_2$ où l’on retrouve un ion d’osmium(VI) (configuration électronique: $[Xe] 5d^2$). Le fait d’effectuer des substitutions au niveau du métal et des ligands nous permet d’étudier les énergies, les distorsions et la dynamique du premier état excité.

Les structures cristallographiques des composés $[ReO_2(en)_2]^+$ et $[OsO_2(en)_2]^{2+}$ sont connues et publiées.^{7,8} Des longueurs de liaison Re=O de 1,769(7) Å et 1,761(7) Å ainsi qu’une longueur de liaison Re-N_{ligand} moyenne de l’ordre de 2,162(8) Å (variant entre 2,150(9) Å et 2,191(8) Å) ont été déterminées pour le premier complexe. Les deux longueurs de liaisons Re=O sont indépendantes l’une de l’autre, par contre elles ne sont pas suffisamment différentes pour invoquer la présence de liaisons hydrogène entre un des oxygènes et les hydrogènes présents sur les molécules d’éthylènediamines avoisinantes pour expliquer cette différence.⁷ Pour sa part, le



éthylènediamine (en)

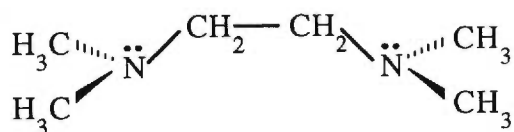
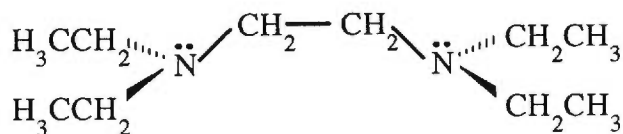
N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
(Me₄en)N,N,N',N'-tétraéthyléthylènediamine
(Et₄en)

Figure 5.1: Les ligands bidentates éthylènediamines étudiés. Dans les complexes *trans*-[ReO₂L₂]⁺ (où L est un ligand bidentate) les liaisons rhénium-azote se font via le doublet d'électrons libres présent sur chacun des azotes des ligands.

complexe de l'osmium(VI) possède un centre d'inversion et seules les longueurs de liaison de la moitié de la molécule sont rapportées dans la littérature. Une liaison Os=O de 1,74(1) Å et deux liaisons Os-N_{ligand} de 2,12(1) et 2,10(1) Å ont été définies.⁸ Il a malheureusement été impossible d'obtenir les structures cristallographiques des deux complexes contenant des éthylènediamines tétrasubstitués, puisque des poudres fines ont été recueillies des synthèses. Plusieurs tentatives de recristallisation ont vainement été faites pour ces deux composés. Nous supposons donc que les longueurs de liaison Re=O ne varient pas énormément en passant de l'éthylènediamine au tétraméthyléthylènediamine, puis au tétraéthyléthylènediamine.

5.2 Résultats spectroscopiques

Dans cette section seront présentés les spectres de luminescence et d'absorption à l'état solide des composés $[\text{ReO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}$ et $[\text{OsO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}_2$. Seront également présentés les spectres de luminescence d'échantillons polycristallins des composés $[\text{ReO}_2(\text{tétraméthyléthylènediamine})_2]\text{Cl}$ et $[\text{ReO}_2(\text{tétraéthyléthylènediamine})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Tous les spectres ont été mesurés à des températures variant entre 4 K et la température de la pièce (298 K). Les spectres des composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ présentent des patrons de résolution similaires à ceux obtenus pour certains des complexes contenant des imidazoles substitués. Une attention particulière sera portée aux spectres d'absorption des composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$, puisque ceux-ci nous permettent d'avoir accès aux fréquences de vibrations métal-oxygène et métal-azote dans les états excités. De plus, sur le spectre d'absorption du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, diverses bandes de transfert de charge des unités oxo vers l'osmium(VI) sont observées.

5.2.1 Les complexes *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}$ et *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}_2$

5.2.1.1 Les spectres de luminescence

L'étude des composés rhénium-éthylènediamine a débuté par la reproduction, dans notre laboratoire, du spectre d'absorption à 15 K du composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ publié au milieu des années 80 par Winkler et Gray.⁴ Ce point de départ nous a d'abord permis d'être certain de la composition et de la pureté du produit synthétisé. De plus, le spectre mesuré présente une résolution supérieure à celui présenté dans la publication. Les spectres d'absorption à l'état solide mesurés en lumière polarisée ont également été rapportés dans la littérature par les mêmes auteurs. Comme le spectre d'absorption se trouve dans le même domaine que celui mesuré pour le complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$, et vu la similitude entre les deux composés, aucune raison ne nous permettait de penser que l'on ne pourrait mesurer le spectre de luminescence. Les mesures ont donc été faites et contrairement à ce qui avait d'abord été annoncé par Winkler et Gray,⁴ le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ possède un spectre d'émission bien à lui.

L'intensité de la luminescence mesurée est cependant très faible en comparaison à celle obtenue pour le complexe du 1-méthylimidazole, une différence de quelque vingt ordres de grandeur (en: 10^{-6} , 1-MeIm: 10^{15}) est notée.

Il est important de mentionner à ce point que les éléments de symétrie du groupement D_{4h} sont maintenus pour la discussion des résultats obtenus et présentés dans ce chapitre, puisque c'est le noyau $[\text{ReO}_2\text{N}_4]^+$ qui nous intéresse plus particulièrement. La bande de luminescence mesurée pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ est attribuée à la transition électronique ${}^3\text{E}_g \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$, et est située dans le même domaine énergétique (entre $9\,000\text{ cm}^{-1}$ et $14\,100\text{ cm}^{-1}$) que celui observé pour les composés des imidazoles présentés au chapitre précédent. La Figure 5.2 présente le spectre de luminescence (à gauche) et le spectre d'absorption (à droite) du composé rhénium-éthylènediamine, tous deux mesurés à basse température.

Sur le spectre de luminescence, mesuré à 10 K, il est possible d'observer une progression principale sur laquelle est superposée une progression secondaire. La progression principale est composée de cinq membres séparés les uns des autres par une fréquence de $890 \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Cette fréquence se compare bien à la fréquence de vibration symétrique de 900 cm^{-1} que nous avons mesurée pour l'unité $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ par spectroscopie Raman. La progression secondaire indique un mode de vibration de plus basse fréquence et est perçue comme un épaulement présent sur chacun des membres de la progression principale. Cette seconde progression de $190 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la fréquence de vibration des liaisons rhénium-azote. Il est important de noter que les fréquences de vibration ainsi déterminées se situent dans les domaines de fréquence prévus par la littérature,⁹ et nous permettent de caractériser la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule. L'énergie de l'origine électronique (E_0) est évaluée à $14\,100\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre d'absorption mesuré à 15 K couvre le domaine situé entre $14\,400\text{ cm}^{-1}$ et $28\,000\text{ cm}^{-1}$. Il est composé de deux bandes d'absorption bien distinctes attribuées aux transitions électroniques ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$ (transition de plus basse énergie) et ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ (transition de plus haute énergie sur la Figure 5.2). Sur chacune des bandes d'absorption il est possible d'observer une progression principale, ainsi qu'une progression secondaire. Cette dernière étant beaucoup plus évidente sur la bande

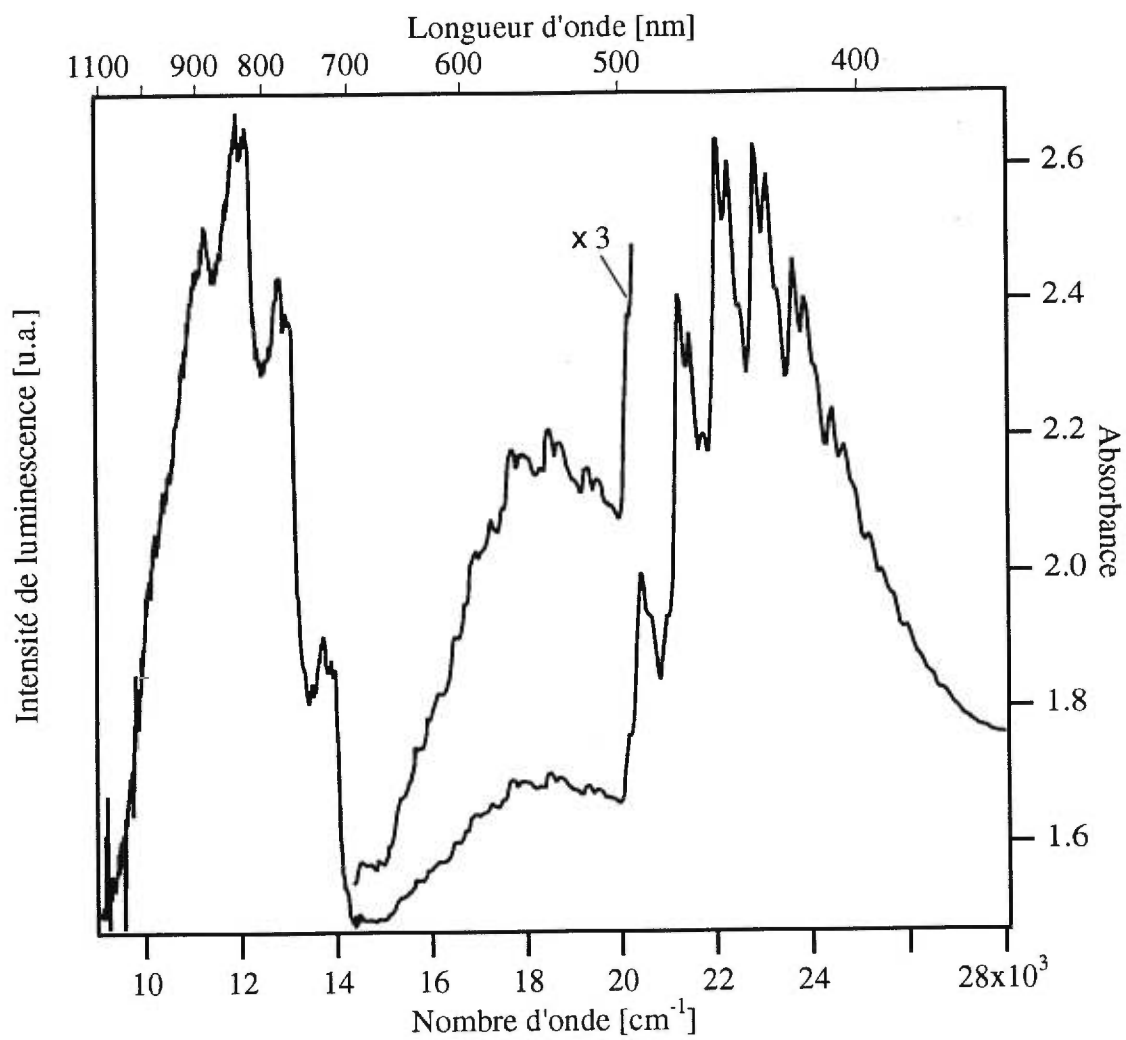


Figure 5.2: Spectres de luminescence (gauche) et d'absorption (droite) expérimentaux du composé *trans*-[ReO₂(en)₂]Cl, mesurés à 15 K et 10 K respectivement.

d'absorption de plus haute énergie. Les deux niveaux de progression (principale et secondaire) sont associés aux mêmes groupements vibrationnels que celles observées sur le spectre de luminescence. Les fréquences de vibration rhénium-oxygène et rhénium-azote que l'on peut identifier du spectre d'absorption présenté nous permettent de définir avec précision les fréquences de vibration principales des surfaces d'énergie potentielle des deux premiers états excités de la molécule qui nous intéresse. La section suivante traitera en détail des spectres d'absorption mesurés pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}$ et $[\text{OsO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}_2$.

Le complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$ est inscrit dans la littérature scientifique depuis bon nombre d'années¹⁰ et la résolution de sa structure cristallographique remonte déjà à plus de vingt ans.⁸ Au cours des dernières années plusieurs études spectroscopiques ont été menées sur différents composés *trans*-dioxo de l'osmium(VI) contenant notamment le ligand cyanure (CN^-),¹¹ des ligands macrocycliques tétradentates,¹²⁻¹⁵ ou encore pour des ligands carboxylates comme l'oxalate ($^-\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2^-$) et le malonate ($^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$).^{16,17} Toutefois, à ce jour, aucune étude spectroscopique complète n'a été effectuée sur le complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, si ce n'est la publication d'un article par Che *et al*¹², paru en 1987 et dans lequel les auteurs écrivaient:

trans-[Os^{VI}(en)₂(O)₂][PF₆]₂ [...] exhibited no emission in the solid state or in fluid solution. It is likely that hydrogen bonding between Os=O and N-H groups provides an efficient mechanism for nonradiative decay of the excited states of these complexes.

Tout comme pour le composé analogue du rhénium, il a été possible de mesurer le spectre de luminescence de ce complexe en fonction de la température. La Figure 5.3 réunit les spectres de luminescence et d'absorption du composé $[\text{OsO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}_2$. On peut y voir que le spectre de luminescence de ce composé, malgré la ressemblance tant structurale qu'électronique avec l'analogue $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, ne présente pas de résolution. Le spectre de luminescence observé est composé d'une bande large s'étendant de $10\,000\text{ cm}^{-1}$ à $17\,000\text{ cm}^{-1}$. Il existe dans la littérature quelques exemples de composés *trans*-dioxo de l'osmium(VI) pour lesquels les spectres de luminescence se présentent également sous forme de larges bandes sans résolution particulière. Parmi ces composés on retrouve notamment les complexes $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ ($E_{\text{max}}=14\,300\text{ cm}^{-1}$),^{11,12} $[\text{OsO}_2(\text{tmc})]^{2+}$ ($E_{\text{max}}=16\,100\text{ cm}^{-1}$) où le

ligand tmc est macrocyclique et tétradentate et les composés osmium-carboxylates $[\text{OsO}_2(\text{oxalate})_2]^{2-}$ et $[\text{OsO}_2(\text{malonate})_2]^{2-}$ ($E_{\text{max}}=10\,950\text{ cm}^{-1}$ et $10\,600\text{ cm}^{-1}$ respectivement).¹⁸

Plusieurs essais ont été tentés, en vain, dans le but d'observer de la résolution sur le spectre de luminescence du $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, allant de faire varier les différentes composantes du système optique jusqu'à abaisser la température du système jusqu'à la limite permise par le liquide cryogénique utilisé, dans ce cas-ci l'hélium liquide qui possède un point d'ébullition de 4 K. D'après l'apparence du spectre de luminescence, on pourrait croire qu'il est impossible de caractériser l'état électronique fondamental. Par contre d'après ce que nous avons pu observer pour les composés *trans*-dioxo de rhénium(V) avec des ligands imidazoles substitués, ainsi que pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$, les fréquences de vibration obtenues des spectres de luminescence sont voisines des fréquences de vibration mesurées par spectroscopie Raman. Dans le cas du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, ces fréquences de vibration dans l'état fondamental sont de l'ordre de 912 cm^{-1} pour l'unité Os=O et de 236 cm^{-1} pour l'unité Os-N_{ligand}. Ces valeurs nous aideront à comparer l'état fondamental avec les deux premiers états excités.

La Figure 5.3a présente le spectre d'absorption complet, tel qu'il a été mesuré à 10 K, à partir d'une couche très fine de complexe préparée par évaporation d'une solution aqueuse sur une plaque de quartz. Le spectre couvre un domaine considérable, s'étendant entre $17\,000\text{ cm}^{-1}$ et $33\,400\text{ cm}^{-1}$. Pour sa part, la Figure 5.3b donne seulement un aperçu, c'est-à-dire la bande associée au premier état excité, du spectre d'absorption du même complexe. Dans le but d'obtenir la résolution observée, cette portion de spectre située entre $17\,000\text{ cm}^{-1}$ et $24\,000\text{ cm}^{-1}$ a été enregistrée à partir d'un cristal d'une dimension approximative de 1 mm^2 par $0,5\text{ mm}$ d'épaisseur. À la Figure 5.3b, il est également possible d'observer qu'il n'y a pas de recouvrement entre le spectre de luminescence et le spectre d'absorption dans la région de l'origine électronique. Cette différence énergétique est évaluée à environ $2\,700\text{ cm}^{-1}$ et pourrait résulter de différents phénomènes. Elle pourrait d'abord avoir une origine vibronique qui ferait en sorte que la transition d'absorption se produise entre l'état fondamental de parité g et un état final de parité u au lieu d'un état final de parité g comme attendu à partir de la

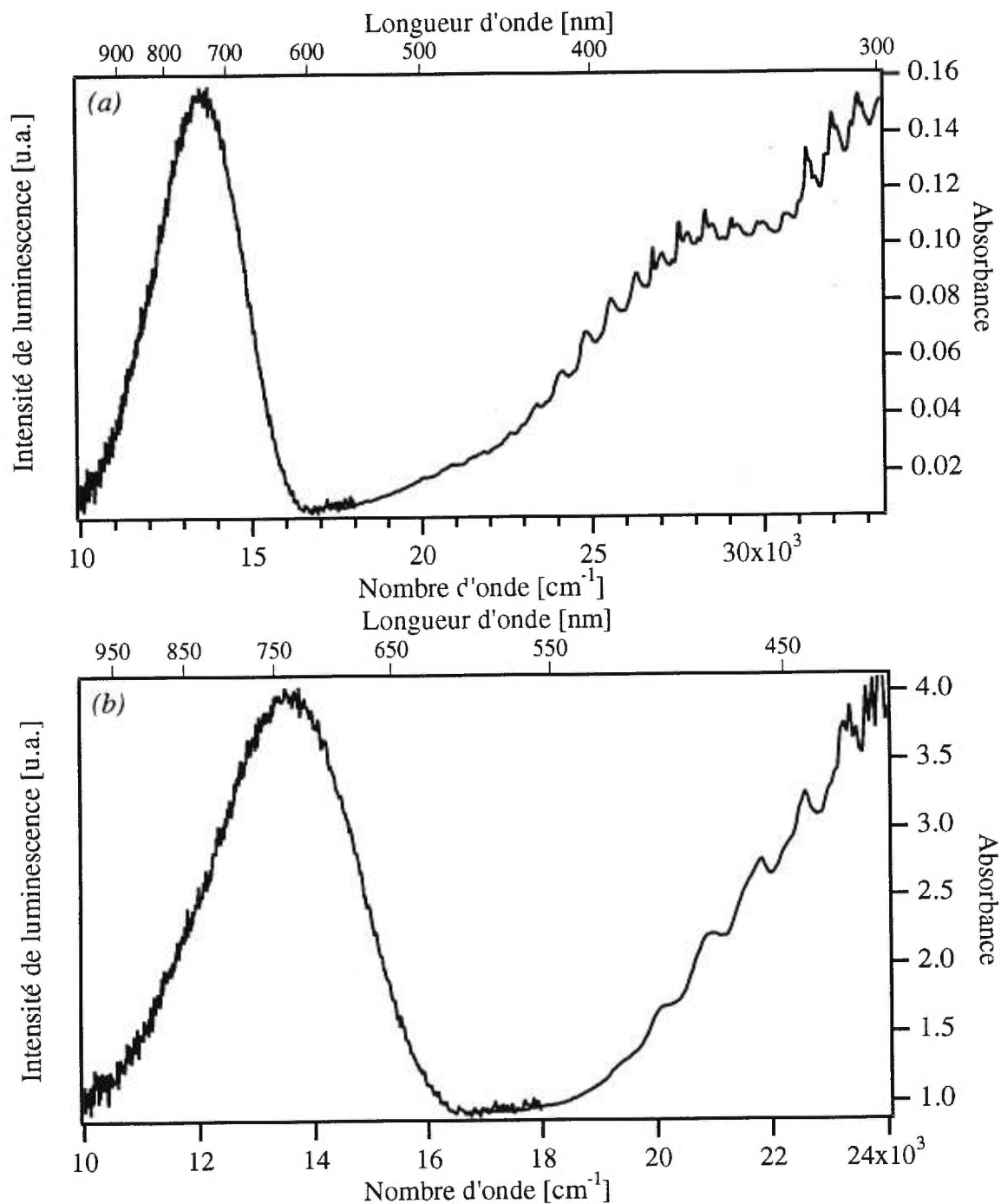


Figure 5.3: (a) Spectres de luminescence (gauche) et d'absorption (droite) du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ mesurés à 10 K. (b) Spectre de luminescence mesuré à 10 K et la première bande du spectre d'absorption mesuré à 80 K.

symétrie de la molécule. Cet état final de parité u est situé à une énergie supérieure à l'état final g . La différence énergétique entre cette origine vibronique et l'origine électronique est égale à une fréquence de vibration de parité u (observée en spectroscopie infrarouge). Un processus similaire se produit lors de la luminescence, alors que la transition provient du premier état excité (3E_g) vers l'état fondamental (${}^1A_{1g}$). Or comme l'état fondamental est de parité g il est probable que la transition se produise à nouveau entre le premier état excité et un état de parité u légèrement supérieur en énergie de l'état fondamental (${}^1A_{1g}$). En résumé, la transition d'absorption est légèrement plus grande en énergie et la transition d'émission est légèrement plus faible en énergie que supposée, ce qui implique qu'une différence énergétique du double de la fréquence de vibration de parité u est observée sur le spectre.

La différence énergétique entre le début du spectre de luminescence et la fin du spectre d'absorption pourrait également être expliquée par un effet Jahn-Teller, par lequel les surfaces d'énergie potentielle dégénérées des deux premiers états excités seraient couplées créant ainsi une surface d'énergie potentielle à double puits. Ce phénomène a été étudié et décrit par Pelletier.¹⁹ Cette hypothèse implique des distorsions le long des coordonnées normales de symétrie non-totale. Des distorsions de ce type ont été observées dans les spectres de luminescence des composés $[\text{Os}\equiv\text{NCl}_4]^-$ et $[\text{Os}\equiv\text{NBr}_4]^-$.²⁰ L'hypothèse qui nous semble la plus plausible viendrait du fait que certaines molécules, au sein du solide, seraient légèrement perturbées par rapport à la majorité des autres molécules. D'après cette hypothèse, lors de la transition d'absorption les molécules non perturbées absorberaient l'énergie. Il y aurait ensuite transfert de cette énergie des molécules non perturbées vers les molécules perturbées, situées à une énergie inférieure, et ce sont ces molécules qui seraient impliquées dans la transition d'émission.

À partir des spectres d'absorption et de luminescence présentés aux Figures 5.2 et 5.3, nous pouvons évaluer un déplacement de Stokes (Stokes shift) de l'ordre de $5\,600\text{ cm}^{-1}$ pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et de $8\,200\text{ cm}^{-1}$ pour le composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. La valeur du déplacement de Stokes représente la différence énergétique entre le maximum de la bande de luminescence et le maximum de la bande d'absorption qui y est associée, dans le cas présent la bande d'absorption provenant de la transition

$^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$. Plus la valeur du déplacement de Stokes est grande, plus les changements structuraux au sein de la molécule sont importants entre l'état fondamental et le premier état excité. Dans le cas des deux composés qui nous intéressent, on observe que le composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$ devrait connaître des distorsions structurales plus grandes que le composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$. Un déplacement de Stokes de l'ordre de $2\,900\text{ cm}^{-1}$ a été mesuré pour le complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ et nous croyons que la grande différence entre les valeurs des déplacements de Stokes des deux composés du rhénium(V) précités serait en partie due à la séparation de l'état 3E_g en plusieurs états dans une symétrie D_{2h} .

Sur la Figure 5.4 sont respectivement réunis les spectres de luminescence des composés de l'éthylènediamine du rhénium(V) et de l'osmium(VI) en fonction de la température, ainsi que les intensités de luminescence pour les deux composés. Dans les deux cas, on observe que l'augmentation de la température entraîne l'élargissement des bandes de luminescence, principalement dû au fait que des niveaux vibrationnels d'énergie supérieure se peuplent graduellement avec l'augmentation de la température. D'après les Figures 5.4(a) et (b), nous observons cependant que les deux composés se comportent de façon assez différente en fonction de l'augmentation de la température. Pour les trois températures présentées l'intensité de la bande de luminescence du complexe du rhénium(V) augmente graduellement avec la température, alors que l'intensité de la bande de luminescence du composé de l'osmium(VI) diminue en fonction de la température. Pour expliquer la hausse d'intensité observée pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, il faut se rappeler que la transition se produit entre deux états de parité g , donc une transition partiellement interdite. À très basse température toutes les molécules se trouvent au niveau vibrationnel de plus basse énergie et l'émission ne provient que de ce niveau. En réchauffant le système certaines molécules peuvent occuper des niveaux vibrationnels d'énergie supérieure, mais également de parité u . Les transitions impliquant les molécules qui se trouvent dans ces états de parité u sont alors permises par la règle de Laporte, donc plus intenses. À des températures suffisamment élevées, les processus de relaxation non radiatifs deviennent plus importants et l'intensité de luminescence décroît rapidement.

Pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ l'effet de l'augmentation de la température est particulièrement ressenti au niveau de la résolution fine, où une perte marquée de la

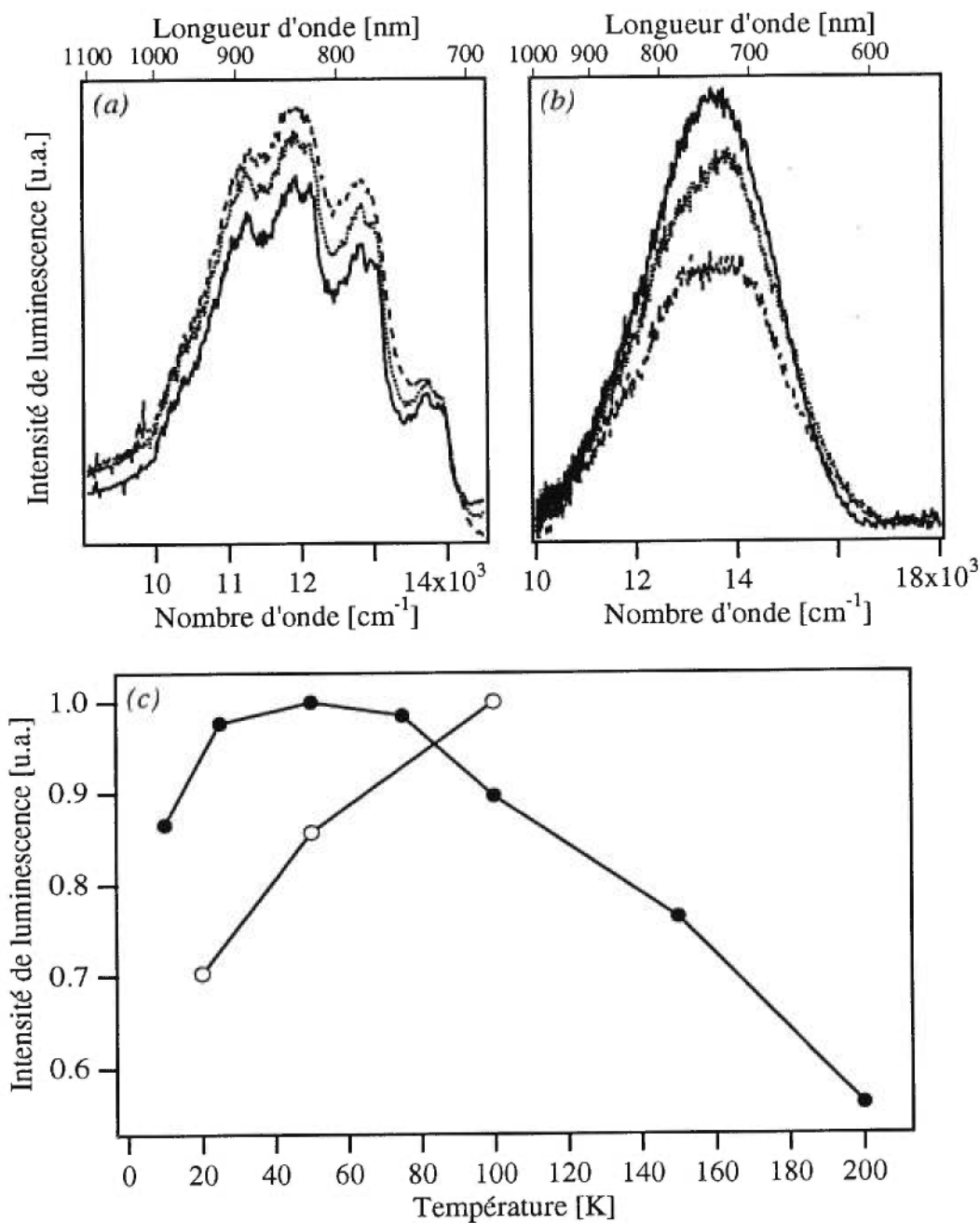


Figure 5.4: Spectres de luminescence à température variable des complexes
 (a) [ReO₂(en)₂]Cl à 20 K (trait plein), 50 K (petit pointillé) et 100 K (grand pointillé)
 (b) [OsO₂(en)₂]Cl₂ à 10 K (trait plein), 150 K (petit pointillé) et 200 K (grand pointillé)
 (c) Courbes de décroissance de l'intensité de luminescence pour les complexes [ReO₂(en)₂]Cl (○) et [OsO₂(en)₂]Cl₂ (●) en fonction de la température.

résolution est observée au niveau des différents membres de la progression principale. Pour le composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, il est possible d'observer à la Figure 5.4*b* que la bande de luminescence perd sa forme symétrique à des températures supérieures à 150 K. Il semble qu'une nouvelle bande se dessine vers $13\,000\text{ cm}^{-1}$, pouvant résulter d'une impureté qui émettrait à des températures élevées. L'intensité de luminescence de ce composé demeure relativement stable jusqu'à des températures voisines de 100 K (voir la Figure 5.4*c*, cercles noirs) pour ensuite diminuer de façon presque linéaire jusqu'à la température ambiante. En réalité, les spectres de luminescence du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$ mesurés entre 25 K et 80 K sont à toute fin pratique identiques. Au moment de faire les expériences de luminescence du composé de l'osmium(VI), nous avons pu suivre, visuellement, la variation de l'intensité de la luminescence, en fonction de la température puisque ce composé de couleur jaune-orangé, une fois excité par la lampe au xénon, émettait une lumière rose intense.

5.2.1.2 Les spectres d'absorption

Les deux composés de l'éthylènediamine qui nous intéressent, contrairement aux différents complexes avec des ligands imidazoles étudiés précédemment, possèdent des spectres d'absorption hautement résolus. Dans cette nouvelle section, nous présenterons et comparerons ces spectres d'absorption en détail.

La Figure 5.5 présente d'abord le spectre d'absorption du composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ mesuré à 15 K. Le spectre mesuré, identique à celui qui se trouve dans la littérature⁴, est composé de deux bandes principales. La première bande est située entre $14\,000\text{ cm}^{-1}$ et $20\,000\text{ cm}^{-1}$ et est associée à la transition de plus basse énergie $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{E}_g$ (voir le détail à la Figure 5.5*b*). Cette bande correspond en énergie à la bande de luminescence illustrée à gauche de la Figure 5.2. La seconde bande observée sur ce spectre expérimental s'étend entre $20\,000\text{ cm}^{-1}$ et environ $27\,000\text{ cm}^{-1}$ et est attribuée à la transition $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$. Le début d'une troisième bande d'absorption est également visible sur le spectre présenté à la Figure 5.5(*a*) à des énergies supérieures à $28\,000\text{ cm}^{-1}$. Chacune de ces bandes est composée d'une progression vibronique à partir de laquelle il sera possible d'évaluer et de caractériser les surfaces d'énergie potentielle des

deux premiers états excités, c'est-à-dire les états 3E_g et 1E_g .

À toute fin pratique, les transitions donnant lieu aux deux premières bandes d'absorption du complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ sont interdites. La bande de plus basse énergie est d'abord interdite par le spin, puisque la transition se produit entre l'état fondamental singulet (${}^1A_{1g}$) et le premier état excité triplet (3E_g). Elle est également interdite par la règle de Laporte par laquelle une transition entre deux états de même parité, dans ce cas-ci deux états de parité g , est interdite. La bande associée à la deuxième transition (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$) devrait également être interdite par parité, pour les mêmes raisons que nommées précédemment. Pourtant sur le spectre expérimental ces deux bandes sont suffisamment intenses et résolues pour que l'on puisse en tirer des informations très importantes pour notre étude. Pour expliquer la présence de la bande résultant de la transition d'un état singulet à un état triplet on peut faire intervenir le couplage spin-orbite, lequel tient compte des mouvements orbitaux et de spin des électrons. Dans ce cas, la transition singulet-singulet cède un peu de son intensité à la transition singulet-triplet. La bande associée à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ est principalement observée grâce de la présence d'origine vibronique de parité u et du couplage spin-orbite qui pourrait donner un peu de caractère d'un état excité à haute énergie de parité u au niveau 1E_g .

Nous commencerons l'analyse détaillée du spectre présenté à la Figure 5.5(a) par la bande associée à la transition singulet-singulet qui s'étend approximativement entre $20\,000\text{ cm}^{-1}$ et $26\,000\text{ cm}^{-1}$. On peut remarquer sur cette bande la présence d'une double progression similaire à celle observée sur le spectre de luminescence. La progression principale, reconnue comme responsable de la récurrence du signal tout au long de la bande d'absorption est identifiée par les traits noirs. Tout comme ce qui a été défini pour le spectre de luminescence, cette progression est attribuée à la fréquence de vibration de l'unité $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ qui est de l'ordre de 800 cm^{-1} dans le second état excité. Pour sa part la progression secondaire, identifiée comme responsable du double signal ou encore de l'épaule sur chacun des membres de la progression principale est identifié par les traits pointillés. La progression secondaire est à nouveau associée à la vibration $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$, et est de l'ordre de 235 cm^{-1} . Les fréquences ainsi déterminées se comparent très bien à celles publiées par Gray et Winkler.⁴

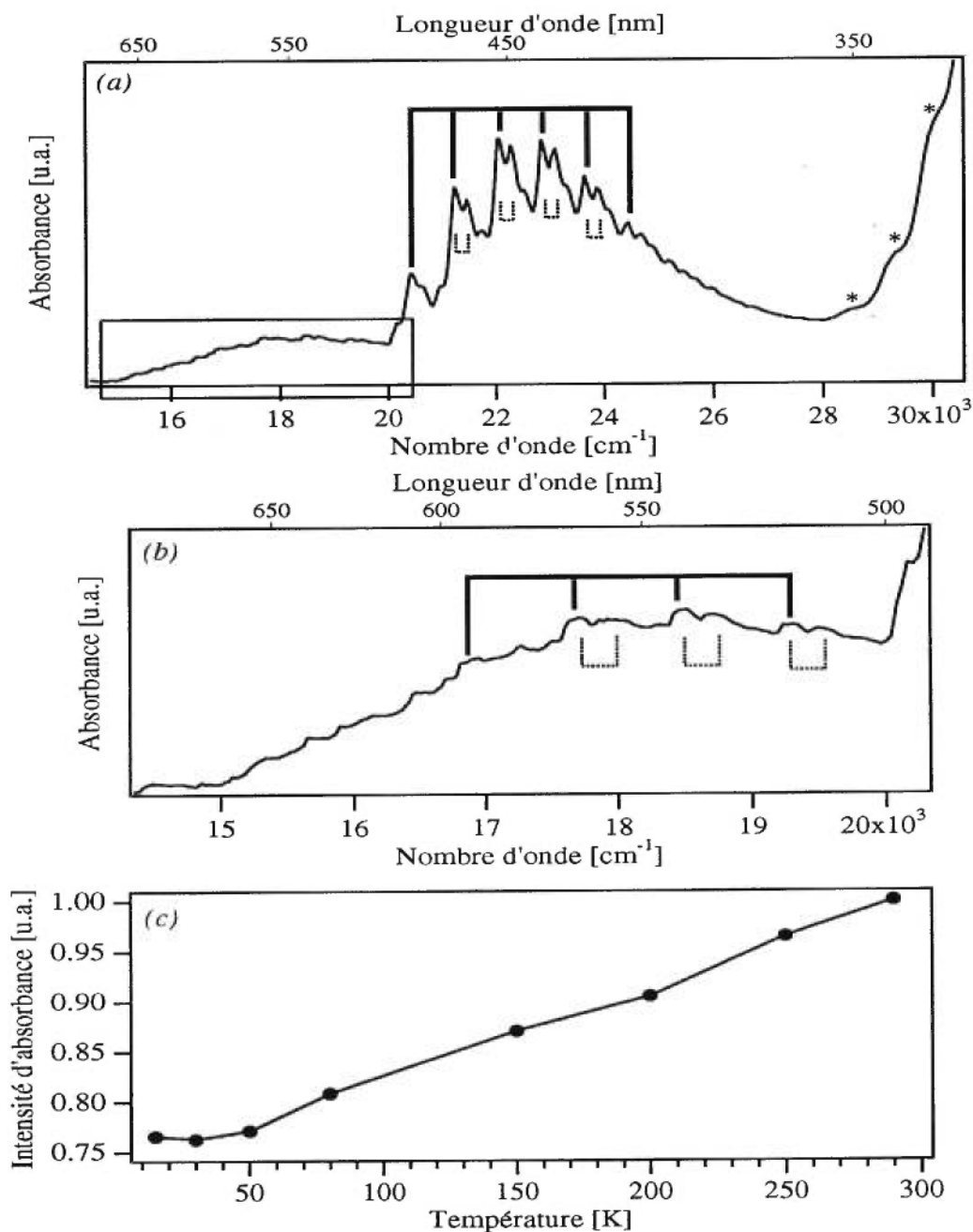


Figure 5.5: (a) Spectre d'absorption du complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ mesuré à 15 K. La zone encadrée indique la bande provenant de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$. (b) Détail de la bande d'absorption associée à la transition électronique de plus basse énergie ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$. Les traits noirs et pointillés identifient respectivement les signaux attribués aux progressions principales et secondaires. (c) Variation de l'intensité de l'absorbance de la bande de transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ en fonction de la température.

La Figure 5.5*b* présente un agrandissement de la première bande d'absorption, nous permettant ainsi de caractériser le premier état excité de la molécule $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$. Cette bande est située entre $14\,000\text{ cm}^{-1}$ et $20\,000\text{ cm}^{-1}$, et il est à nouveau possible d'y observer une double progression similaire à celle retrouvée sur le spectre de luminescence. Cette bande d'absorption est directement associée à la bande de luminescence qui a été mesurée et il sera intéressant de vérifier la différence entre les fréquences de vibration mesurées. Malheureusement les progressions présentes sur cette bande sont un peu moins bien définies que dans l'exemple précédent. Il est cependant possible de tirer de l'information des trois premiers membres de la progression situés du côté des hautes énergies. Dans cette portion de spectre présentée à la Figure 5.5*b* une progression principale de l'ordre de 785 cm^{-1} est mesurée pour les signaux reliés par les traits noirs. Cette fréquence de vibration est à nouveau associée à l'unité $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$. La seconde progression, présente dans un mode de vibration de faible fréquence, correspond la fréquence associée aux unités $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$. Cette fréquence de vibration est estimée à 240 cm^{-1} d'après les trois premiers membres de la progression observés et est identifiée par les traits pointillés sur la Figure 5.5*b*.

Comme il a été mentionné plus haut, la Figure 5.5*a* présente également une troisième bande d'absorption débutant à environ $28\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est trop intense pour être étudiée en entier. Il semble toutefois qu'elle progresse dans un mode de vibration de l'ordre de 790 cm^{-1} , ce qui est à nouveau en accord avec les résultats publiés.⁴ Cette progression identifiée par des astérisques (*) sur le spectre de la Figure 5.5*a* serait attribuée à une transition de transfert de charge entre l'oxygène et le rhénium(V). La probabilité que cette troisième bande d'absorption provienne de transitions *d-d* centrées sur le métal est très faible. D'après la Figure 3.1 la troisième orbitale moléculaire, dans un système D_{4h} , est l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Comme le groupement $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ est aligné selon l'axe moléculaire *z*, il est à toute fin pratique impossible qu'une transition de l'orbitale d_{xy} vers l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ entraîne une progression impliquant la fréquence de l'unité $\text{Re}=\text{O}$. Cet argument tend à confirmer l'hypothèse voulant que la troisième bande d'absorption ait comme origine des transferts de charge du ligand oxo vers le rhénium(V).

Le Tableau 5.1 qui suit résume les différentes transitions observées en

absorption et en luminescence pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, ainsi que les énergies et les fréquences de vibration $\bar{\nu}_{\text{Re=O}}$ et $\bar{\nu}_{\text{Re-N}(\text{ligand})}$ moyennes répertoriées des spectres expérimentaux. Il est noté que la fréquence de vibration du groupement O=Re=O diminue d'environ 10% dans les états excités, alors que la fréquence de vibration $\text{Re-N}_{\text{ligand}}$ augmente d'environ 30% dans les deux premiers états excités. D'après la Figure 3.1, dans l'état fondamental, les deux électrons du rhénium se trouvent dans l'orbitale b_{2g} (d_{xy}). Lors de la transition d'absorption un des électrons de l'orbitale b_{2g} est promu vers les orbitales e_g (d_{xz} et d_{yz}). Or, l'orbitale b_{2g} est π antiliante (π^*) envers les quatre azotes provenant des ligands azotés, alors que les orbitales e_g sont π antiliante (π^*) envers les deux oxygènes des groupements oxo. Au moment de la transition, un des électrons quitte l'orbitale b_{2g} , π antiliante envers les ligands azotés, diminuant ainsi la densité électronique de cette orbitale, pour se diriger vers une orbitales e_g , π antiliante envers les ligands oxo, augmentant donc de la même quantité la densité électronique dans cette nouvelle orbitale. La perte de densité électronique dans le plan équatorial (plan des quatre azotes) favorise la diminution de la longueur de liaison $\text{Re-N}_{\text{ligand}}$ et une fréquence de vibration $\text{Re-N}_{\text{ligand}}$ plus grande devrait être trouvée dans les états excités. Simultanément l'augmentation de densité électronique le long des liaisons Re=O fait en sorte d'éloigner les oxygènes du rhénium, donc d'affaiblir la liaison, ce qui devrait entraîner la diminution de la fréquence de vibration dans les états excités. Les résultats obtenus des spectres d'absorption et de luminescence résumés au tableau suivant soutiennent cette explication.

Tableau 5.1: Fréquences de vibration observées sur les spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux du $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$.

Transitions	Domaine de la transition [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{\text{Re=O}}$ [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{\text{Re-N}(\text{ligand})}$ [cm^{-1}]
${}^3\text{E}_g \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$ (luminescence)	9 500 - 14 000	890	180
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$ (absorption)	14 000 - 20 000	785	240
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ (absorption)	20 000 - 26 000	800	235
Troisième bande (absorption)	> 28 000	790	---

Des spectres d'absorption du composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ ont été mesurés en fonction de la température (entre 15 K et 298 K). La Figure 5.5c présente la variation des intégrales de la bande d'absorption ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ des spectres mesurés entre 15 K et 290 K. Il est observé que l'intensité de cette transition augmente graduellement en fonction de la température. Cette augmentation dans l'intensité de la transition entre les deux températures extrêmes est évaluée à 23%. Nous avons tenté de reproduire la courbe présentée à la Figure 5.5c par la fonction mathématique décrite par l'équation 5.1 définie ci-après.^{21,22}

$$I(T) = I(T=0) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (5.1)$$

Par ce calcul, admettant un accord parfait entre la courbe calculée et la courbe produite par les points expérimentaux, nous pourrions évaluer la grandeur $\hbar\omega$, laquelle devrait représenter la fréquence de vibration de parité u , c'est-à-dire la fréquence qui ferait en sorte que la bande d'absorption soit observable. Le calcul, tel qu'il a été effectué, ne permet pas un accord convenable entre les deux courbes et une fréquence de 407 cm^{-1} est déterminée. Cette valeur ne correspond pas aux fréquences de vibration $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ asymétriques, et nous supposons qu'une fréquence moyenne a plutôt été déterminée.

Il est important de noter que l'augmentation de la température entraîne également une perte marquée de la résolution du spectre. À 80 K la progression secondaire sur la bande d'absorption associée à la transition singulet-singulet n'apparaît que sous la forme d'un léger épaulement sur les différents membres de la progression principale. À 150 K, ne sont visibles que les contours de la progression principale, alors qu'il ne reste qu'une bande d'absorption large ayant perdu la totalité de sa résolution à 290 K.

Le spectre d'absorption du composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ en solution dans l'eau a été mesuré entre 300 nm ($33\,000 \text{ cm}^{-1}$) et 800 nm ($12\,500 \text{ cm}^{-1}$). Deux bandes sont notées, le maximum de la première est située à 440 nm ($22\,700 \text{ cm}^{-1}$) et son coefficient d'absorptivité molaire, ϵ , est de $17 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La seconde bande est beaucoup moins intense, son maximum est situé à 570 nm ($17\,500 \text{ cm}^{-1}$) et possède une valeur de ϵ de près de $3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Les valeurs des coefficients d'absorptivité molaire, ϵ ,

confirment l'attribution à des transitions $d-d$ pour ces deux bandes. Une troisième bande très intense débute à environ 350 nm ($28\,600\text{ cm}^{-1}$).

Le spectre d'absorption du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ nous offre également une bonne résolution. Après l'obtention d'un spectre de luminescence sans résolution particulière nous avons obtenu un spectre d'absorption assez complexe où se recourent, à la fois, les bandes de transitions $d-d$ provenant de deux états et des bandes d'absorption impliquant des transferts de charge des ligands oxo vers le métal, c'est-à-dire l'osmium(VI).

Pour obtenir la bande d'absorption correspondant à la bande de luminescence il a fallu utiliser un cristal orange de dimensions approximatives de 1 mm^2 par $0,5\text{ mm}$ d'épaisseur. Cette bande, présentée à la Figure 5.6*b*, est attribuée à la transition $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{E}_g$. Il est possible de définir une progression vibrationnelle de l'ordre de 726 cm^{-1} . Contrairement au spectre obtenu pour l'analogue du rhénium(V), aucune progression n'est observée en rapport avec la fréquence de vibration Os-N_{ligand} sur ce tronçon de spectre. De manière à évaluer le coefficient d'absorptivité molaire (ϵ) de cette bande d'absorption nous avons photographié le cristal sous microscope muni d'un objectif grossissant dix (10) fois. Nous avons pu ainsi évaluer la longueur et la largeur de l'échantillon. À partir de l'article⁸ d'où provient la structure cristallographique du $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$, nous avons évalué la concentration de l'échantillon. Une fois la concentration, le parcours optique et l'absorbance connus nous avons pu calculer un coefficient d'absorptivité molaire de l'ordre de $17\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour la bande associée à la transition $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{E}_g$.

La Figure 5.6*a* a été obtenue à partir d'un échantillon sous forme de couche très mince résultant de l'évaporation d'une solution aqueuse du composé sur une plaque de quartz. Sur ce spectre la première bande d'absorption est très faible. Par contre la seconde bande d'absorption s'étendant approximativement entre $24\,000\text{ cm}^{-1}$ et $30\,000\text{ cm}^{-1}$ présente une longue progression de l'ordre de 742 cm^{-1} . Cette progression est identifiée sur le spectre de la Figure 5.6*a* par les traits noirs. Superposée à la deuxième bande d'absorption, et s'étendant de $26\,650\text{ cm}^{-1}$ à $30\,600\text{ cm}^{-1}$, nous retrouvons la première bande d'absorption associée au transfert de charge entre le ligand oxo et le

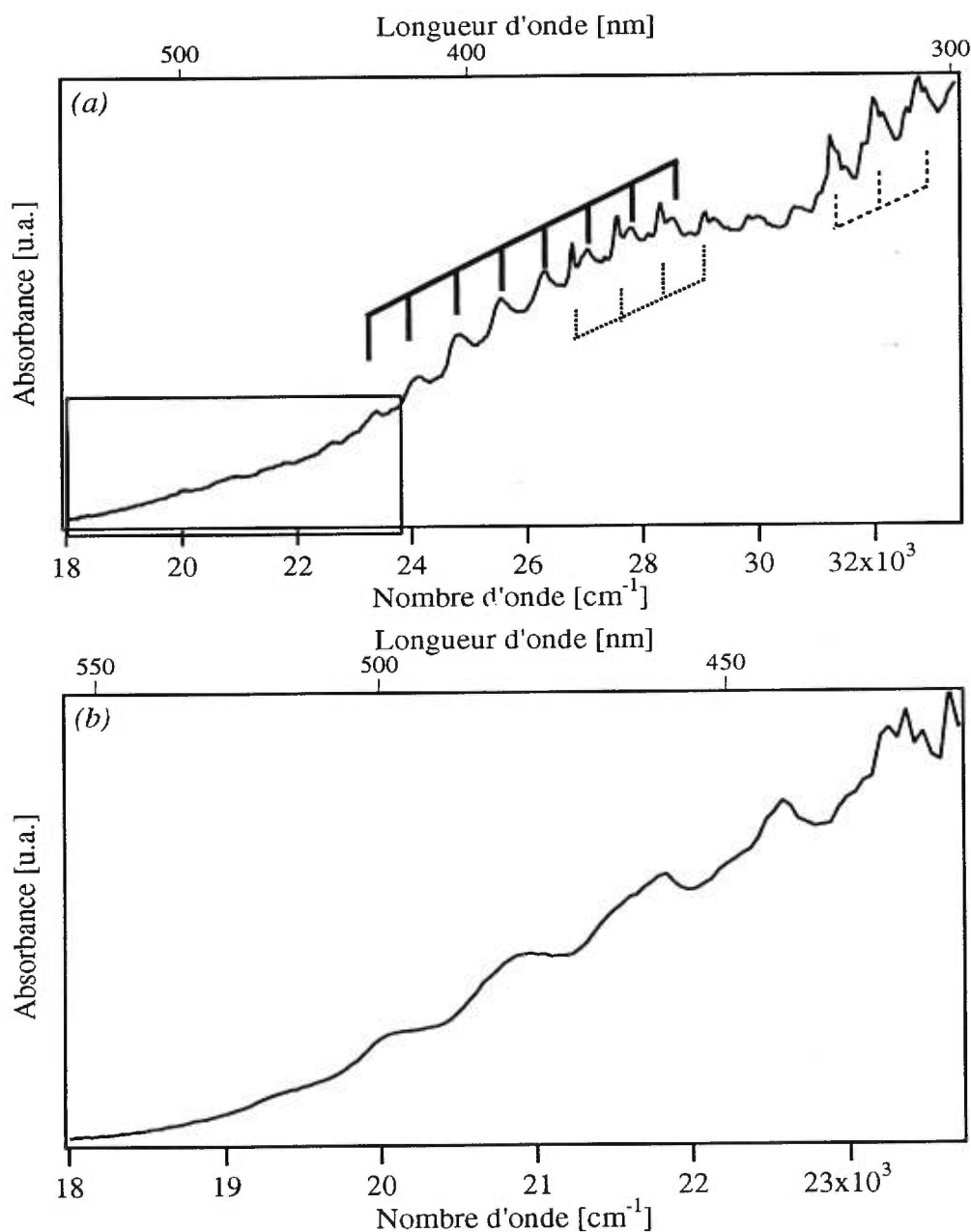


Figure 5.6: (a) Spectre d'absorption du complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ mesuré à 10 K. La zone encadrée indique la bande provenant de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$.
 (b) Détail de la bande d'absorption résultant de la transition électronique de plus basse énergie ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$.
 Les signaux reliés par les traits noirs sont attribués à la progression associée à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$. Les signaux reliés par les petits et les grands traits pointillés résultent de deux transferts de charge différents entre le ligand et le métal.

métal. Les bandes associées à ce transfert de charge sont reliées par les petits pointillés sur la figure. La progression formée par ces bandes est de l'ordre de 760 cm^{-1} , ce qui nous fait croire que le transfert de charge se produit entre les doublets d'électrons libres de l'oxygène, de symétrie e_u ,²³ et les orbitales e_g vides de l'osmium. Les derniers signaux observés sur le spectre présenté à la Figure 5.6a, entre $30\,900\text{ cm}^{-1}$ et $33\,000\text{ cm}^{-1}$, seraient également attribués à des transferts de charge intenses entre les ligands et le métal. Cette nouvelle progression est de l'ordre de 768 cm^{-1} , soit une fréquence de vibration similaire à la progression précédente, et serait également attribuée à des transferts de charge entre le ligand oxo et le métal.

De telles bandes de transfert de charge ont déjà été rapportées pour des complexes *trans*-dioxo de l'osmium(VI) sur lesquels étaient liés des ligands comme le cyanure (CN^-)¹¹, le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (tmc) un ligand macrocyclique tétradentate azoté^{13,14} et des ligands carboxylates comme l'oxalate et le malonate.¹⁶ Il est difficile de quantifier avec précision les énergies des maxima de ces bandes de transfert de charge, par contre dans tous les cas précités, incluant le $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, nous observons deux bandes de transfert de charge de l'oxygène vers l'osmium dont les maxima sont respectivement situés à une valeur voisine de $27\,500\text{ cm}^{-1}$ et $32\,000\text{ cm}^{-1}$. Sur le spectre du complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ le patron de la progression ressemble beaucoup à ceux qui ont été publiés pour les composés $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{OsO}_2(\text{tmc})]^{2+}$ et $[\text{OsO}_2(\text{oxalate})_2]^{2-}$. Sur les spectres d'absorption des quatre derniers composés nous observons un patron de progression simple, contrairement à celui du complexe $[\text{OsO}_2(\text{malonate})_2]^{2-}$, conséquence probable de l'abaissement de la symétrie de la molécule de D_{2h} vers C_i .²⁴

Une série de spectres d'absorption en fonction de la température ont également été mesurés pour ce complexe (le détail graphique n'est pas présenté). À nouveau nous observons très peu d'influence de l'augmentation de la température sur l'intensité du spectre. Cependant plus la température augmente moins la résolution est distincte. Pour ce qui est de la première bande d'absorption, on n'observe qu'un léger élargissement des bandes en fonction de l'augmentation de la température. À partir de 150 K les signaux attribués à la progression de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ sont légèrement plus larges, mais la résolution est toujours bonne. Les signaux attribués aux différents transferts de charge perdent, pour leur part, leur résolution fine pour laisser place à des

signaux légèrement plus larges. À 300 K, la progression de la transition $d-d$ permise par le spin ainsi que les deux progressions attribuées aux bandes de transfert de charge de l'oxygène vers l'osmium sont à peine discernables et deviennent très faibles en intensité. Il devient alors très difficile de faire une analyse quantitative des bandes présentes sur le spectre à cause des multiples recouvrements.

Des spectres d'absorption en solution aqueuse du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$ ont également été mesurés sur tout le domaine de travail ($15\,000\text{ cm}^{-1}$ à $35\,000\text{ cm}^{-1}$). Trois bandes correspondant aux transitions déjà mentionnées ont été mesurées. La première bande a son maximum à environ $22\,000\text{ cm}^{-1}$ et un coefficient d'absorptivité molaire de l'ordre de $15\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ est calculé. Ce coefficient est en accord avec celui calculé à partir du cristal pour la même bande d'absorption, ce qui nous indique que la bande présentée à la Figure 5.6*b* provient bien du composé et non d'une impureté quelconque. Pour la seconde bande d'absorption, située entre $25\,000\text{ cm}^{-1}$ et $30\,000\text{ cm}^{-1}$, un ϵ de $185\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ est évalué, alors que la troisième bande ayant son maximum à environ $32\,000\text{ cm}^{-1}$ possède un coefficient d'absorptivité molaire de $560\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Sur cette troisième bande on peut distinguer une progression de faible intensité estimée à près de 700 cm^{-1} . Naturellement le manque de résolution ne nous permet pas d'évaluer avec plus de précision la fréquence de cette progression. Le Tableau 5.2 résume les transitions de luminescence et d'absorption, ainsi que les fréquences de vibration qui sont associées à ces transitions. Une tendance similaire à celle observée au Tableau 5.1 pour le complexe analogue du rhénium est à nouveau obtenue.

Tableau 5.2: Fréquences de vibration observées sur les spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux du $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$.

Transitions	Domaine de la transition [cm^{-1}]	Progressions observées [cm^{-1}]
${}^3\text{E}_g \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$ (luminescence)	10 000 - 17 000	912 ^a
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$ (absorption)	18 000 - 24 000	726
${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ (absorption)	24 000 - 30 000	742
Transfert de charge (absorption)	26 650 - 30600	760
Transfert de charge (absorption)	30 900 - 33 000	768

^a Tirée du spectre Raman

5.2.2 Les composés *trans*-[ReO₂(tétraméthyléthylènediamine)₂]Cl et *trans*-[ReO₂(tétraéthyléthylènediamine)₂]B(C₆H₅)₄

Pour la suite de l'étude nous nous sommes donnés comme mandat de vérifier l'effet de la présence de substituants alkyles sur le ligand éthylènediamine. Pour ce faire les complexes [ReO₂(N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine)₂]Cl et [ReO₂(N,N,N',N'-tétraéthyléthylènediamine)₂]B(C₆H₅)₄ ont été préparés. Je rappelle que nous avons choisi d'utiliser des ligands tétraméthylés et tétraéthylés pour conserver la grande symétrie autour du rhénium(V). De plus, ce procédé nous permettait d'être certain de travailler avec un seul isomère.

Les spectres de luminescence de ces deux composés ont été mesurés en fonction de la température. Il nous fut cependant impossible de recueillir des échantillons suffisamment cristallins (cristaux ou couche mince sur une plaque de quartz) pour permettre la mesure des spectres d'absorption. À la Figure 5.7 sont présentés les spectres de luminescence de [ReO₂(Me₄en)₂]Cl (■) et [ReO₂(Et₄en)₂]BPh₄ (▲). Le spectre du composé [ReO₂(en)₂]Cl (●) a été ajouté à cette figure pour fin de comparaison énergétique. La première observation qu'il est possible de faire à partir de la prochaine figure est le grand domaine énergétique couvert par les spectres de ces trois composés. On retrouve d'abord le spectre du composé [ReO₂(en)₂]Cl entre 9 000 cm⁻¹ et 14 000 cm⁻¹, suivi du [ReO₂(Me₄en)₂]Cl entre 12 000 cm⁻¹ et 18 000 cm⁻¹. Le spectre de luminescence du complexe [ReO₂(Et₄en)₂]BPh₄ couvre, pour sa part, un domaine considérable s'étendant de 12 000 cm⁻¹ à 20 000 cm⁻¹. Il est de noter que la bande de luminescence de ce complexe n'a pu être mesurée dans sa totalité compte tenu de limitations instrumentales.

Comme on peut le remarquer, les énergies associées aux bandes de luminescence varient beaucoup en passant du ligand éthylènediamine (H₂NCH₂CH₂NH₂) au N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine ((H₃C)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂) et finalement au ligand N,N,N',N'-tétraéthyléthylènediamine ((H₅C₂)₂NCH₂CH₂(C₂H₅)₂). Une explication simple à cette observation viendrait du fait que plus le ligand est substitué plus il est difficile pour lui de se lier au métal, créant ainsi moins de répulsions entre les électrons des orbitales *d* du métal. Il a été montré, pour les composés de géométrie tétragonale Ni(en)₂(NCS)₂ et Ni(Me₄en)₂(NCS)₂ que la substitution du ligand azoté de

l'éthylènediamine vers le tétraméthyléthylènediamine entraînait la diminution des répulsions interélectroniques.²⁵⁻²⁷ Nous nous attendons, dans le cadre du travail présenté ici, à ce qu'une diminution similaire soit observée dans les répulsions interélectroniques pour la série de complexes du rhénium avec les ligands éthylènediamines substitués. De plus, deux études menées sur des composés de métaux de transition ont montré que la substitution des hydrogènes, sur un ligand azoté et lié au métal, par des groupements éthyle et *t*-butyle entraînait une élongation des longueurs de liaison métal-azote substitué.^{26,28} Nous croyons, malgré le manque de données structurales sur les composés $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]^+$, que les longueurs de liaison $\text{Re-N}_{\text{ligand}}$ devrait augmenter en passant de l'éthylènediamine au tétraméthyléthylènediamine, puis au tétraéthyléthylènediamine.

Le spectre de luminescence du composé $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$ présente un patron de résolution similaire à ceux obtenus pour les différents autres complexes étudiés jusqu'ici. On y retrouve une progression principale de haute fréquence présente en cinq membres bien distincts et distancés les uns des autres par une fréquence moyenne de 895 cm^{-1} , ce qui se compare bien aux autres fréquences obtenues précédemment. Comme dans tous les autres cas étudiés, la grandeur de cette progression est attribuée à la fréquence de vibration symétrique de l'unité $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$. Sur le spectre du $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$ (■) présenté à la Figure 5.7, la progression secondaire devrait être présente sous forme d'épaulement léger sur chacun des membres de la progression principale. Il est cependant assez difficile de définir avec certitude les épaulements dûs à la progression secondaire, compte tenu que le bruit de fond sur ce spectre est relativement important. Nous pouvons cependant dire que les différents membres de la progression principale sont asymétriques. Sur chacun des membres de la progression principale la pente de la courbe est beaucoup plus faible du côté des basses fréquences que du côté des hautes fréquences, ce qui nous laisse supposer la présence de l'épaulement; cependant les détails sont difficiles à déterminer. L'analyse théorique des spectres de ce composé sera présentée à la section suivante. Il a été remarqué, au moment de faire les calculs théoriques pour le spectre de luminescence, qu'il devenait très évident que l'épaulement était présent sur chacun des membres principaux.

Le spectre de luminescence du complexe du rhénium avec le ligand tétraéthyléthylènediamine possède un maximum à environ $17\,500 \text{ cm}^{-1}$ et ne présente pas de

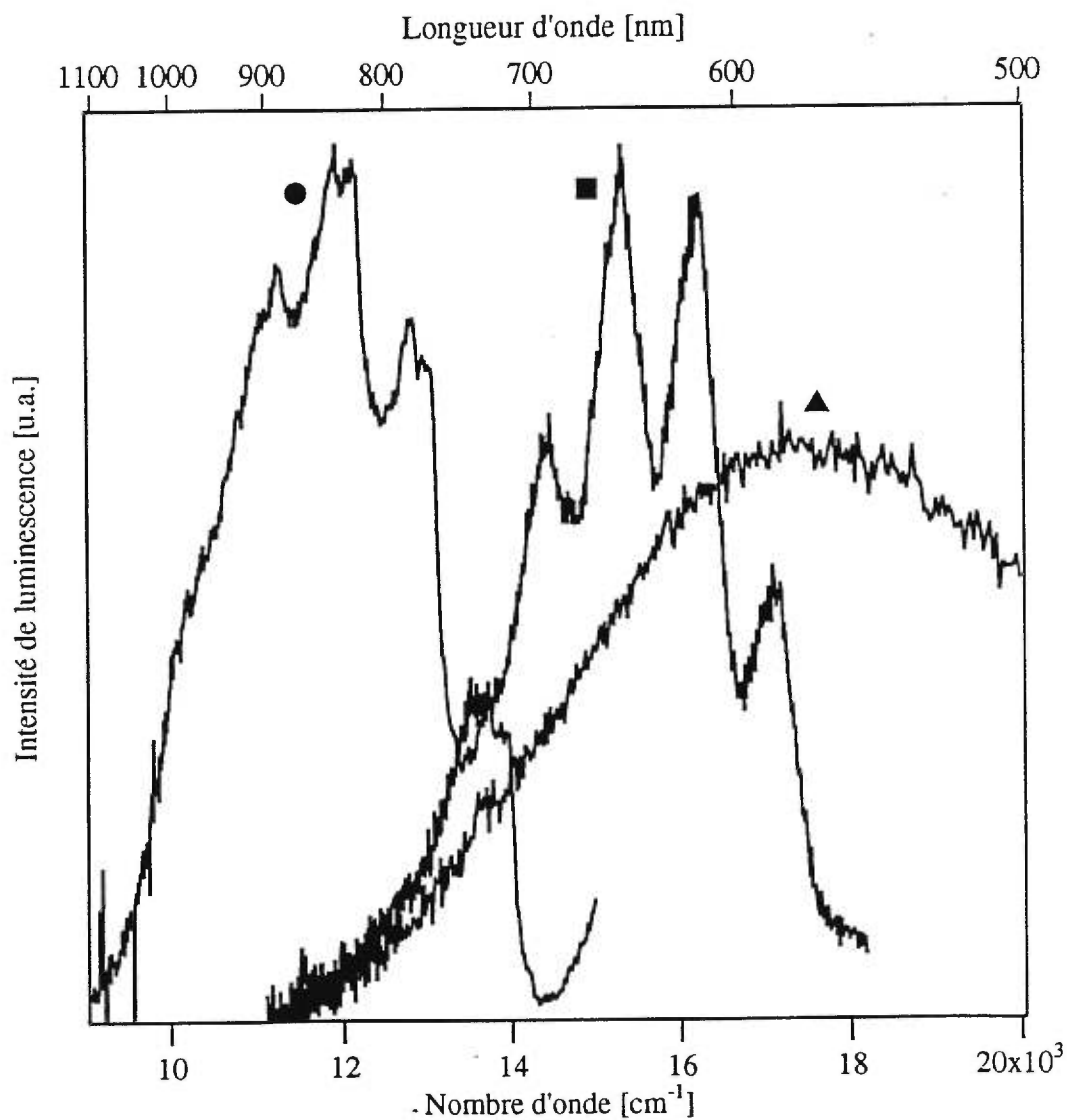


Figure 5.7: Spectres de luminescence des trois composés du rhénium avec des ligands éthylènediamines. On y retrouve le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (●) mesuré à 10 K, le $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ (■) mesuré à 10 K et le $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (▲) mesuré à 15 K.

résolution particulière. Il semble cependant que le spectre mesuré provienne bien de l'échantillon, puisque l'intensité de la bande de luminescence varie en fonction de la température. Ce composé, au départ, était un sel chloré qui existait sous forme d'huile brune foncée. Nous avons tenté une substitution du contre-ion pour un groupement tétraphénylborate ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$). Au moment de la substitution un résidu blanc, probablement du perrhénate (ReO_4^-), a été filtré et un composé ambre a été récupéré par évaporation du solvant. C'est ce dernier composé qui a servi à mesurer le spectre de luminescence. En étudiant le spectre infrarouge de ce composé nous avons observé une bande assez intense et large à 912 cm^{-1} . Cette bande nous indiquerait⁹ la présence de perrhénate dans le complexe, ce qui pourrait être responsable de la qualité du spectre de luminescence présenté. Une bande infrarouge associée au groupement perrhénate a également été observée pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{iprIm})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(2\text{-Et-5-MeIm})_4]^+$, pour lesquels des huiles ont été récupérées lors de la synthèse, nous obligeant à manipuler davantage le produit. Pour ces deux mêmes produits des spectres de luminescence sans résolution ont également été mesurés.

La Figure 5.8 présente la variation de l'intensité de luminescence pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ (*a*) et $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]\text{BPh}_4$ (*b*) en fonction de la température. On observe pour le composé du tétraméthyléthylènediamine que l'intensité de la bande de luminescence augmente de façon importante entre 10 K et 175 K, pour ensuite chuter radicalement à une valeur presque nulle entre 175 K et 298 K. Malgré le fait que la résolution ne soit pas très bonne sur le spectre mesuré à 10 K, il a tout de même été remarqué que le léger épaulement présent sur chacun des membres de la progression principale s'atténuait sur les spectres mesurés à des températures plus élevées. À 225 K seule l'enveloppe extérieure du spectre est toujours visible. La Figure 5.8c illustre la courbe de décroissance de l'intensité de luminescence en fonction de la température pour ce composé. Il est à noter qu'à 10 K et à 225 K les deux bandes de luminescence ont approximativement la même intensité globale. Pour bien démontrer le rapport existant entre les intensités des spectres mesurés à basse et à hautes températures, la bande de luminescence mesurée à 298 K a été ajoutée à la Figure 5.8a, en trait plein au bas de la figure. Cette courbe de décroissance se compare bien à celles obtenues pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$. Pour tenter d'expliquer le comportement similaire retrouvé pour ces différentes courbes de décroissance d'intensité de luminescence, puisque l'absorption et la luminescence sont

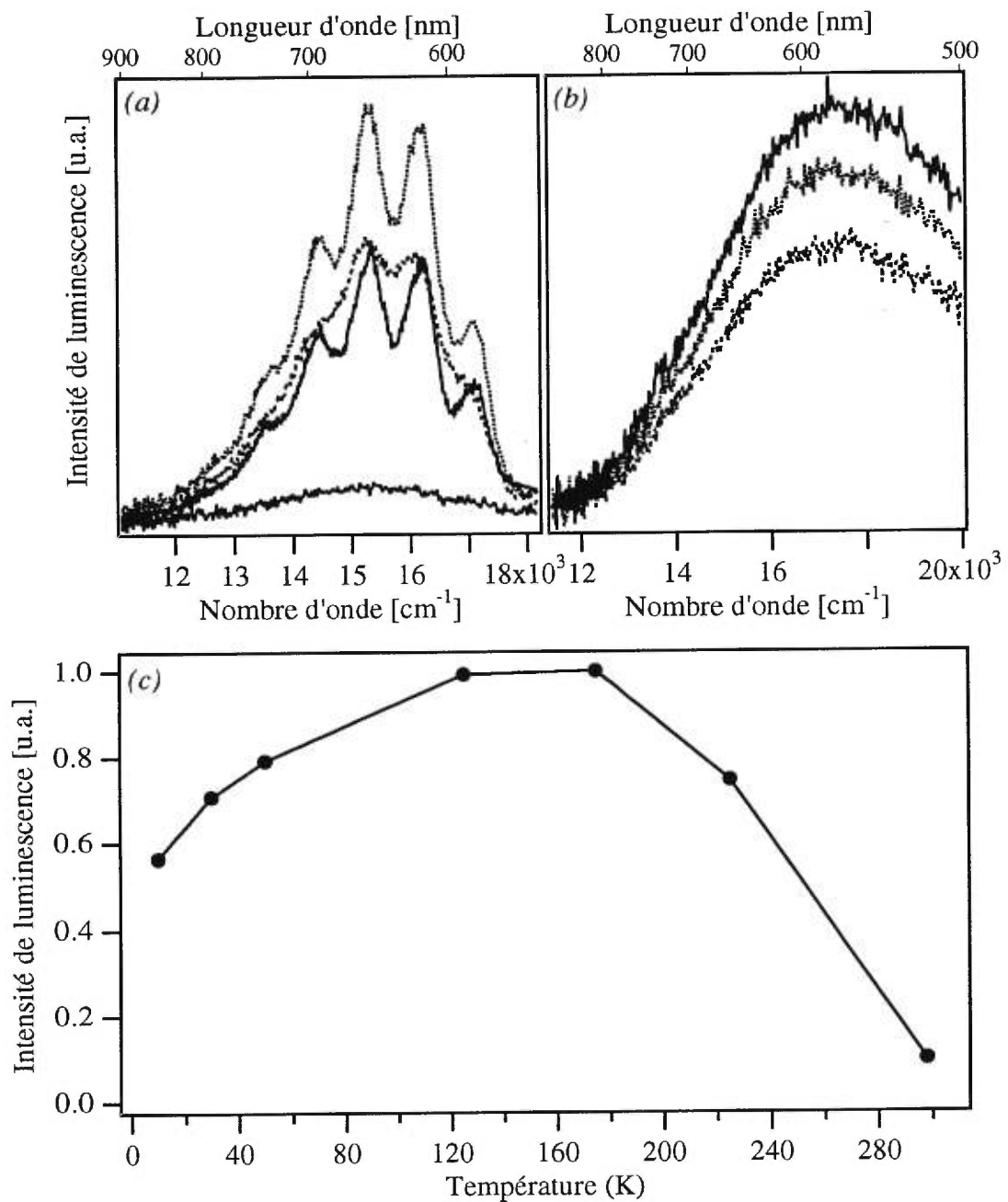


Figure 5.8: Spectres de luminescence à température variable pour les complexes
 (a) $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ à 10 K (trait plein), 125 K (petit pointillé), 225 K (grand pointillé) et à 298 K (trait plein, bas de la figure).
 (b) $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]\text{BPh}_4$ à 15 K (trait plein), 60 K (petit pointillé) et 120 K (grand pointillé).
 (c) Courbe de décroissance de l'intensité de luminescence pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ en fonction de la température.

des spectroscopies complémentaires, nous pouvons regarder du côté de l'intensité des bandes d'absorbance en fonction de la température. Une telle courbe a été préparée pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ (Figure 5.5c), et nous croyons que le complexe $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$ devrait posséder une courbe de variation des intensités d'absorption similaire en fonction de la température. Sur cette Figure 5.5c, nous remarquons que l'intensité d'absorbance est assez stable à des températures variant entre 15 K et 50 K, pour ensuite augmenter graduellement jusqu'à 298 K. Lorsque nous mesurons les spectres de luminescence, nous mesurons une intensité de lumière émise par le composé suite à l'absorption de lumière. Si l'intensité de l'absorbance augmente en fonction de la température, il est normal de s'attendre à une augmentation de l'intensité de luminescence, à moins de n'être en présence de composés dont la relaxation se fait par des processus non radiatifs. Cette augmentation est bel et bien observée sur les courbes de décroissance de l'intensité de luminescence (Figures 5.4c et 5.5c), suivie d'une diminution de l'intensité de luminescence pour les températures où des processus de relaxation non radiative deviennent plus importants.

Le comportement de la luminescence envers la température est différent pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]^+$. Dans ce cas-ci on retrouve une variation de l'intensité de la bande de luminescence allant dans la même direction que la variation de la température, tel que présenté à la Figure 5.8b. La courbe de décroissance de l'intensité de luminescence pour ce composé n'a pas été tracée, compte tenu que nous n'avons pas en notre possession la totalité du spectre de luminescence.

5.2.3 Durées de vie de luminescence pour les composés *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}$, *trans*- $[\text{OsO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}_2$ et *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{tétraméthyléthylènediamine})_2]\text{Cl}$

Les durées de vie de luminescence des composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ ont été mesurées en fonction de la température. Les résultats recueillis entre 10 K et 298 K sont présentés à la Figure 5.9. Les deux composés du rhénium(V) (Figures 5.9a et 5.9c) possèdent des durées de vie de l'ordre de la microseconde (μs), alors que la durée de vie de luminescence du composé de l'osmium(VI) est plutôt de l'ordre de la nanoseconde (ns). Les durées de vie présen-

tées ont été évaluées à partir de l'accord entre la courbe de décroissance de la luminescence de l'échantillon et une courbe exponentielle ajustée par le logiciel Igor.²⁹

Nous retrouvons pour les deux composés de l'éthylènediamine des durées de vie de luminescence de 1,55 μs à 20 K pour le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, de 863 ns à 10 K pour le $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Lors du traitement des données expérimentales obtenues pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ il a fallu utiliser un modèle faisant intervenir une double exponentielle pour réussir à obtenir un accord parfait entre l'expérience et le calcul. Le fait d'utiliser une double exponentielle nous indique que deux durées de vie différentes ont été mesurées au même moment. Les deux courbes de décroissance des durées de vie recueillies pour ce complexe apparaissent à la Figure 5.9c. La première courbe, identifiée par les carrés noirs (■), indique une durée de vie de luminescence de 62 μs à 25 K et est associée au composé $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$. Une seconde courbe, identifiée par les carrés blancs (□), est également présente à la Figure 5.9c et est attribuée à la durée de vie de luminescence d'une seconde espèce présente dans l'échantillon. Cette durée de vie varie entre 7,6 et 10 μs et augmente légèrement en fonction de la température. Nous croyons que cette deuxième courbe est attribuable à une espèce chimique secondaire présente dans le complexe, probablement un complexe $[\text{ReO}_2\text{L}_2]^+$ perturbé difficilement éliminable par purification du produit. Le fait que cette courbe soit de pente positive nous indique que l'impureté devient de plus en plus active à température élevée. D'après les valeurs tirées des ajustements des courbes de décroissance par une double exponentielle nous pouvons conclure que les durées de vie de luminescence identifiées par un carré noir (■) proviennent de la majorité des molécules (83 à 89%), donc du complexe $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$. Les molécules *trans*- $[\text{ReO}_2\text{L}_2]^+$ perturbées contribueraient, pour leur part, en des proportions d'environ 15% aux durées de vie mesurées.

Aucune comparaison de ces résultats expérimentaux ne peut être faite, puisque les résultats de luminescence et de durées de vie sont tout à fait nouveaux pour ces trois complexes. Toutefois, il est possible de comparer sommairement les durées de vie du complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ avec d'autres complexes *trans*-dioxo de l'osmium(VI) retrouvés dans la littérature.^{12,14} Des durées de vie de l'ordre de 1 μs sont rapportées pour cinq de ces complexes au sein desquels on retrouve des ligands macrocycliques

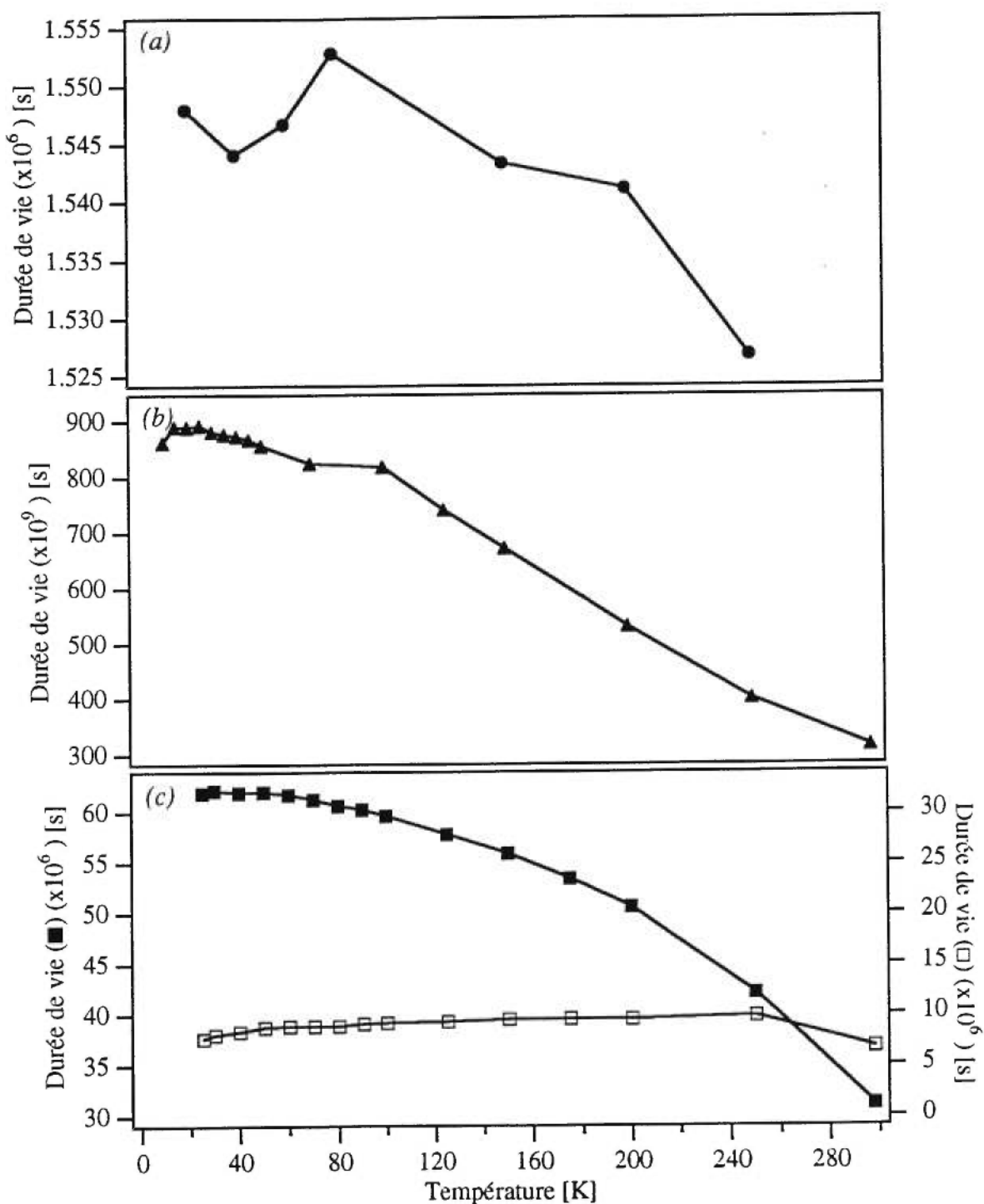


Figure 5.9: Durée de vie de luminescence des composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (a), $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ (b) et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ (c).

tétradentates azotés.

5.3 Analyse théorique des spectres expérimentaux

5.3.1 Spectres de luminescence des composés *trans*-[ReO₂(éthylènediamine)₂]Cl, *trans*-[OsO₂(éthylènediamine)₂]Cl₂ et *trans*-[ReO₂(tétraméthyléthylènediamine)₂]Cl

Pour compléter l'analyse des résultats expérimentaux et pouvoir caractériser l'état fondamental des trois complexes mentionnés dans le titre de cette section, il est nécessaire de s'attarder un peu sur l'analyse théorique des spectres mesurés. Parmi les composés dont il a été question dans ce chapitre, deux des complexes du rhénium(V) démontrent la présence de progressions vibroniques importantes tout au long du domaine spectral impliqué, c'est-à-dire le [ReO₂(en)₂]Cl et le [ReO₂(Me₄en)₂]Cl. Les composés [ReO₂(Et₄en)₂] B(C₆H₅)₄ et [OsO₂(en)₂]Cl₂ ne présentaient, pour leur part, qu'une large bande de luminescence sans résolution particulière. Au même titre que pour les complexes des ligands monodentates mentionnés au chapitre précédent, il devenait important de tenter de recueillir le plus d'information possible à partir des calculs théoriques. La présente section résume les résultats obtenus à partir de ces calculs, ces derniers étant présentés à la Figure 5.10 pour les composés [ReO₂(en)₂]Cl et [ReO₂(Me₄en)₂]Cl.

Les systèmes théoriques utilisés pour ces complexes sont les mêmes que ceux détaillés pour les composés de l'imidazole dont il a été question au chapitre précédent. Les équations théoriques définies au Chapitre 4 sont également valides pour les molécules qui nous intéressent présentement, compte tenu du noyau [ReO₂N₄]⁺ toujours présent dans ces complexes. La présence de la double progression est très évidente sur les spectres de luminescence du complexe [ReO₂(en)₂]Cl présentés aux Figures 5.2, 5.4a et 5.10a. L'analyse théorique des spectres a donc débuté par un calcul où toutes les surfaces d'énergie potentielle impliquées étaient harmoniques. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel MAGRITTE qui nous permet de combiner les spectres calculés pour deux fréquences de vibration différentes dans les deux états impliqués. Le résultat de ce calcul est présenté à la Figure 5.10a. En comparant les deux spectres, nous retrouvons un comportement similaire à celui observé pour deux des composés des ligands imidazoles substitués. Sur le spectre calculé par un système utilisant des surfaces d'énergie potentielle harmoniques tous les membres des progres-

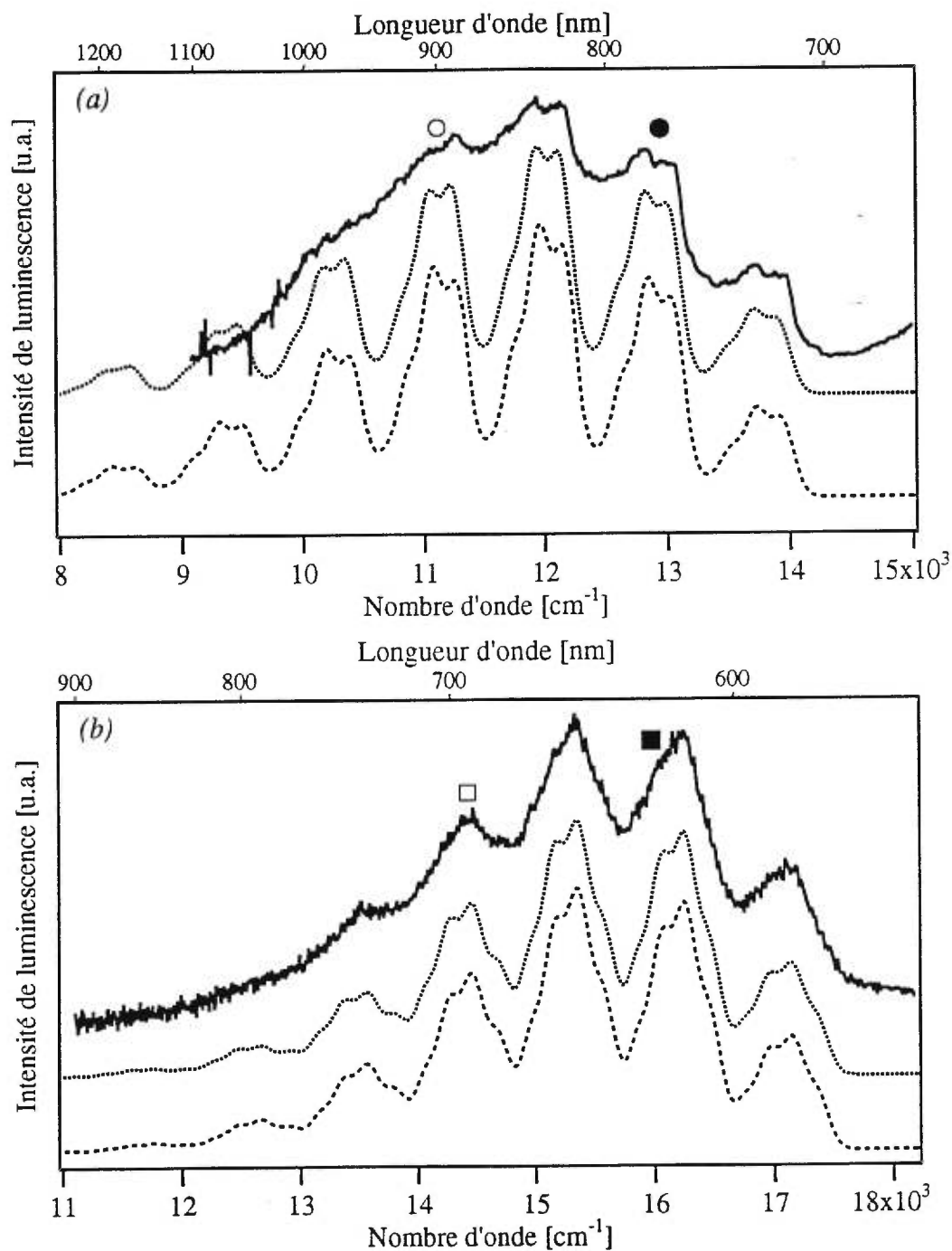


Figure 5.10: Comparaison des spectres de luminescence expérimentaux (trait plein) et calculés avec un système harmonique (grand pointillé) et couplé (petit pointillé) pour le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (a) et le $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{-en})_2]\text{Cl}$ (b).

sions principale et secondaire ont la même distribution des intensités. Cependant sur le spectre expérimental la distribution de l'intensité des signaux est inversée à partir du quatrième membre de la progression (O). Pour bien simuler le spectre expérimental il a, à nouveau, fallu avoir recours à un logiciel de calcul capable d'effectuer un couplage entre les coordonnées normales Re=O et Re-N_{ligand}. Il peut être important de rappeler que le couplage entraîne la formation de surface d'énergie potentielle non-harmoniques. Pour effectuer le calcul utilisant les surfaces couplées, nous nous servons de l'énergie de l'origine électronique (E_0), des fréquences de vibrations Re=O et Re-N_{ligand}, ainsi que des distorsions au sein des liaisons Re=O et Re-N_{ligand} évaluées par le calcul harmonique. Le résultat du deuxième calcul est également présenté à la Figure 5.10a en traits pointillés, au centre de la figure. Il est possible d'observer au sein de la progression de ce nouveau spectre que la distribution des intensités est non identique entre les deux signaux identifiés par les cercles noir et blanc. Cette variation au sein de la distribution des intensités est causée par le couplage imposé au système, si faible soit-il. Sans ce couplage l'accord entre le spectre expérimental et le spectre calculé est beaucoup moins juste.

Pour effectuer ces calculs il a été nécessaire de fournir aux logiciels certaines valeurs numériques, entre autres l'énergie de l'origine électronique ($14\ 100\text{ cm}^{-1}$), les masses des ligands (16 g/mole pour l'oxygène et 30 g/mole pour une demi-molécule d'éthylènediamine) et la largeur des bandes (Γ), dans ce cas-ci de l'ordre de 65 cm^{-1} . Les seuls paramètres qui demeuraient ajustables lors des calculs étaient les fréquences de vibrations Re=O et Re-N_{ligand}, lesquelles ont été optimisées à des valeurs respectives de 880 cm^{-1} et 210 cm^{-1} , les distorsions au niveau des longueurs de liaison Re=O et Re-N_{ligand} et la grandeur du couplage (cm^{-1}). Les distorsions, ΔQ (sans dimension), sont évaluées à 0,1260 pour les groupements Re=O et à -0,111 pour les quatre groupements Re-N_{ligand} dans le calcul final effectué avec des surfaces d'énergie potentielle non-harmoniques. À l'aide des équations 3.7 à 3.10, une distorsion de 0,09 Å est définie pour chacune des liaisons Re=O et une distorsion de l'ordre de -0,06 Å est définie pour chacune des liaisons Re-N_{ligand}. Pour parvenir à simuler parfaitement le spectre expérimental, un couplage de 6 cm^{-1} a été nécessaire. Cette valeur de couplage est très faible en comparaison aux fréquences de vibration qui sont impliquées dans les progressions vibroniques observées sur le spectre expérimental. Cependant il a été prouvé que l'absence de ce couplage ne permettait pas d'effectuer un calcul théorique

dont le résultat reproduisait parfaitement les données expérimentales. Ce nouveau résultat est qualitativement identique aux résultats précédemment obtenus et présentés pour les complexes avec des ligands imidazoles.

Les schémas des surfaces d'énergie potentielle sous forme de contours en deux dimensions n'ont pas été incorporés à cette section du travail, puisqu'il est possible de se référer à celles obtenues pour le composé $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]\text{I}$ (Figures 4.8 et 4.9). Le fait que le couplage nécessaire pour le composé de l'éthylènediamine soit d'environ la moitié de celui trouvé pour le composé du 1-méthylimidazole nous permet d'évaluer l'allure de la surface d'énergie potentielle résultant du couplage. Cette nouvelle surface devrait qualitativement ressembler un peu plus à une surface d'énergie potentielle harmonique qu'à celle présentée à la Figure 4.9.

La Figure 5.10*b* présente également les résultats obtenus pour les calculs effectués pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$. Comme il a déjà été mentionné, le spectre de luminescence expérimental de ce dernier composé ne présente pas, à prime abord, de résolution vibronique nous permettant de prévoir un couplage entre les modes vibrationnels impliqués. Suite à la comparaison du spectre résultant d'un calcul avec le logiciel MAGRITTE, où seule la fréquence de vibration $\text{Re}=\text{O}$ était utilisée (résultat non présenté à la Figure 5.10*b*), la présence d'un épaulement d'intensité très faible devenait évident. Cet épaulement a été interprété comme une progression secondaire associée à la fréquence de vibration $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$, au même titre que ce qui a été observé sur les spectres de luminescence des autres composés dont il a été question au cours des deux derniers chapitres.

Les résultats de calcul des spectres impliquant les fréquences de vibration de $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ sont présentés à la Figure 5.10*b*. Le spectre calculé à l'aide d'un système impliquant deux surfaces d'énergie potentielle harmoniques se trouve au bas de la Figure 5.10*b*, alors que le résultat du calcul effectué en tenant compte d'un couplage éventuel entre les coordonnées normales est situé au centre de la figure en trait pointillé fin. Dans ce dernier cas, la présence d'un couplage entre les modes normaux $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ est beaucoup moins perceptible que dans les cas précédemment cités. L'inversion dans la distribution de l'intensité n'est que très faiblement observée sur le spectre de luminescence du composé $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$, ce qui pourrait nous laisser

croire en l'absence de couplage. Cependant si l'on superpose le spectre obtenu expérimentalement aux spectres calculés, il est remarqué que le spectre calculé à l'aide de surfaces d'énergie potentielle non harmoniques (couplées) donne un meilleur accord; notamment au niveau des troisième et quatrième membres de la progression principale.

Pour bien montrer la différence qui existe entre les deux spectres calculés, la Figure 5.11 a été préparée. Sur cette figure sont réunis les spectres calculés par le système harmonique (bas de la figure) et par le système couplé (haut de la figure). Pour les membres 2, 3 et 4 de la progression (le premier membre étant situé du côté des hautes énergies) principale une tangente entre les sommets des épaulements d'un même membre a été tracée. Il est possible d'observer que pour le spectre calculé par des surfaces d'énergie potentielle harmoniques toutes les pentes des tangentes sont, à toute fin pratique, identiques. Toutefois, la pente des tangentes aux signaux obtenus par un calcul incluant un couplage entre les coordonnées normales $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ varie légèrement en passant du deuxième au quatrième membre de la progression. Plus on se déplace vers les basses énergies plus la grandeur de la pente de la tangente diminue, conséquence du couplage.

De ces calculs l'origine électronique (E_0) de ce composé est déterminée à $17\,345\text{ cm}^{-1}$ et les fréquences vibrationnelles $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ sont évaluées à 890 cm^{-1} et 200 cm^{-1} respectivement. Les masses des ligands sont de 16 g/mole (oxygène) et de 58 g/mole ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CH}_2-$, demi-molécule de tétraméthyléthylènediamine). Une largeur de bande de 65 cm^{-1} (Γ) a été nécessaire pour recréer les largeurs des bandes du spectre expérimental. Des distorsions ΔQ (sans unités) de l'ordre de $0,1075$ et $-0,07$ ont été évaluées par ajustement le long de chacune des liaisons $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ respectivement. De ces dernières valeurs, des variations dans les longueurs de liaison de $0,07\text{ \AA}$ pour chacune des liaisons $\text{Re}=\text{O}$ et de $-0,05\text{ \AA}$ sur chacune des liaisons $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ ont été déterminées en utilisant les équations 3.7 à 3.10. Finalement un couplage de $3 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ serait nécessaire pour simuler le spectre expérimental du $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$.

Le spectre de luminescence du composé $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ présenté à la Figure 5.3 nous offre une bande large sans résolution particulière. Le fait que la bande de luminescence ne soit pas résolue coupe l'accès à certaines données expérimentales qui

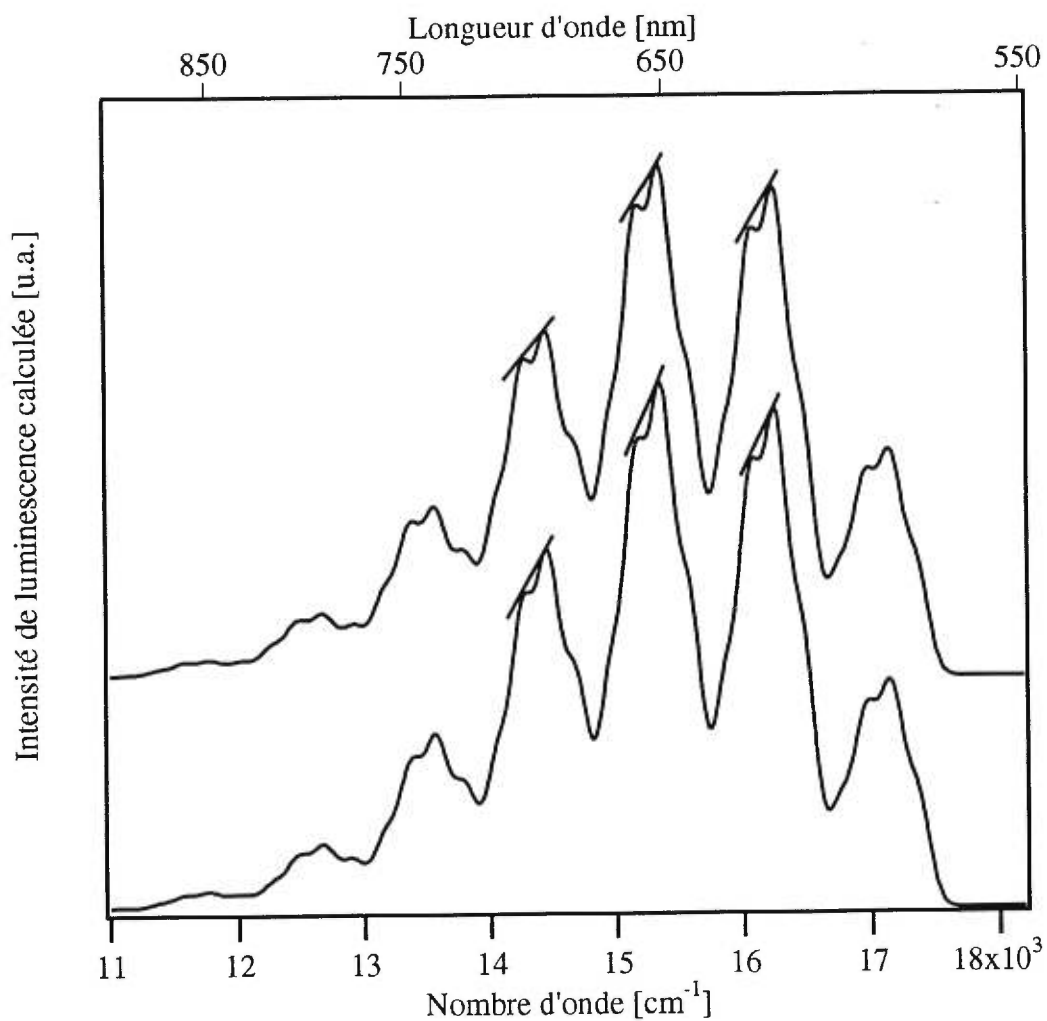


Figure 5.11: Comparaison graphique des spectres de luminescence calculés par des surfaces d'énergie potentielle harmoniques (bas de la figure) et par des surfaces d'énergie potentielle où l'on retrouve un couplage entre les coordonnées normales $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ (haut de la figure) pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$.

nous auraient permis de caractériser l'état fondamental de cet unique complexe de l'osmium(VI) faisant partie de cette étude. Ce manque d'information de premier ordre ne nous a pas empêché de tenter de calculer le spectre théorique de la bande expérimentalement mesurée. Pour ce faire, seules les valeurs numériques de l'origine électronique et de la fréquence de vibration Os=O ont été nécessaires, celles-ci étant évaluées respectivement à $16\,360\text{ cm}^{-1}$ d'après le spectre de luminescence expérimental et à 912 cm^{-1} d'après le spectre Raman. À partir de ces paramètres nous aurions dû obtenir un spectre calculé composé d'une progression similaire à celles déjà présentées aux figures précédentes. Pour réussir à simuler une bande aussi uniforme et sans résolution que celle présentée sur le spectre expérimental, un Γ de 375 cm^{-1} a été nécessaire, causant ainsi l'élargissement des différents membres de la progression. La distorsion $\Delta Q_{Re=O}$ (sans unités) évaluée pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ a été utilisée comme distorsion au sein du composé de l'osmium(VI), ce qui nous a permis, en utilisant l'équation 3.7 et suivantes, d'avoir une idée de la distorsion le long de chacune des liaisons Os=O dans le premier état excité. La comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé selon des paramètres définis ci-haut n'est pas présentée dans ce travail pour éviter de surcharger la figure précédente, cependant un très bon accord est obtenu entre les deux spectres.

Finalement aucun calcul théorique n'a été effectué pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{tétraéthyléthylènediamine})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, puisque la courbe de luminescence obtenue expérimentalement est incomplète. Il nous est alors impossible de définir l'origine électronique pour ce complexe, ce qui limite beaucoup les démarches dans le but de caractériser l'état fondamental de la molécule.

5.3.2 Spectre d'absorption du composé trans- $[\text{ReO}_2(\text{éthylènediamine})_2]\text{Cl}$

Par divers exemples, il a été montré qu'il est possible de calculer un spectre de luminescence théorique en utilisant les paramètres expérimentaux. Il est également possible de simuler de façon théorique le spectre d'absorption d'un composé. Deux des composés étudiés dans ce chapitre possèdent des spectres d'absorption détaillés, le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et le $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Dans cette section seront présentés les résultats

préliminaires des calculs effectués pour le composé du rhénium(V). Cependant, il nous a été impossible, avec les logiciels déjà existants, de reproduire théoriquement le spectre d'absorption du composé de l'osmium(VI), compte tenu de la proximité des différents états impliqués dans les bandes de transition $d-d$ et les bandes de transferts de charge $\text{oxo} \rightarrow \text{osmium(VI)}$.

Le spectre d'absorption du composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ fait état, comme il a déjà été mentionné, de deux bandes d'absorption importantes. La première, située entre $20\,000\text{ cm}^{-1}$ et $26\,000\text{ cm}^{-1}$, est associée à une transition $d-d$ permise par le spin (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$). La seconde bande importante est également attribuée à une transition $d-d$, interdite cette fois par le spin (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$), dont le maximum se situe à environ $18\,000\text{ cm}^{-1}$. Nous avons donc à simuler un spectre expérimental au sein duquel nous retrouvons un cas de couplage spin-orbite, lequel résulte en l'emprunt d'intensité par la bande triplet à la bande singulet. Pour ce faire, le logiciel MIRO a été utilisé puisqu'il permet le couplage entre les états électroniques impliqués dans les transitions.

L'analyse du spectre d'absorption expérimental a débuté par la simulation de la bande singulet-singulet, en utilisant les fréquences de vibrations moyennes $\text{Re}=\text{O}$ (785 cm^{-1}) et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ (220 cm^{-1}) et l'énergie de l'origine électronique (E_0 , $14\,100\text{ cm}^{-1}$), valeurs tirées des spectres expérimentaux. Une largeur de bande Γ de 65 cm^{-1} a été retenue pour reproduire les signaux observés sur le spectre expérimental. Le résultat de ce calcul est présenté à la Figure 5.12, où l'on retrouve le spectre expérimental mesuré à 15 K en trait plein dans le bas de la figure et le spectre calculé en trait pointillé long dans le haut de la figure. On remarque que l'accord entre les signaux simulés et expérimentaux est excellent.

La deuxième étape du calcul a été d'imposer un couplage entre les états électroniques 1E_g et 3E_g de manière à reproduire la bande d'absorbance provenant de la transition singulet-triplet. Pour ce faire, il a fallu ajouter au fichier de programmation existant un couplage de l'ordre de $3\,000\text{ cm}^{-1}$. Le spectre résultant de ce couplage se trouve également à la Figure 5.12, en trait pointillé, au centre de la figure. En comparant les deux spectres se trouvant dans le bas de cette dernière figure, on remarque d'abord que les intensités relatives des bandes associées à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ sont très semblables. Par contre le spectre calculé sans couplage possède une

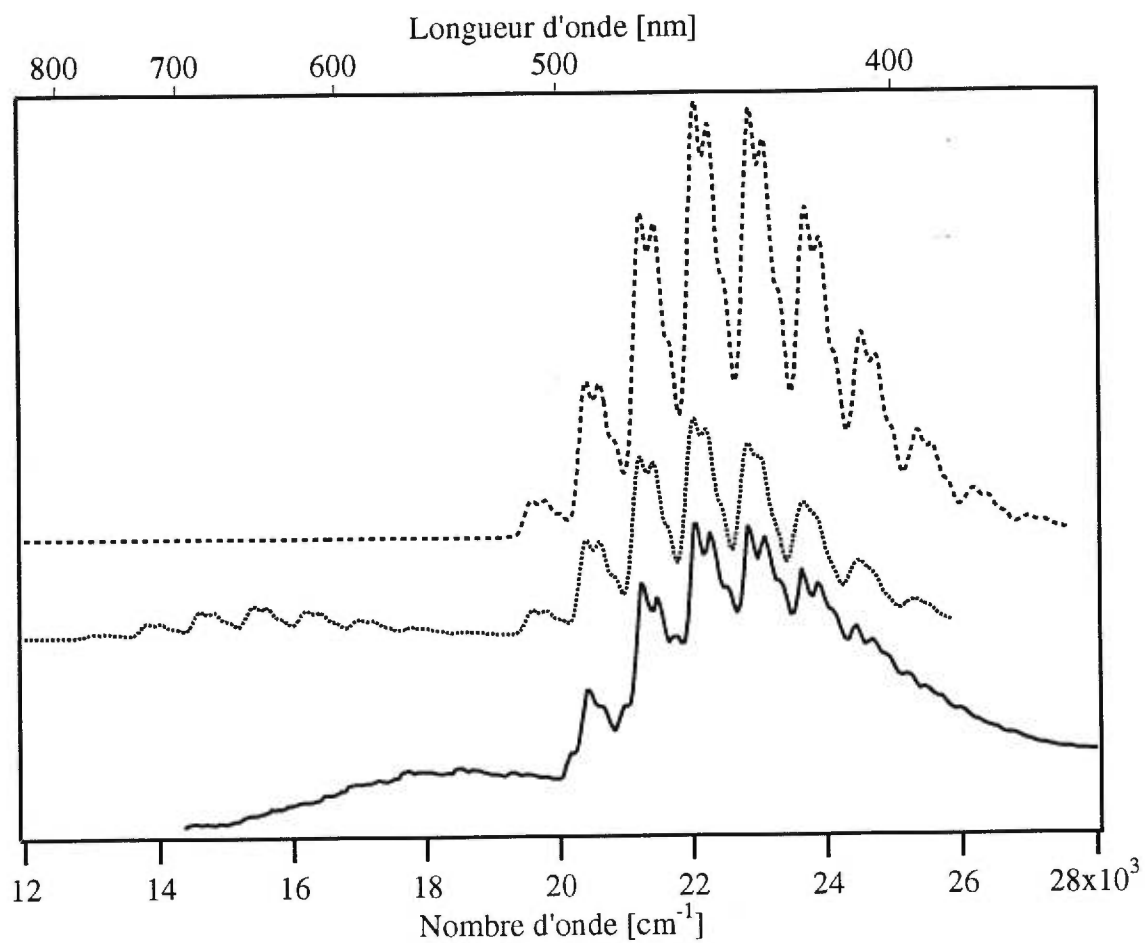


Figure 5.12: Comparaison des spectres d'absorption expérimental mesuré à 15 K (trait plein) et calculés: couplage = 0 cm^{-1} (grand pointillé) et couplage = 3000 cm^{-1} pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$.

intensité plus grande que celle observée sur le spectre calculé avec le couplage entre les deux premiers états excités. Ce résultat de calcul montre bien l'effet du couplage spin-orbite sur l'intensité des bandes d'absorption. On voit également apparaître une nouvelle bande d'absorption, associée à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$. Cette portion du spectre calculé ne reproduit pas l'expérience avec autant de justesse que dans le cas de la transition singulet-singulet traitée ci-haut. Cependant il faut garder en mémoire qu'il nous faudrait, pour réussir à simuler le spectre expérimental avec beaucoup d'exactitude, un modèle défini en deux dimensions qui permettrait à l'utilisateur d'effectuer un couplage entre les deux états impliqués. Les résultats présentés sont semi-quantitatifs, mais nous permettent d'obtenir de l'information supplémentaire sur le complexe étudié.

5.4 Discussion des résultats

Les spectres de luminescence de trois composés *trans*-dioxo du rhénium(V) et *trans*-dioxo de l'osmium(VI) mesurés à basse température ont été présentés dans ce chapitre. Dans tous les cas les bandes de luminescence observées étaient situées à la fin du domaine de visible et dans le proche infrarouge. Pour deux de ces échantillons, le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et le $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$, des progressions vibroniques ont été observées sur les spectres expérimentaux, alors que de larges bandes de luminescence sans résolution ont été obtenues pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ et $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Il est important de rappeler que pour les quatre complexes aucune bande de luminescence n'a été rapportée dans la littérature, impliquant qu'elles ont probablement été observées pour la première fois lors de ce travail. Cependant des essais avaient vainement été tentés pour les deux complexes de l'éthylènediamine.^{4,12} Les spectres d'absorption des analogues $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ ont aussi été mesurés en fonction de la température. Il nous a été possible, à l'aide de ces derniers spectres de caractériser partiellement les deux états électroniques excités de plus basse énergie.

Les tableaux qui suivent résument les données spectroscopiques expérimentales (Tableau 5.3) et les résultats des calculs (Tableau 5.4) effectués sur cette série de complexes *trans*-dioxo sur lesquels se trouvent des ligands bidentates azotés. Au Tableau 5.3 les valeurs d'énergie maximale de luminescence (E_{max}) ont été déterminées à partir de calculs théoriques pour lesquels des largeurs de bande (Γ) très grandes ont été utilisées. Les valeurs d'énergie maximale d'absorption pour les composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ ont, pour leurs parts, été évaluées des bandes obtenues des spectres d'absorption des échantillons en solution. Les valeurs d'origine électronique (E_0) et les fréquences de vibration métal-ligand sont tirées des spectres expérimentaux qui ont été présentés tout au long de ce chapitre.

Des résultats présentés dans le Tableau 5.3 il nous est possible d'évaluer les effets entraînés par la substitution du métal ou des substituants liés aux ligands azotés, puisque tous les complexes étudiés sont du type *trans*-dioxo. La substitution métallique d'un rhénium(V) vers un osmium(VI) entraîne un déplacement de la bande de luminescence d'environ $1\,500\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes énergies. D'après la structure

des deux complexes analogues, cette variation serait attribuable au degré d'oxydation plus élevé de l'osmium(VI).

Tableau 5.3: Résumé des données spectroscopiques expérimentales pour les complexes *trans*-[MO₂L₂]²⁺ avec des ligands éthylènediamines substitués.

Complexes	E ₀ , lum [cm ⁻¹]	E _{max} [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{O=M=O}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{M-N}$ [cm ⁻¹]
[ReO ₂ (en) ₂]Cl, luminescence	14 000	12 200	890 899 ^a	190
[ReO ₂ (en) ₂]Cl, absorption		17 500 22 700	785 800	240 235
[OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂ , luminescence	16 360	13 700	912 ^a	236 ^a
[OsO ₂ (en) ₂]Cl ₂ , absorption		22 000 28 000	726 742	<i>n.d.</i> <i>n.d.</i>
[ReO ₂ (Me ₄ en) ₂]Cl, luminescence	17 660	15 900	895	185
[ReO ₂ (Et ₄ en) ₂]BPh ₄ , luminescence	<i>n.d.</i>	17 500 ^b	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

a Tirées du spectre Raman *b* Tirée du spectre expérimental

Les changements au niveau du ligand azoté de l'éthylènediamine au tétraméthyléthylènediamine, puis au tétraéthyléthylènediamine entraînent des variations énergétiques beaucoup plus importantes. Le fait de substituer les quatre hydrogènes de l'éthylènediamine pour quatre groupements méthyles provoque le déplacement du maximum de la bande de luminescence de 12 200 cm⁻¹ à 15 900 cm⁻¹, une différence de 3 700 cm⁻¹. Cette différence augmente à 5 300 cm⁻¹ lorsque l'on utilise le ligand tétraéthyléthylènediamine. Il semble que plus le substituant présent sur l'azote est volumineux plus l'énergie de luminescence sera importante. Cette observation est expliquée par le fait que plus le substituant du ligand est important plus il sera difficile pour ce dernier de se lier au métal. De ce fait, les interactions entre les électrons *d* du métal diminuent, ce qui entraîne l'augmentation de l'énergie de luminescence.

Le spectre de luminescence du complexe [ReO₂(en)₂]Cl nous a permis de caractériser l'état électronique fondamental, alors que le spectre d'absorption du même composé a permis la caractérisation des deux premiers états excités du système étudié. Il est remarqué dans le Tableau 5.3 que la fréquence de vibration de l'unité Re=O

diminue dans les états excités, comparativement à l'état fondamental, alors qu'un comportement contraire est observé pour la fréquence de vibration des unités Re-N_{ligand}. Ces variations dans la grandeur des fréquences de vibration sont directement reliées à la configuration électronique dans l'état fondamental et dans les états excités, suite à la transition d'absorption.

Dans l'état fondamental, les deux électrons se trouvent dans une orbitale π antiliante (b_{2g} , d_{xy}) dirigée vers les atomes d'azote des ligands, alors que dans l'état excité un de ces électrons passe à une orbitale π antiliante (e_g , $d_{xz,yz}$) orientée vers les ligands oxo. Les fréquences de vibration rapportées décrivent bien les différentes configurations électroniques possibles. Dans un premier temps, la fréquence de vibration Re=O diminue dans les états excités, conséquence de l'augmentation de la densité électronique dans les orbitales e_g . Ces orbitales étant π antiliantes, il en résulte une augmentation de la longueur de liaison, et par le fait même une diminution de la fréquence. Dans un deuxième temps, un raisonnement similaire est utilisé pour expliquer l'augmentation de la fréquence de vibration Re-N_{ligand}. Après la transition d'absorption la densité électronique est diminuée dans l'orbitale b_{2g} , π antiliante pour les azotes, ce qui entraîne une diminution des longueurs de liaison Re-N_{ligand} et par le fait même l'augmentation de la fréquence.

Les spectres de luminescence et d'absorption du [OsO₂(en)₂]Cl₂, ainsi que le spectre Raman, nous ont également permis de définir les fréquences de vibrations dans l'état fondamental et les deux premiers états excités. La caractérisation est moins précise que pour l'analogue du rhénium(V) discuté précédemment, puisque l'information au niveau des liaisons Os-N_{ligand} est non disponible. Toutefois, une situation similaire à celle observée pour l'analogue du rhénium(V) se produit pour le composé de l'osmium(VI). Pour les mêmes raisons que celles évoquées plus haut, les fréquences de vibration Os=O diminuent dans les deux états excités comparativement à la fréquence de vibration de l'état fondamental obtenue par spectroscopie Raman. Nous avons également remarqué, pour les composés [ReO₂(en)₂]⁺ et [OsO₂(en)₂]²⁺, que les fréquences de vibrations Re=O, Re-N_{ligand}, et Os=O différaient dans les états excités singulet (¹E_g) et triplet (³E_g). Pour expliquer la variation des fréquences au sein des états excités, il faut considérer le fait que l'état ³E_g est scindé par le couplage spin-orbite. Suite à ce couplage on obtient, pour l'état triplet, une moyenne de fréquence de

vibration, plutôt qu'une fréquence de vibration très nette comme c'est le cas pour l'état singulet.

Comme on peut le voir, les fréquences de vibration ainsi que les longueurs de liaison ne sont pas totalement indépendantes au sein des complexes étudiés. L'interprétation des résultats donnée ci-haut nous permet également d'expliquer les signes des distorsions $\text{Re}=\text{O}$ ($\delta_{\text{Re}=\text{O}}$) et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ ($\delta_{\text{Re}-\text{N}}$) qui apparaissent au Tableau 5.4.

Tableau 5.4: Résumé des résultats de calculs pour les complexes *trans*- $[\text{MO}_2\text{L}_2]^{n+}$ avec des ligands éthylènediamines substitués.

Complexes	$\bar{\nu}_{\text{O}=\text{M}=\text{O}}$ [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{\text{M}-\text{N}}$ [cm^{-1}]	k_{couplage} [cm^{-1}]	$\delta_{\text{M}=\text{O}}$ [Å]	$\delta_{\text{M}-\text{N}}$ [Å]
$[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$	880	210	6	0,09	-0,06
$[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$	890	200	3	0,08	-0,04
$[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$	912 ^a	---	---	0,09	---

^a Tirée du spectre Raman

Pour les composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$ des distorsions de l'ordre de 0,09 Å et 0,08 Å ont respectivement été déterminées le long des liaisons $\text{Re}=\text{O}$, ce qui représente une augmentation d'environ 5% dans la longueur de liaison entre l'état fondamental et l'état excité. Ces distorsions sont du même ordre que celles inscrites au Tableau 4.2 pour les complexes *trans*- $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$, où L est un ligand imidazole substitué. Les distorsions au niveau des liaisons $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ sont estimées à -0,06 Å pour le complexe de l'éthylènediamine et à -0,04 Å pour le complexe du tétraméthyléthylènediamine. Pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, cette distorsion représente une diminution moyenne de 3% dans la longueur de liaison entre l'état fondamental et l'état excité.

Comme le spectre de luminescence théorique du complexe $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ a été calculé, il serait possible d'estimer la distorsion le long des liaisons $\text{Os}=\text{O}$ en se basant sur les paramètres de distorsion utilisés pour effectuer les calculs théoriques pour le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$. Effectivement une distorsion de même grandeur à celle obtenue pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ est estimée et inscrite au Tableau 5.4. En admettant que les

distorsions métal-oxo soient identiques pour les deux complexes analogues de l'éthylènediamine, nous nous attendons à ce que la distorsion finale, calculée par les équations 3.7 et 3.9, ne soit que très légèrement plus faible dans le cas du composé de l'osmium. Cette observation est basée sur le fait que la fréquence de vibration O=Os=O est légèrement plus élevée (912 cm^{-1}) que la fréquence de vibration O=Re=O (880 cm^{-1}).

Finalement pour les composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]\text{Cl}$, des constantes de couplage de 6 cm^{-1} et 3 cm^{-1} ont respectivement été déterminées. Ces constantes se comparent bien aux constantes de couplage définies pour les composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]\text{I}$ et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]\text{I}$.

Bibliographie

- 1 Savoie, C.; Reber, C.; Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3851.
- 2 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.
- 3 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1373.
- 4 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346.
- 5 Thorp, H. H.; Kumer, C. V.; Turro, N. J.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4364.
- 6 Thorp, H. H.; Van Houten, J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 889.
- 7 Lock, C. J. L.; Turner, G. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 923.
- 8 Malin, J. M.; Schlemper, E. O.; Murmann, R. K. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 615.
- 9 Jezowska-Trzebiatowska, B.; Hanuza, J.; Baluka, B. *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 1753.
- 10 Malin, J.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2403.
- 11 Sartori, C.; Preetz, W. *Z. Naturforsch.* **1988**, *43a*, 239.
- 12 Che, C.-M.; Yam, V. W.-W.; Cho, K.-C.; Gray, H. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 948.
- 13 Che, C.-M.; Cheng, W.-K.; Yam, V. W.-W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3095.
- 14 Yam, V. W.-W.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3741.
- 15 Creutz, C.; Chou, M. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3199.
- 16 Preetz, W.; Schulz, H. *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 183.
- 17 Strueb, A.; Preetz, W. *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 823.
- 18 Stanislas, S. "Spectroscopie Optique de Complexes *trans*-Os^(VI)O₂L₄."; Rapport de projet, Université de Montréal, 1996.
- 19 Pelletier, Y.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 721.
- 20 Hopkins, M. D.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6908.
- 21 Brynstad, J.; Yakel, H. L.; Smith, G. P. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4652.
- 22 Satten, R. A.; Wong, E. Y. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3025.

- 23 Miskowski, V. M.; Gray, H. B.; Hopkins, M. D., dans: Che, C.-M.; Yam, V.W.-W., Eds.; *Advances in Transition Metal Coordination Chemistry*; Vol. 1, JAI Press: Greenwich, CT, 1996; p. 159 et les références citées.
- 24 Stanislas, S.; Beauchamp, A. L.; Reber, C. **1998**, *en préparation*.
- 25 Lever, A. B. P.; London, G.; McCarthy, P. J. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3172.
- 26 Lever, A. B. P.; Walker, I. M.; McCarthy, P. J.; Mertes, K. B.; Jircitano, A.; Sheldon, R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2252.
- 27 Bertini, I.; Gatteschi, D.; Scozzafava, A. *Inorg. Chem* **1976**, *15*, 203.
- 28 Mettendorf, R.; Buchem, R.; Tebbe, K.-F.; Wasgestian, F.; Lober, J. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *245*, 17.
- 29 *Igor Pro*; Wavemetrics, Inc.: Lake Oswego, OR 97035, 1994.

Chapitre 6:

COMPARAISON DES RÉSULTATS SPECTROSCOPIQUES POUR LES COMPOSÉS *trans*-DIOXO DU RHÉNIUM(V)

6.1 Énergies des états émissifs

Le rhénium(V) possède une configuration électronique $[\text{Xe}]5d^2$ et forme de manière générale des composés *trans*-dioxo. Au même titre que dans les chapitres précédents, nous conservons pour nos complexes une symétrie idéalisée D_{4h} pour l'analyse qui suit. Le but du présent chapitre est de parvenir à unifier tous les résultats expérimentaux que nous avons en notre possession. Nous tenterons d'établir, mais aussi de comprendre les tendances qui dirigent les systèmes avec lesquels nous travaillons. Cette nouvelle analyse nous permet donc d'expliquer de façon qualitative l'état fondamental et le premier état excité des différentes molécules étudiées. Les spectres électroniques mesurés dans le cadre de ce travail sont très similaires à ceux rapportés dans la littérature^{1,2} pour des complexes connus de symétrie D_{4h} . Cette information semble indiquer que les déviations structurales des composés étudiés n'ont qu'un effet mineur sur l'énergie des états électroniques et sur les spectres. Pour la discussion qui suit, nous posons que l'axe moléculaire z correspond aux doubles liaisons métal-oxo. Ainsi les ligands azotés donneurs sont situés dans le plan xy de la molécule. Les orbitales d dans un tel environnement sont séparées en quatre niveaux, tel qu'illustré à la Figure 3.1, dont les énergies varient selon l'ordre suivant: $b_{2g}(d_{xy}) < e_g(d_{xz}, d_{yz}) < b_{1g}(d_{x^2-y^2}) < a_{1g}(d_{z^2})$. La transition électronique de plus faible énergie pour les complexes *trans*-dioxo est définie par $d_{xy} \rightarrow d_{xz,yz}$ et se produit entre l'état fondamental ($^1A_{1g}$) et les états excités ($^3E_g, ^1E_g$) donnant lieu à deux bandes $d-d$; la première interdite et la seconde permise par le spin, tel qu'observé sur les spectres d'absorption de plusieurs composés.² L'émission observée provient de l'état 3E_g ,

scindé par le couplage spin-orbite et la symétrie réelle de la molécule, généralement inférieure à D_{4h} .

Les énergies d'émission, les fréquences de vibration Re=O et Re-N_{ligand} et les distorsions pour les composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺ étudiés aux Chapitres 4 et 5, ainsi que pour les complexes nous servant de référence, sont résumées en un seul bloc au Tableau 6.1. On y remarque que les énergies des états émissifs varient considérablement au sein d'une même famille de ligands.

Tableau 6.1: Résumé des propriétés spectroscopiques d'émission des composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺.

Complexes	E_0^a [cm ⁻¹]	E_{\max}^b [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{\text{Re=O}}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_{\text{Re-N}}$ [cm ⁻¹]	$\delta r_{\text{Re=O}}$ [Å]	$\delta r_{\text{Re-N}}$ [Å]	k_{couplage} [cm ⁻¹]
[ReO ₂ (2-Et-5-MeIm) ₄] ⁺	13 200	11 200	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
[ReO ₂ (iprIm) ₄] ⁺	13 600	11 000	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
[ReO ₂ (1-MeIm) ₄]I, lum.	14 140	12 700	902 905 ^c	205	0,08	-0,04	11
[ReO ₂ (1-MeIm) ₄]I, abs.		15 600	770				
[ReO ₂ (1-MeIm) ₄]BPh ₄	14 400	13 100	910	185	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
[ReO ₂ (1,2-Me ₂ Im) ₄] ⁺	13 900	12 730	895	<i>n.d.</i>	0,07	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
[ReO ₂ (vinIm) ₄] ⁺	14 700	13 300	895	175	0,07	-0,03	2
[ReO ₂ (en) ₂] ⁺ , lum.	14 200	12 200	890 899 ^c	190	0,09	-0,06	6
ReO ₂ (en) ₂ ⁺ , abs.		17 500 22 700	785 800	240 235			
[ReO ₂ (Me ₄ en) ₂] ⁺	17 660	15 910	890	200	0,08	-0,04	3
[ReO ₂ (Et ₄ en) ₂] ⁺	<i>n.d.</i>	17 500	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
[ReO ₂ (py) ₄] ⁺ ^d	16 700	15 400	900	190	0,07	0,03	≈0
[ReO ₂ (CN) ₄] ³⁻ ^d	17 800	16 700	900	<i>nil</i>	0,09	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>

^a Origine électronique
^d Référence 2

^b Tirées des calculs théoriques

^c Raman

Les fréquences de vibration Re=O et Re-N_{ligand} dans les états excités varient beaucoup en comparaison avec celles identifiées dans l'état fondamental, tel qu'il a déjà été discuté aux chapitres précédents. Ainsi, les fréquences de vibration des modes O=Re=O et Re-N_{ligand} dans l'état fondamental, déterminées à partir du spectre de luminescence expérimental du [ReO₂(en)₂]⁺ sont de 890 cm⁻¹ et 190 cm⁻¹ respectivement. Le niveau de résolution du spectre d'absorption du même composé donne accès à des fréquences de 785 cm⁻¹ et 240 cm⁻¹ pour chacun des deux modes dans le premier état excité. Les grandeurs de ces fréquences de vibration confirment l'ordre énergétique des orbitales formant l'état fondamental et les premiers états excités.

Un des paramètres importants servant à déterminer l'énergie de l'état d'où provient l'émission est la différence énergétique entre les orbitales d_{xy} (état fondamental) et $d_{xz,yz}$ (premiers états excités). Des calculs d'orbitales moléculaires,³ basés sur les structures cristallines de trois composés *trans*-dioxo du rhénium(V) publiées dans la littérature,^{4,5} ont été effectués pour examiner les énergies des orbitales d_{xy} et $d_{xz,yz}$ et pour comparer celles-ci à la variation des énergies observées par spectroscopie d'émission. Les résultats numériques de tous les calculs d'orbitales moléculaires composent l'Annexe 3 à la fin de cette thèse. Nous avons comparé les complexes [ReO₂(1-méthylimidazole)₄]⁺, [ReO₂(pyridine)₄]⁺ et [ReO₂(éthylènediamine)₂]⁺. Les longueurs de liaison Re=O moyennes sont respectivement de 1,766(5) Å, 1,764(12) Å et 1,765(7) Å, alors que des longueurs de liaison moyennes de 2,121(6) Å, 2,148(12) Å et 2,162(8) Å sont respectivement rapportées pour l'unité Re-N_{ligand}. Ces longueurs de liaison illustrent la grande ressemblance structurale qui existe entre les trois composés. Les énergies des orbitales HOMO (b_{2g} , principalement d_{xy}) et LUMO (e.g., principalement $d_{xz,yz}$) sont présentées au centre des Figures 6.1a-c et sont comparées aux énergies des orbitales des groupements [ReO₂]⁺, telles que définies à la Figure 1.1 (gauche des figures), ainsi qu'aux énergies des ligands donneurs d'azote (droite des figures) pour chacun des complexes. On remarque à ce sujet que sur les diagrammes représentant les composés [ReO₂(1-MeIm)₄]⁺ et [ReO₂(en)₂]⁺ les cinq orbitales d des unités [ReO₂]⁺ apparaissent distinctement, alors que pour le complexe [ReO₂(py)₄]⁺ seules quatre orbitales semblent discernables. Il est possible d'expliquer cette observation à partir des énergies des orbitales. Pour les composés [ReO₂(1-MeIm)₄]⁺ et [ReO₂(en)₂]⁺, les énergies des orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ sont à toute fin pratique

identiques et ces dernières apparaissent comme dégénérées sur les portions (a) et (c) de la Figure 6.1. Pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ les deux orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ ne sont plus dégénérées, mais tout de même très près en énergie. Comme la différence énergétique entre les deux orbitales est très faible comparativement à l'échelle du graphique, les deux orbitales se chevauchent sur le diagramme, donnant l'impression que seulement quatre orbitales sont présentes.

D'après les calculs effectués pour les trois cas, l'énergie de l'orbitale LUMO est à peu près constante et la perte de dégénérescence des orbitales e_g est estimée à moins de 200 cm^{-1} , conséquence d'une symétrie inférieure. Cette faible différence énergétique entre les orbitales e_g nous permet de justifier l'utilisation du groupe de symétrie idéalisé D_{4h} pour les composés formant cette étude. La séparation énergétique entre les orbitales HOMO-LUMO est identifiée par $\Delta\pi$ sur la Figure 6.1. Les valeurs de $\Delta\pi$ calculées sont de $5\,960 \text{ cm}^{-1}$ pour le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, de $7\,400 \text{ cm}^{-1}$ pour le $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ et finalement de $8\,900 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$. La grande variation observée est principalement causée par la déstabilisation de l'orbitale HOMO, conséquence des interactions π antiliantes avec les ligands azotés donneurs. Cet effet semble perdre de l'importance en passant d'un ligand imidazole, à un ligand pyridine. Finalement l'effet déstabilisant est peu important dans le cas de ligands azotés saturés comme l'éthylènediamine. Les différences énergétiques entre les couples d'orbitales HOMO-LUMO laissent prévoir une énergie d'émission plus élevée pour le complexe avec la pyridine que pour le complexe avec le 1-méthylimidazole, ce qui est tout à fait en accord avec les observations expérimentales. L'ordre qualitatif des énergies d'émission pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ est reproduit par les calculs et l'origine de cette différence est identifiée comme provenant de la variation de l'énergie de l'orbitale HOMO.

D'après les énergies des orbitales moléculaires présentées sur cette figure, nous pourrions nous attendre à ce que le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ possède l'énergie d'émission la plus importante, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas selon les résultats rapportés au Tableau 6.1 et au Chapitre 5. La luminescence de ce complexe est plutôt observée à une énergie similaire à celle du complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, ce qui nous indique que le modèle utilisé pour les calculs d'orbitales moléculaires n'est pas pleinement adapté pour rationaliser les énergies de luminescence observées pour tous

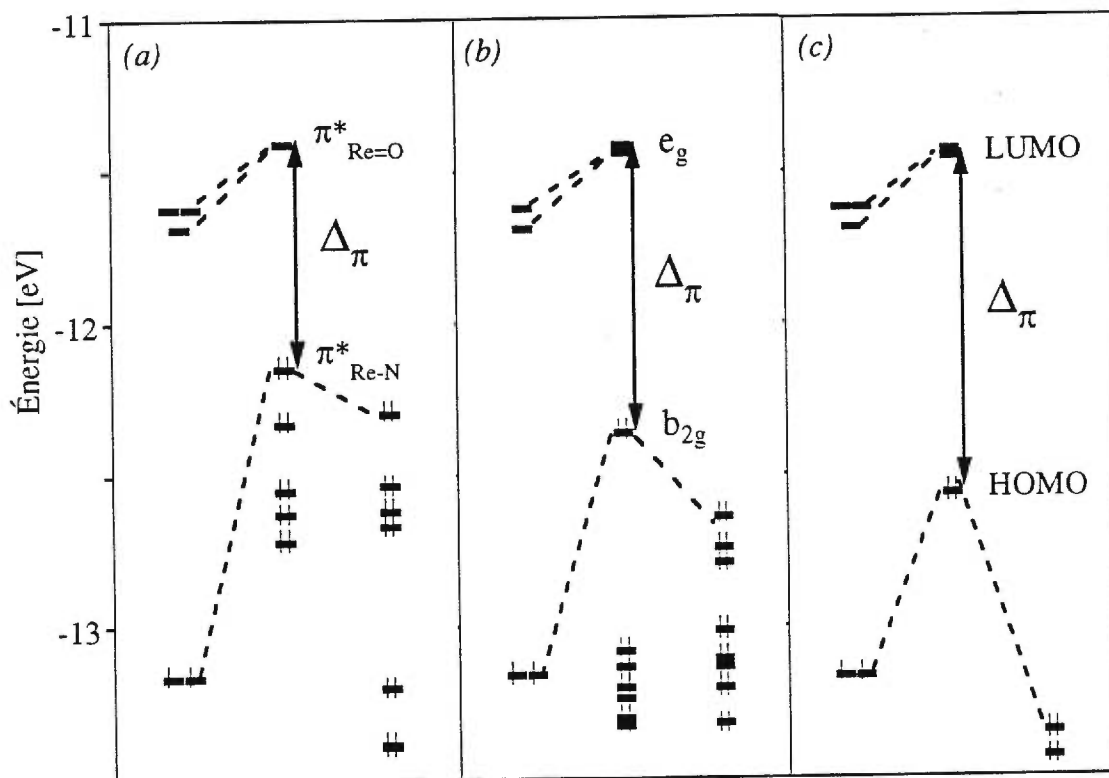


Figure 6.1: Niveaux d'énergie calculés pour les complexes *trans*-[ReO₂(1-méthylimidazole)₄]⁺ (a), *trans*-[ReO₂(pyridine)₄]⁺ (b) et *trans*-[ReO₂(éthylènediamine)₂]⁺ (c). Les diagrammes d'orbitales moléculaires sont construits à partir des unités ReO₂ (gauche) et les ligands azotés (droite).
1eV = 8065,49 cm⁻¹

les types de composés.

De manière générale, les largeurs de bande et les distorsions des unités $\text{Re}=\text{O}$ dans le premier état excité des complexes *trans*-dioxo sont très similaires, malgré le fait que la position des bandes de luminescence soit aussi variable. Il est possible dans certains cas de rationaliser cette observation d'après l'énergie des orbitales illustrées sur la Figure 6.1. Il a été mentionné dans ce travail et dans la publication scientifique qui découle de cette analyse⁶ que les spectres de luminescence de plusieurs complexes *trans*-dioxo du rhénium(V) sont dominés par une distribution d'intensité passant par une progression de haute fréquence, principalement associée à la fréquence de vibration symétrique du groupement $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$. Cette distribution d'intensité est le résultat des changements structuraux qui se produisent suite à la transition entre l'état fondamental et les états excités, le long de la coordonnée normale totalement symétrique $Q_{\text{Re}=\text{O}}$. Le fait que les orbitales e_g , occupées par un électron suite à la transition, possèdent un caractère antiliant en rapport avec les unités métal-oxo entraîne les changements structuraux observés. Ces orbitales (LUMO) sont déstabilisées à des énergies presque identiques pour les composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ dont il est question à la figure précédente. Il semble que ce soit plutôt l'énergie des orbitales HOMO qui soit responsable des variations énergétiques entre les bandes de luminescence des différents composés étudiés; cette orbitale ayant un effet négligeable sur les liaisons $\text{Re}=\text{O}$, mais important sur les liaisons $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$.

Les molécules $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ sont présentées à la Figure 6.2. Superposées aux molécules on peut voir les combinaisons linéaires des orbitales atomiques qui définissent les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Les résultats obtenus pour le complexe $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ se trouvent dans la portion du haut de la figure alors que les résultats pour le composé $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ sont présentés dans la portion *b* de la figure. Dans les deux cas, la molécule se trouvant à gauche représente l'orbitale moléculaire HOMO, alors que la LUMO est définie à droite de la figure. Pour les quatre schémas représentés, les molécules ont été placées de sorte que les groupements $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ soient toujours dans la même direction.

Comparons d'abord les orbitales LUMO puisque celles-ci sont situées à des énergies similaires. Dans les deux cas, on remarque sur chaque atome d'oxygène que

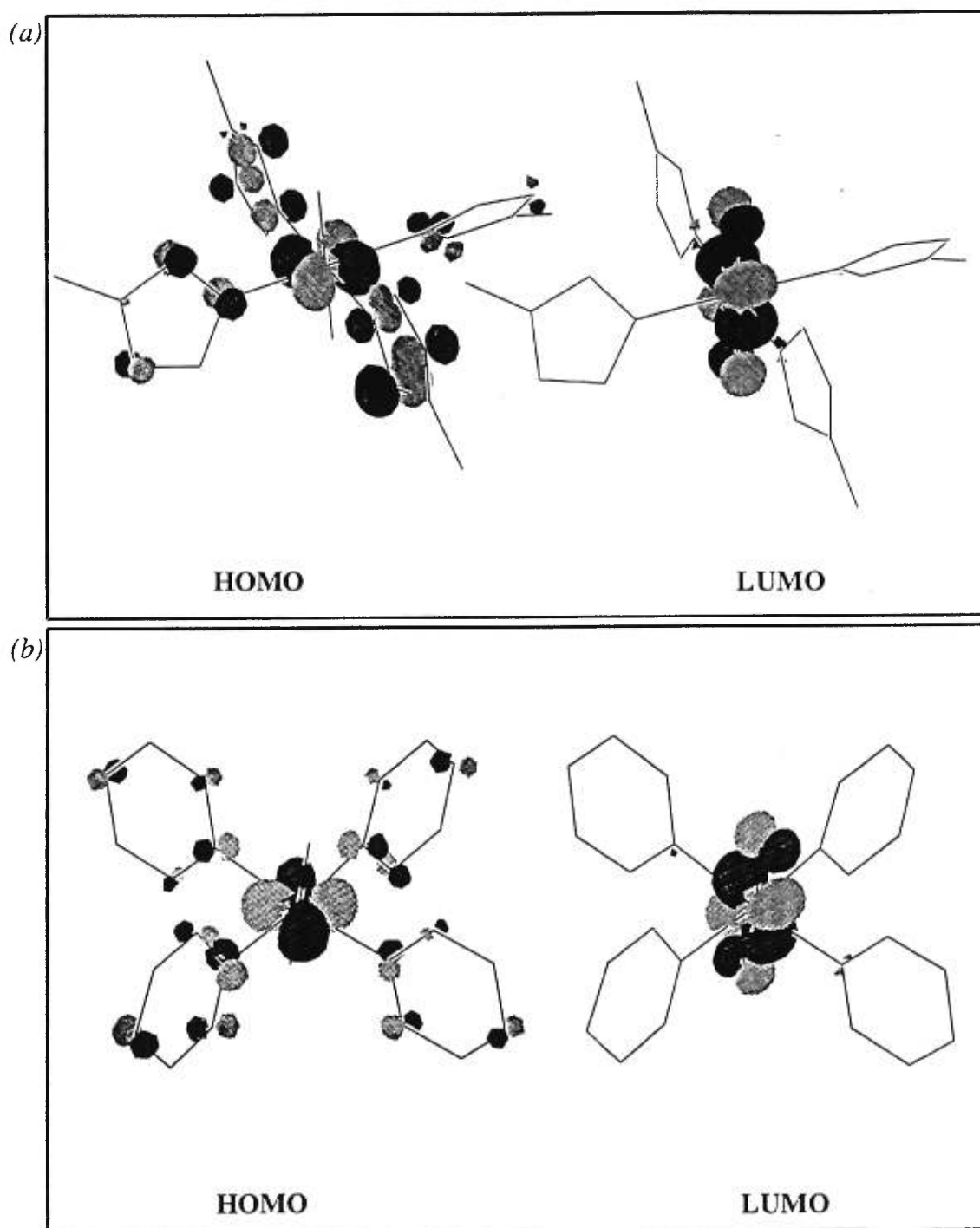


Figure 6.2: Orbitales impliquées dans la détermination des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

(a) Molécule de $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]^+$

(b) Molécule de $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$

les lobes des orbitales sont de même dimension. Connaissant le caractère π antiliant de ces orbitales nous nous attendons à une déstabilisation de l'orbitale moléculaire LUMO. Or, pour les deux molécules présentées à la Figure 6.2, les interactions entre l'orbitale du métal et celle de l'oxygène sont similaires. Comme ces interactions définissent l'énergie de la LUMO, il n'est pas surprenant après calculs, d'obtenir des énergies aussi similaires.

Dans les cas qui nous préoccupent, il faut surtout porter une attention particulière au niveau de l'orbitale moléculaire HOMO pour trouver l'explication à la grande différence énergétique observée entre les composés du 1-méthylimidazole et celui de la pyridine. Si l'on compare les diagrammes des molécules où l'on retrouve les orbitales impliquées dans la détermination de l'énergie des orbitales moléculaires HOMO, on peut facilement voir que les atomes d'oxygène ne contribuent absolument pas à cette orbitale moléculaire. Comme il a été mentionné plus haut dans le texte, ce sont surtout les quatre atomes d'azote autour du métal qui provoquent la variation de l'énergie. En comparant les molécules associées aux orbitales moléculaires HOMO dans les Figures 6.2 *a* et *b* on peut voir que les lobes des orbitales positionnées sur les quatre azotes N₃ du ligand 1-méthylimidazole sont plus volumineux que les lobes que l'on retrouve sur les azotes des quatre ligands pyridine. Plus ces lobes sont volumineux plus il y a d'interactions avec l'orbitale centrée sur le métal (d_{xy}) et plus l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO sera déstabilisée, entraînant une différence énergétique plus faible entre les orbitales HOMO et LUMO.

De tels diagrammes ont également été préparés pour le complexe $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$. Les résultats ne sont pas présentés à la Figure 6.2 puisqu'ils vont à l'encontre de l'expérience. Nous reviendrons d'ailleurs sur ces résultats un peu plus loin dans ce chapitre. Nous pouvons cependant avancer pour ce dernier composé que le schéma de la molécule représentant les orbitales impliquées dans la détermination de l'énergie de l'orbitale moléculaire LUMO était, à toute fin pratique, identique à ceux présentés pour les deux autres composés. Par contre, dans le schéma définissant les orbitales impliquées dans la formation de l'orbitale moléculaire HOMO, les lobes des orbitales situées sur les azotes de l'éthylènediamine étaient environ 50% plus petits que dans le cas de la pyridine, ce qui représente bien le résultat de calcul illustré pour ce composé à la Figure 6.1 *c*. Pour parvenir à expliquer le fait que le composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ possède

une énergie de luminescence similaire à celle du composé $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, il nous faudra définir un modèle basé sur les travaux de Miskowski *et al.*⁷

Selon le Tableau 6.1, les distorsions $\text{Re}=\text{O}$ ($\delta r_{\text{Re}=\text{O}}$) et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ ($\delta r_{\text{Re}-\text{N}}$) déterminées à partir des résultats de calcul des spectres théoriques sont toutes de grandeurs similaires, alors que les énergies des bandes de luminescence varient considérablement. Pour expliquer ceci, il faut se rappeler que les distorsions sont calculées à partir de l'équation 3.7 et suivantes. Or dans cette équation seule la fréquence de vibration de la liaison considérée et la distorsion ΔQ (sans unités) sont variables et importantes. Comme ces fréquences sont relativement similaires d'un composé à l'autre, les distorsions suivent la même tangente.

Les distorsions des liaisons $\text{Re}=\text{O}$ ($\delta r_{\text{Re}=\text{O}}$) que nous avons obtenues pour les états excités ont été comparées à celles qu'il est possible d'estimer d'après la formule empirique suivante:

$$\delta r \approx \frac{nm\Delta}{fr_0N} \quad (6.1)$$

D'après l'article de Hitchman,⁸ les théories des liaisons covalentes et électrostatiques, ainsi que certaines évidences expérimentales suggèrent que $n = 5$ pour les complexes où il y a levée de dégénérescence des orbitales d , m et Δ représentent le nombre d'électrons et l'énergie séparant les états électroniques impliqués dans la transition, f est la fréquence de vibration du mode symétrique, r_0 est la distance internucléaire initiale et N représente le nombre de ligands identiques coordonnés au métal. Les distorsions structurales ont été calculées à l'aide de l'équation 6.1 pour les complexes *trans*-dioxo d'intérêt dont les structures cristallographiques sont connues, c'est-à-dire les $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$. D'après l'équation 6.1 nous avons calculé un rapport $\delta r_{(\text{py})} / \delta r_{(1\text{-meim})} = 1,3$, comparativement à une valeur de 0,8 obtenue directement des résultats spectroscopiques et des calculs de spectres théoriques présentés dans cette thèse. Cet écart nous renseigne sur la limite de validité d'un tel modèle empirique pour les complexes *trans*-dioxo du rhénium(V). Cette comparaison nous montre que dans certains cas, par exemple les composés *trans*- $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$, il n'est pas suffisant d'appliquer une formule empirique pour évaluer la distorsion subie par

deux atomes. Il faut alors faire l'analyse complète des spectres mesurés, de la façon présentée.

Dans le but d'expliquer la tendance observée au niveau des énergies des états émissifs, un nouveau modèle incluant les interactions électron-électron est proposé. Le modèle défini par Miskowski, Gray et Hopkins⁷ est basé sur la théorie du champ cristallin et le formalisme s'y rattachant a servi à mieux définir les systèmes qui nous intéressent. Comme il a été mentionné et présenté à la Figure 6.1, la différence énergétique entre les orbitales b_{2g} et e_g est donnée par Δ_π , et les répulsions interélectroniques sont représentées par le paramètre K_{xy} , défini en termes des paramètres B et C de Racah par

$$K_{xy} = 3B + C \quad (6.2)$$

Les états électroniques de basse énergie $^1A_{1g}$ (fondamental), 3E_g et $^1A_{1g}$ (excités) provenant respectivement des configurations électroniques $(b_{2g})^2$, $(b_{2g})^1(e_g)^1$ et $(e_g)^2$ sont illustrés à la Figure 6.3 en fonction de Δ_π . Les étiquettes des états pour une symétrie octaédrique O_h ont également été ajoutées à la figure, correspondant à une valeur de Δ_π de 0. Ceci a pour but d'illustrer la relation qui existe entre les états présents à la Figure 6.3 et ceux retrouvés dans les diagrammes de Tanabe-Sugano pour une configuration électronique d^2 .⁹

Dans le développement qui suit, nous considérerons un état fondamental $^1A_{1g}$ et un état excité 3E_g . Il est important de noter que la séparation entre les deux premiers états excités (3E_g et 1E_g) est estimée à $2 K_{xy}$ dans le modèle considéré. La différence énergétique expérimentale observée entre les deux bandes d'absorption $d-d$ se doit d'être utilisée avec beaucoup de modération lors de la détermination de la valeur de K_{xy} , puisque cet écart énergétique dépend également du couplage spin-orbite et possiblement des énergies de stabilisation Jahn-Teller.⁷ Pour l'analyse présentée ici, nous avons négligé le couplage spin-orbite, puisqu'il ne produit pas de scission au niveau de l'état fondamental. L'énergie de l'état fondamental dépend donc à la fois du paramètre Δ_π et de K_{xy} . De manière à considérer tout le système, il faut également tenir compte de l'état excité $^1A_{1g}$, provenant de la configuration électronique $(e_g)^2$, pour lequel les répulsions interélectroniques ont été évaluées à $\sqrt{2}K_{xy}$.⁷ En tenant compte de tous les paramètres,

l'énergie de l'état fondamental est alors donnée par l'équation 6.3.

$$E(^1A_{1g}) = \frac{7K_{xy} + 2\Delta_{\pi} - \sqrt{(7K_{xy} - 2\Delta_{\pi})^2 - 4K_{xy}(10K_{xy} + 6\Delta_{\pi})}}{2} \quad (6.3)$$

alors que l'énergie de l'état excité 3E_g est donnée par:

$$E(^3E_g) = \Delta_{\pi} \quad (6.4)$$

La Figure 6.3 illustre les énergies des états électroniques d'importance en fonction de Δ_{π} pour deux valeurs de K_{xy} . Une première valeur de $K_{xy} = 1950 \text{ cm}^{-1}$ a été déterminée pour le complexe de la pyridine.^{2,7} La différence énergétique entre les états fondamental et émissif augmente avec Δ_{π} . D'après les résultats spectroscopiques présentés au Chapitre 4 et à la Figure 6.1, nous avons montré que le paramètre Δ_{π} est plus faible pour le complexe du 1-méthylimidazole que pour le complexe de la pyridine. La Figure 6.3 résume très bien l'ordre énergétique des transitions $^1A_{1g} \leftrightarrow ^3E_g$ observé expérimentalement pour ces composés.

Sur cette figure, nous retrouvons trois courbes dessinées en trait plein. De ces courbes, celle située en position horizontale est attribuée à l'état fondamental pour une valeur de K_{xy} de 1950 cm^{-1} alors que les deux courbes qui se trouvent en diagonale dans la figure représentent les deux états excités d'intérêt. Les courbes en traits pointillés représentent pour leurs parts les états $^1A_{1g}$ pour une valeur de K_{xy} de 2500 cm^{-1} . Les trois flèches partant de l'état excité 3E_g représentent les transitions de luminescence notées pour les composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ (a), $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ (b) et $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ (c). En se basant sur les résultats des calculs d'orbitales moléculaires et sur les données spectroscopiques recueillies par les expériences, nous avons pu positionner les flèches attribuées aux composés du 1-méthylimidazole et de la pyridine en considérant comme état fondamental l'état $^1A_{1g}$ résultant d'une valeur de K_{xy} de 1950 cm^{-1} .

La situation est cependant différente pour le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$. Nous avons trouvé que Δ_{π} est plus grand pour ce dernier composé que pour les complexes du 1-méthylimi-

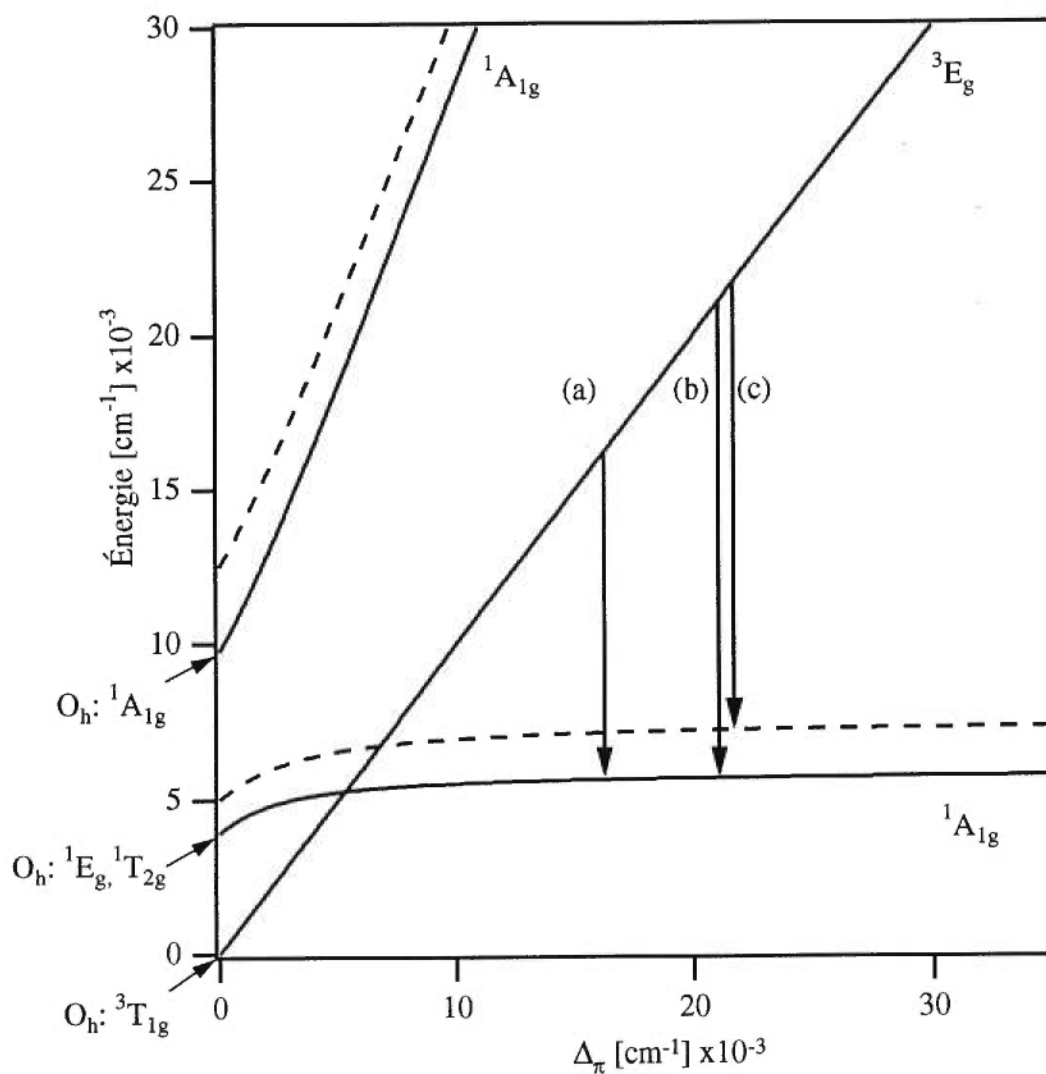


Figure 6.3: États électroniques pour les complexes *trans*-dioxo du rhénium(V), de configuration électronique d^2 , en fonction de Δ_π . L'état fondamental $1A_{1g}$ est évalué pour des valeurs de $K_{xy} = 1950 \text{ cm}^{-1}$ (trait plein) et de $K_{xy} = 2500 \text{ cm}^{-1}$ (trait pointillé). Les flèches (a), (b) et (c) représentent respectivement les maxima de luminescence des complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-méthylimidazole})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{éthylènediamine})_2]^+$.

dazole et de la pyridine. La Figure 6.1, qui présente les diagrammes des orbitales moléculaires pour les composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$, nous permet de voir l'ordre de grandeur de Δ_π pour chacun des complexes précités. En ne tenant compte que du facteur Δ_π , nous pourrions nous attendre à ce que le complexe de l'éthylènediamine luminesce à une énergie supérieure à celle du $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$. Toutefois, la Figure 6.3 montre que la séparation entre l'état fondamental ($^1\text{A}_{1g}$) et l'état émissif ($^3\text{E}_g$) dépend également de K_{xy} , et non seulement de Δ_π . En se basant sur la série néphélauxétique,^{10,11} nous prévoyons une valeur de K_{xy} plus élevée pour le complexe de l'éthylènediamine que pour les complexes sur lesquels on retrouve des ligands aromatiques comme le 1-méthylimidazole et la pyridine. Une explication à ceci provient du fait que la délocalisation électronique est plus importante au sein des ligands aromatiques. Or plus la délocalisation électronique augmente plus le paramètre B de Racah (répulsions interélectroniques) diminue. Il a été montré par l'équation 6.2 que la valeur de K_{xy} était fortement influencée par la grandeur de B. Une augmentation du paramètre K_{xy} à une valeur de $2\,500\text{ cm}^{-1}$ entraîne une diminution de l'énergie d'émission d'environ $1\,500\text{ cm}^{-1}$, correspondant approximativement à la différence d'énergie qui a été observée expérimentalement entre les complexes de l'éthylènediamine et de la pyridine. Sur la Figure 6.3, la flèche (c) représentant la transition de luminescence est associée au composé $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$. On peut voir que celle-ci débute à une énergie plus élevée (en ordonnée) que dans les deux autres cas et se termine à l'état fondamental $^1\text{A}_{1g}$ déterminé par un K_{xy} de $2\,500\text{ cm}^{-1}$.

Un effet similaire pourrait être à l'origine de la grande différence dans les énergies de luminescence observées pour les complexes $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{-en})_2]^+$. Il a été déterminé pour des complexes tétraédriques du type $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_2$, où L représente entre autres l'éthylènediamine, et le N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, que les paramètres de Racah B et C, traitant des répulsions interélectroniques, avaient tendance à diminuer en passant du ligand éthylènediamine au ligand N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine.¹²⁻¹⁴ La réduction du paramètre K_{xy} est donc un élément important contribuant à l'augmentation de l'énergie d'émission observée pour les composés contenant des ligands éthylènediamines substitués.

Les calculs d'orbitales moléculaires nous permettent de comprendre l'ordre

énergétique observé au sein des composés où l'on retrouve des ligands à caractère aromatique. Le modèle du champ cristallin nous permet de reproduire et de comprendre la tendance observée au niveau de l'énergie de luminescence pour tous les composés de ligands azotés inscrits au Tableau 6.1.

Comme il a été discuté dans cette section, les flèches observées à la Figure 6.3 correspondent à des transitions de luminescence. Le domaine énergétique dans lequel sont situées ces trois transitions ne couvre qu'une portion de la figure présentée. Nous nous sommes demandés ce qui risquait de se produire si l'on se rapprochait du point de croisement des états électroniques $^1A_{1g}$ (fondamental) et 3E_g . Pour ce faire, nous avons étudiés des complexes rhénium-oxo et rhénium-nitruro dont les résultats seront détaillés au Chapitre 7. Il serait intéressant de pouvoir se diriger suffisamment vers les basses énergies pour dépasser le point de croisement des états $^1A_{1g}$ et 3E_g . Dans ce cas là, nous serions en présence de composés paramagnétique, au lieu de diamagnétiques comme les composés utilisés dans cette étude. Par de telles manipulations il serait possible de mettre au point des composés "spin crossover" qui auraient des propriétés magnétiques ajustables.

6.2 Structures vibroniques dans les spectres de luminescence

Les Figures 4.3, 4.7, 5.4 et 5.10 résument les spectres de luminescence des quatre principaux composés *trans*-dioxo du rhénium(V) dont il a été question dans ce travail, c'est-à-dire le $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, le $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$, le $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et le $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$. La structure vibronique résolue qu'il est possible d'observer sur la majorité de ces spectres procure l'information expérimentale nécessaire pour une caractérisation quantitative de la géométrie de l'état d'où provient l'émission. La progression principale se produit via le mode totalement symétrique O=Re=O, avec une fréquence variant entre 880 cm^{-1} et 910 cm^{-1} . Les fréquences de vibration observées par spectroscopie Raman et les fréquences des progressions sur les spectres de luminescence sont en excellent accord. Une seconde progression, possédant une fréquence de vibration plus faible, est également impliquée dans la structure vibronique observée. Ce second mode possède une fréquence d'environ 200 cm^{-1} et est reconnu comme responsable de la structure fine présente sur chacun des membres de la progression principale. La vibration de basse fréquence est attribuée au mode de vibration métal-ligand Re-N_{ligand}.

La structure vibronique est formée par des progressions dont les fréquences vibrationnelles diffèrent par un facteur de quatre. Les effets vibroniques détaillés des deux modes peuvent être observés séparément, offrant ainsi une opportunité unique de comparer dans le moindre détail les spectres expérimentaux aux modèles théoriques. Deux modèles théoriques ont été utilisés pour calculer les spectres théoriques. Un premier modèle totalement harmonique a d'abord été utilisé pour simuler les spectres. Devant les lacunes observées entre le spectre expérimental et celui calculé, nous nous sommes tournés vers un nouveau modèle qui permettait d'effectuer du couplage entre différentes coordonnées normales.

Pour les modes non couplés, c'est-à-dire purement harmoniques, nous nous attendions à ce que tous les membres de la progression principale (haute fréquence) soient exactement identiques les uns par rapport aux autres et composés d'un ensemble de signaux séparés par une fréquence de vibration plus faible. De manière à comparer de façon quantitative de telles prédictions, les spectres calculés à partir de potentiels à

deux dimensions harmoniques ont été inclus aux figures présentées dans les différents chapitres traitant de ces calculs, notamment à la Figure 4.7 pour les complexes $[\text{ReO}_2(1\text{-Meim})_4]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$ et à la Figure 5.10 pour les composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$. Nous avons utilisé la théorie dépendante du temps pour calculer les différents spectres présentés, à partir de surfaces d'énergie potentielle propres à chacun des composés.¹⁵⁻¹⁷ Pour ce faire, les surfaces d'énergie potentielle harmoniques en deux dimensions pour les états électroniques fondamental et excité de ces systèmes ont été définies par les équations 4.1 et 4.2 vues précédemment.

Comme il a déjà été mentionné aux Chapitres 4 et 5, le plus important désaccord entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés à partir de surfaces d'énergie potentielle harmoniques concerne la forme des membres de la progression $\text{Re}=\text{O}$. Nous avons vu que, sur les spectres calculés avec le modèle utilisant des surfaces d'énergie potentielle totalement harmoniques, tous les membres du spectre possèdent exactement la même répartition d'intensité. Cependant sur tous les spectres expérimentaux mesurés sur lesquels la résolution était bonne, la répartition d'intensité dans les différents membres de la progression varie en passant des hautes aux basses énergies.

L'origine de cet effet vibronique particulier est qualitativement illustré à la Figure 6.4. La surface d'énergie potentielle de l'état fondamental est couplée à l'état excité ${}^1\text{A}_{1g}$ supérieur en énergie et provenant de la configuration électronique $(e_g)^2$. Ce couplage dépend du paramètre de répulsion électronique K_{xy} . La courbure de la surface d'énergie potentielle adiabatique de l'état fondamental varie en rapport à la coordonnée normale $\text{Re}=\text{O}$ ($Q_{\text{Re}=\text{O}}$), une déviation importante par rapport au modèle purement harmonique. L'allure de la surface d'énergie potentielle est déterminée par la différence d'énergie entre les deux états ${}^1\text{A}_{1g}$, leurs fréquences vibrationnelles respectives et les déplacements selon les deux coordonnées normales de l'état ${}^1\text{A}_{1g}$ excité. La transition $d-d$ de l'état ${}^1\text{A}_{1g}$ fondamental vers l'état ${}^1\text{A}_{1g}$ excité devrait être faible, puisqu'elle correspond à la transition de deux électrons dans un champ fort.¹⁸ Cette transition est camouflée dans le spectre d'absorption par des bandes de transfert de charge beaucoup plus intenses. Par conséquent, il nous manque quelques informations expérimentales, nous empêchant de déterminer tous les paramètres pour définir la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental présentée à la Figure 6.4. La constante de couplage utilisée pour définir le système présenté sur cette figure a été calculée à partir des

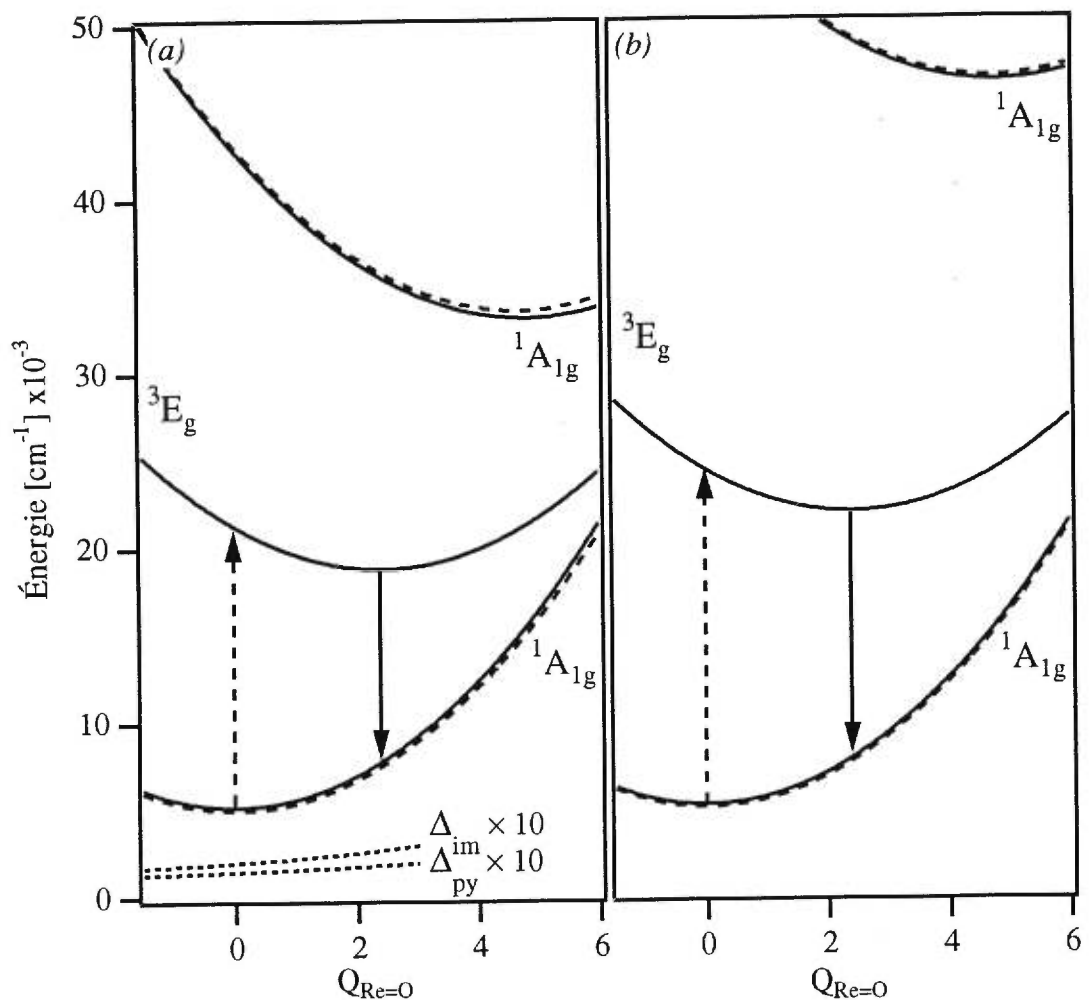


Figure 6.4: Surfaces d'énergie potentielle le long des coordonnées normales symétriques $O=Re=O$ pour les complexes *trans*- $[ReO_2(1\text{-méthylimidazole})_4]^+$ (a) et *trans*- $[ReO_2(\text{pyridine})_4]^+$ (b). Les transitions d'absorption sont indiquées par des flèches pointillées, leurs énergies correspondent à la différence entre les états électroniques présentés à la Figure 6.3. Les transitions d'émission sont indiquées par des flèches en traits pleins. Les courbes pointillées représentent les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques pour les deux complexes. Les différences entre les surfaces diabatiques (harmoniques) et adiabatiques ont été multipliées par un facteur de 10 et sont indiquées par Δ_{im} et Δ_{py} pour les complexes du 1-méthylimidazole et de la pyridine, respectivement.

valeurs K_{xy} estimées selon les équations définies à la section précédente, et est supposée identique pour les deux complexes.

Pour tenir compte du couplage, nous avons défini pour la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental un modèle simplifié qui conserve une courbure variable du potentiel sur toute la coordonnée $Q_{Re=O}$, assez similaire à la surface représentant l'état fondamental de la Figure 6.4. Cette nouvelle surface est définie par l'équation 4.3, laquelle se résume à additionner un terme de couplage quadratique en fonction de $Q_{Re=O}$ et linéaire en fonction de $Q_{Re-N(ligand)}$ ($k_{couplage}Q_{Re=O}^2Q_{Re-N(ligand)}$) à l'équation décrivant la surface d'énergie potentielle harmonique.

Dans cette nouvelle équation l'effet du couplage est réduit à un seul terme, c'est-à-dire k_c . L'avantage de passer par ce modèle est qu'il nous permet de ne dépendre que de la constante de couplage k_c , au lieu d'utiliser la valeur estimée de K_{xy} et de trois autres paramètres inconnus pour décrire la surface de l'état fondamental. Des représentations graphiques de telles surfaces d'énergie potentielle ont été présentées et traitées aux Chapitres 3, 4 et 5, et plus particulièrement aux Figures 3.4, 4.8 et 4.9, ainsi que dans certaines publications scientifiques.^{17,19} Les spectres calculés à l'aide de ce nouveau modèle ont également été comparés aux spectres de luminescence expérimentaux des différents composés analysés. Les spectres d'émission calculés en considérant un état fondamental dont la surface d'énergie potentielle est décrite par l'équation 4.3 sont en meilleur accord avec les spectres expérimentaux que ceux calculés par un modèle purement harmonique. Comme il a précédemment été discuté, sur le spectre obtenu par des surfaces couplées, on remarque que la distribution d'intensité de chacun des ensembles de signaux varie tout au long de la progression principale, contrairement à la distribution d'intensité équivalente observée au sein des signaux calculés à l'aide du modèle totalement harmonique. Lors des calculs, toutes les valeurs des paramètres obtenus par le calcul harmonique ont été maintenues pour effectuer le calcul des spectres théoriques avec des surfaces couplées. À partir des calculs où l'on tient compte du couplage des coordonnées normales $Q_{Re=O}$ et Q_{Re-N} , des valeurs de constante de couplage $k_{couplage}$ de l'ordre de 11 cm^{-1} et 2 cm^{-1} ont été définies pour les complexes $trans\text{-}[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$ et $trans\text{-}[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$ respectivement, tel que rapporté au Tableau 6.1.

D'après ce tableau nous remarquons donc que le couplage entre les coordonnées normales est plus important pour le complexe du 1-méthylimidazole que pour celui du vinylimidazole, alors que les spectres publiés dans la littérature pour le composé *trans*-[ReO₂(pyridine)₄]⁺² ne semblent pas présenter d'évidence de couplage entre les coordonnées normales pour ce complexe. Tous les membres de la progression principale ont exactement la même forme et la constante de couplage $k_{couplage}$ est considérée comme négligeable. Pour cette série de complexes du type [ReO₂L₄]⁺ la constante de couplage $k_{couplage}$ semble augmenter lorsque l'énergie d'émission diminue. Cette tendance est confirmée par les résultats spectroscopiques obtenus pour les deux analogues *trans*-[ReO₂(en)₂]⁺ et *trans*-[ReO₂(Me₄en)₂]⁺. Pour ces deux composés des constantes de couplage de 6 cm⁻¹ et 3 cm⁻¹ ont été calculées, respectivement. Par la Figure 6.3, il nous a été possible de montrer qualitativement pourquoi la constante de couplage (k_c) est plus grande pour le composé du 1-méthylimidazole que pour le composé de l'éthylènediamine. Il semble que la courbe représentant l'état fondamental (¹A_{1g}) est plus influencée par l'état excité ¹A_{1g} aux faibles valeurs de $\Delta\pi$; ayant comme conséquence l'augmentation du couplage pour le complexe [ReO₂-(1-MeIm)₄]⁺.

Il est également possible d'expliquer cette tendance en retournant à la Figure 6.4 et en comparant les surfaces d'énergie potentielles dessinées pour le [ReO₂(1-MeIm)₄]⁺ (a) à celles définies pour le composé [ReO₂(py)₄]⁺ (b). On remarque à la Figure 6.4a que la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental du complexe du 1-méthylimidazole connaît une plus grande déviation au modèle harmonique (différence entre la courbe en trait plein et la courbe en trait pointillé) que celle du complexe de la pyridine (Figure 6.4b). En d'autres termes les déviations de la surface harmonique sont plus grandes pour les faibles valeurs de $\Delta\pi$. Cette différence marquée entre les courbes est une conséquence de la plus grande séparation énergétique des états couplés (¹A_{1g,fondamental} et ¹A_{1g,excité}) pour le complexe de la pyridine. Au bas de la Figure 6.4a sont ajoutées en petit trait pointillé les courbes, multipliées par un facteur de 10, résultant de cette différence. Les changements inhabituels de la structure vibronique observés sont donc une conséquence directe du couplage se produisant entre l'état fondamental et un état électronique excité de même symétrie.

Les composés *trans*-dioxo du rhénium(V) présentent des spectres électroniques détaillés et intéressants au niveau de la structure vibronique, donnant lieu à de nouvelles informations importantes. Il est notamment possible d'évaluer l'importance de plusieurs facteurs aidant à définir les états électroniques excités et les variations structurales dans ces états. Les tendances présentées dans ce travail pourraient être utilisées dans le but de trouver de nouveaux complexes avec des propriétés luminescentes définies "sur mesure".

Bibliographie

- 1 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1373.
- 2 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346.
- 3 Landrum, G. *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP)*; version 2.0; Landrum, G., Ed.; Cornell University, 1997, disponible sur le site <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>.
- 4 Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7836.
- 5 Lock, C. J. L.; Turner, G. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 923.
- 6 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.
- 7 Miskowski, V. M.; Gray, H. B.; Hopkins, M. D., dans: Che, C.-M.; Yam, V.W.-W., Eds.; *Advances in Transition Metal Coordination Chemistry*; Vol. 1, JAI Press: Greenwich, CT, 1996; p. 159 et les références citées.
- 8 Hitchman, M. A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 821.
- 9 König, E.; Kremer, S. *Ligand Field Energy Diagrams*; Plenum Press: New York and London, 1977.
- 10 Jorgensen, C. K. *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, *4*, 73.
- 11 Porterfield, W. W. *Inorganic Chemistry A Unified Approach*; 1st ed.; Addison-Wesley Publishing Company: Don Mills, Ontario, 1984.
- 12 Bertini, I.; Gatteschi, D.; Scozzafava, A. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 203.
- 13 Lever, A. B. P.; London, G.; McCarthy, P. J. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3172.
- 14 Lever, A. B. P.; Walker, I. M.; McCarthy, P. J.; Mertes, K. B.; Jircitano, A.; Sheldon, R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2252.
- 15 Heller, E. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368.
- 16 Zink, J.I.; Kim Shin, K.-S., dans Volman, D.H.; Hammond, G.S.; Neckers, D.C. Eds.; *Advances in Photochemistry*; Vol. 16, Wiley: New York, 1991; p. 119.
- 17 Wexler, D.; Zink, J.I.; Reber, C., dans: Yersin, H. Ed.; *Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes I; Topics in Current Chemistry Series*; Vol. 171, Springer: Berlin, 1994; p. 173.
- 18 Kettle, S. F. A. *Physical Inorganic Chemistry* Sausalito, California, 1996.
- 19 Tannor, D. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3341.

Chapitre 7:

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE CERTAINS COMPOSÉS RHÉNIUM-OXO ET RHÉNIUM-NITRURO

7.1 Introduction

Le rhénium, en plus de posséder un vaste domaine de degrés d'oxydation (de -3 à +7), est un métal présentant une chimie organométallique très intéressante. Au cours des dernières années, plusieurs articles scientifiques ont été écrits et publiés en rapport aux synthèses, aux structures cristallographiques et aux propriétés spectroscopiques de différents complexes du rhénium sous différents degrés d'oxydation.^{1,2,3} Au nombre des ligands, on retrouve principalement les halogènes, les ligands phosphorés, azotés et oxygénés, tels que présentés dans les chapitres précédents.

Au cours des trois derniers chapitres, différents complexes *trans*-dioxo du rhénium(V) et de l'osmium(VI) ont été étudiés en détail. Ce nouveau chapitre présente la spectroscopie électronique de nouveaux composés où le rhénium est de degré d'oxydation +3 et +5. En fait, deux types de composés complètement différents seront discutés. Le premier type de produit qui sera abordé dans ce chapitre comprend des composés organométalliques du Re(III) et du Re(V), où des ligands organiques (acétylène, 2-butyne, diphénylacétylène (tolan) et 1,4-butadiène) font partie de la sphère de coordination du métal seront étudiés à basse température. Des cinq composés suivants, les trois premiers nous ont été donnés par le Dr. Roland A. Fischer du *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München* d'Allemagne. Les composés $\text{ReBr}_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3)$ (1), $\text{ReBr}_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2)$ (2), $\text{ReO}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5)$ (3), $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3)$ (4) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{H-C}\equiv\text{C-H})$ (5), représentés à la Figure 7.1, ont été

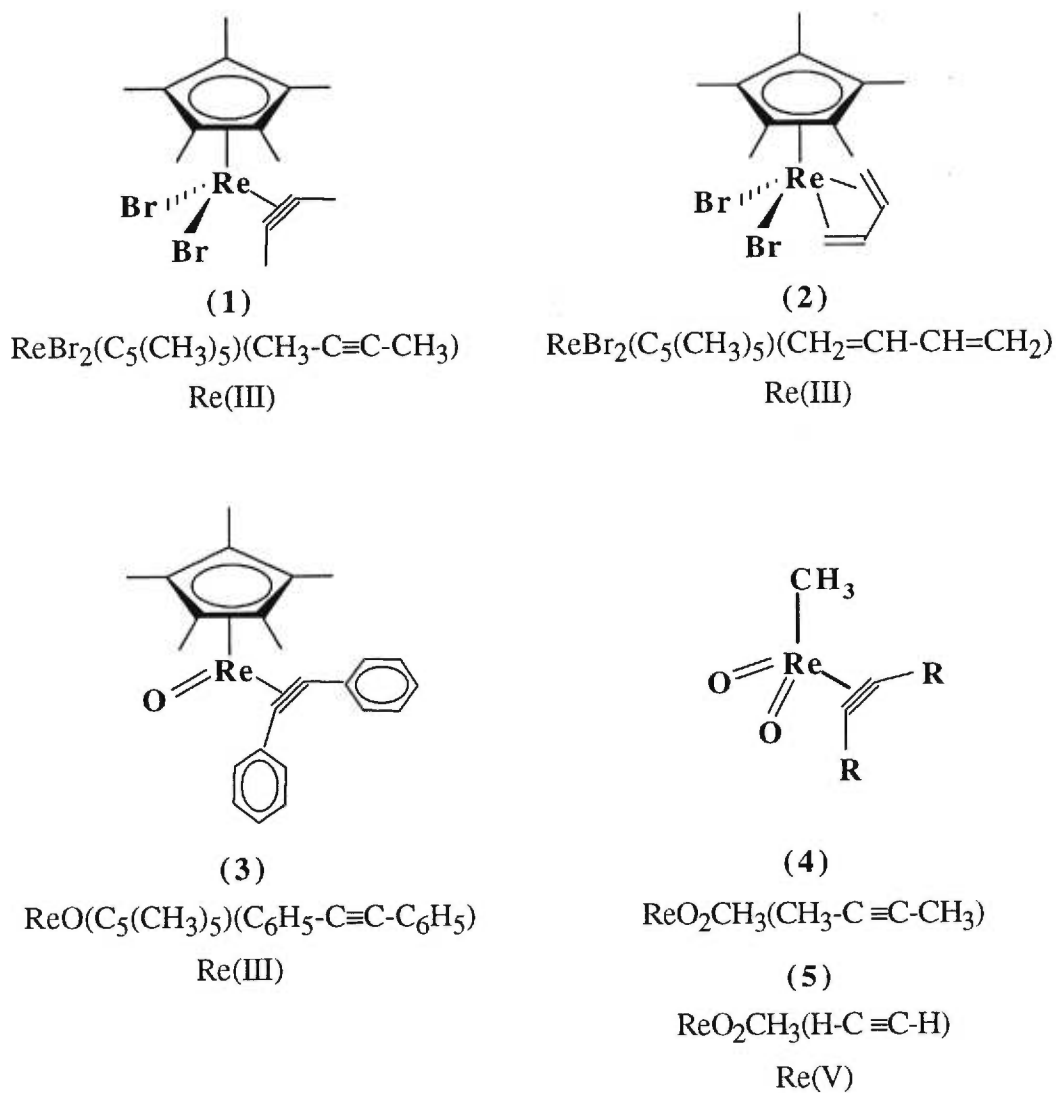


Figure 7.1: Complexes organométalliques du Re(III) et du Re(V) étudiés par spectroscopie d'absorption et de luminescence à basse température.

choisis d'après la grande variété des ligands présents dans la sphère de coordination du métal et du degré d'oxydation de ce dernier. L'intérêt porté à ces complexes tient compte de deux aspects innovateurs et intéressants. D'abord, les complexes forment une nouvelle classe de composés organométalliques très intéressants, tant au niveau structural qu'au niveau électronique. Aussi, et c'est d'autant plus important pour nous, la spectroscopie d'absorption et de luminescence ainsi que les propriétés des états excités de ces composés étaient jusqu'à tout récemment inconnus. De plus, tous ces composés possèdent un faible indice de coordination et sont de symétrie C_s .

Les composés 1 à 3 sont des complexes où l'atome métallique est de degré d'oxydation +3 (configuration électronique: $[Xe] 5d^4$), alors que les complexes 4 et 5 possèdent un rhénium de degré d'oxydation +5 (configuration électronique: $[Xe] 5d^2$) comme atome central. Les différences spectroscopiques qui ressortent de l'étude de ces molécules indiquent l'importance du type de ligand présent et du degré d'oxydation du métal sur l'énergie du premier état électronique émissif. Les bandes d'émission de tous ces composés se situent dans la région du proche infrarouge (PIR), à une énergie beaucoup plus faible que celles rapportées par Lees⁴, pour d'autres composés organométalliques du rhénium.

Le deuxième type de molécule étudié met en valeur quatre nouveaux complexes de Re(V) sur lequel on retrouve des ligands bidentates hétéronucléaires, mais surtout des unités $Re \equiv O$ et $Re \equiv N$ à liaisons multiples. Les composés ont été synthétisés et les structures cristallographiques ont été résolues par Frédérique Loiseau et Fabienne Connac^{5,6} dans le laboratoire du Dr. Michèle Dartiguenave de l'*Université Paul-Sabatier* de Toulouse. Les quatre composés en question sont schématisés à la Figure 7.2. Deux ligands bidentates dont les points d'attache sur le rhénium(V) sont un atome d'oxygène et un atome de phosphore ont été utilisés pour cette étude. Pour chacun des ligands deux complexes ont été préparés, sur le premier de ces complexes nous retrouvons une unité rhénium-oxo alors que le deuxième possède une unité rhénium-nitruro. Pour les complexes $ReOCl(O^{\wedge}P)_2$ (6) et $ReN(PPh_3)(O^{\wedge}P)_2$ (7), le ligand principal est le 1-phényl-2-(diphénylphosphino) éthanone ($O^{\wedge}P$), alors que le ligand utilisé pour les complexes $ReOCl(OPhP)_2$ (8) et $ReN(OPhP)_2$ (9) est le 2-(diphénylphosphino)phénol (OPhP). L'étude spectroscopique des quatre complexes nous a permis une fois de plus d'observer l'importance de l'effet des ligands sur l'énergie du

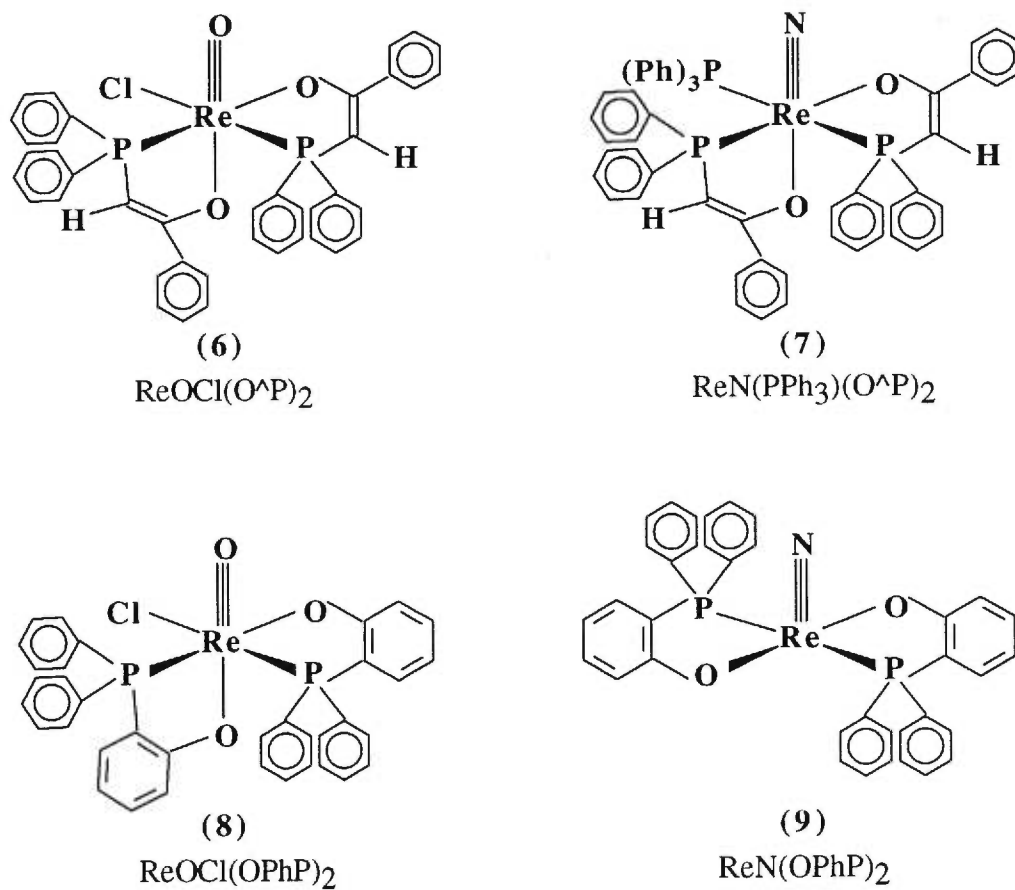


Figure 7.2: Molécules utilisées pour l'étude spectroscopique des composés rhénium-oxo et rhénium-nitruro.

premier état excité. Par cette série de complexes, l'emphase est mise sur la fonction oxo et nitruro, ainsi que sur la nature du sixième ligand.

7.2 Les complexes organométalliques rhénium-oxo

7.2.1 Résultats spectroscopiques

Les spectres de luminescence de quatre des cinq composés présentés à la Figure 7.1 ont été mesurés à des températures variant de 6 K à la température ambiante (298 K). Les bandes d'émission mesurées s'étendent entre 550 nm ($18\,200\text{ cm}^{-1}$) et 1500 nm (6700 cm^{-1}), c'est-à-dire à la fin du domaine de visible et dans le proche infrarouge; formant ainsi un domaine de longueur d'onde relativement étendu pour une série de complexes organométalliques d'un même métal. La Figure 7.3 illustre les bandes de luminescence mesurées à deux températures pour les complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (2), $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4). Aucune bande d'émission n'a été détectée pour le composé $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ (1) à une longueur d'onde inférieure à 2 000 nm ($5\,000\text{ cm}^{-1}$), indiquant probablement que des processus de relaxation non-radiative très efficaces se produisent au niveau de l'état excité de plus basse énergie. Les complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (2) et $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3) luminescent à une énergie située dans le proche infrarouge (PIR), à une longueur d'onde non détectable par l'oeil. Par contre, pour les deux complexes $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{acétylène})$ (5) une luminescence orangée très intense est observée, à basse température.

Le spectre d'émission du composé $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{acétylène})$ (5) a également été mesuré à basse température (20 K). Le spectre obtenu est très similaire à celui du composé analogue de la 2-butyne (composé 4), le maximum d'émission se situant à une énergie légèrement plus élevée ($14\,900\text{ cm}^{-1}$ vs $14\,200\text{ cm}^{-1}$). Il a été impossible de mesurer les spectres d'émission de ce composé à température variable, compte tenu de son instabilité. Le composé avait été maintenu au congélateur jusqu'à son utilisation spectroscopique. Nous considérons que le temps de préparation de l'échantillon pour la mesure du spectre de luminescence additionné à la période de refroidissement à l'intérieur du cryostat ont probablement été suffisants pour amorcer la dégradation du produit. De plus, le complexe, déjà instable, a été soumis à une irradiation au xénon d'une puissance de l'ordre de 150 W. En résumé, seul le spectre à 20 K a pu être mesuré, suite à quoi l'échantillon avait bruni, le rendant ainsi inutilisable.

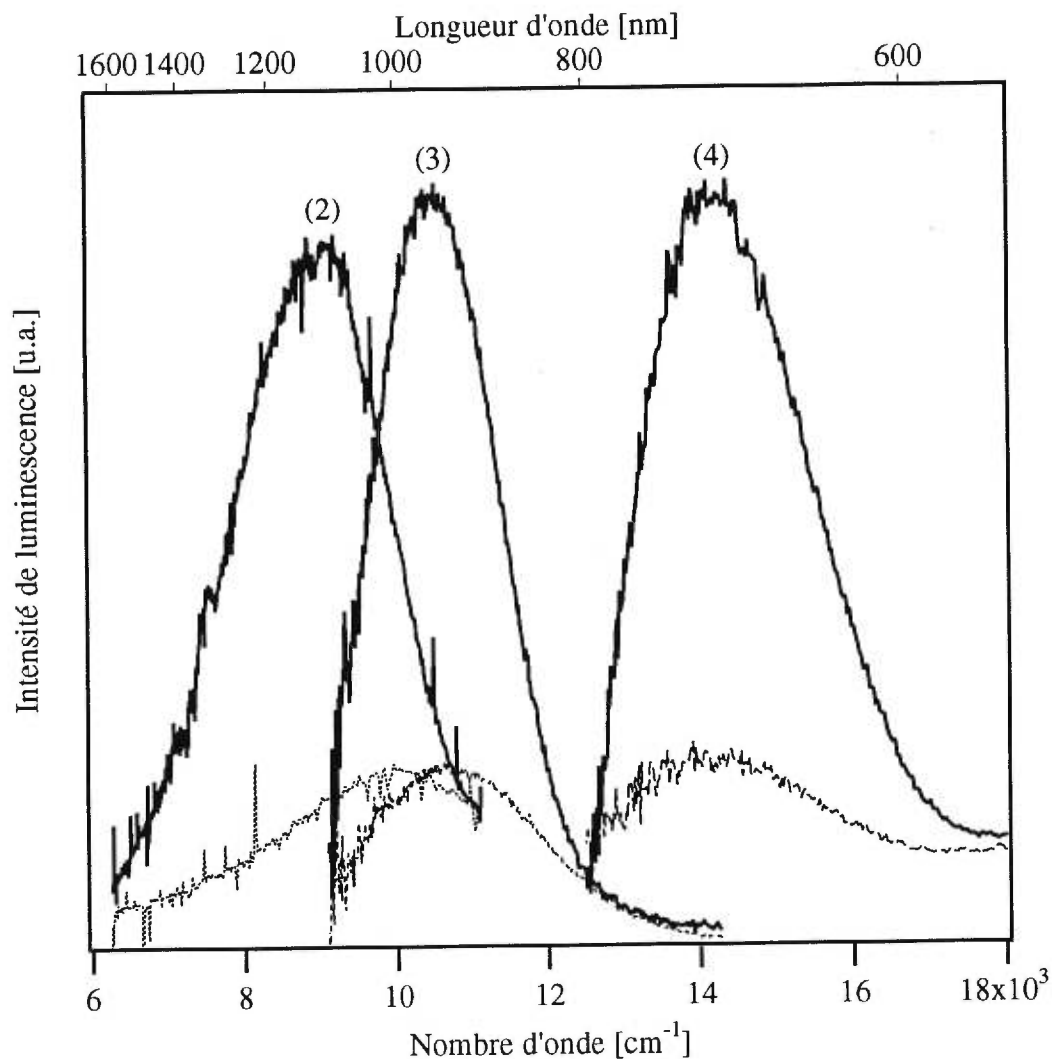


Figure 7.3: Spectres de luminescence à température variable des complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ à 20 K et 150 K (2), $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ à 6 K et 100 K (3) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ à 8 K et 130 K (4). Les courbes en traits pleins représentent les spectres à basse température, alors que les spectres à hautes températures sont représentés par différents traits pointillés.

La comparaison des spectres de luminescence des deux composés dioxygénés analogues (composés 4 et 5) illustre la faible influence de la nature des substituants sur le ligand alcyne sur l'énergie d'émission et sur les propriétés des états impliqués. Le fait d'utiliser l'acétylène ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) au lieu du ligand 2-butyne ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) entraîne, tel que mentionné plus haut, un léger effet hypsochromique sur la position de la bande de luminescence mesurée.

Il est montré par la comparaison précédente que la nature du ligand portant la triple liaison (fonction alcyne) influence très peu l'énergie de luminescence des deux complexes étudiés. Il devient alors assez évident, lorsque l'on regarde la Figure 7.3, que le ligand alcyne présent sur chacun des complexes n'est probablement pas responsable de la grande différence énergétique observée pour les trois complexes y figurant. Il reste donc sur chacun des complexes un autre ligand organique, le pentaméthylcyclopentadiène (Cp^* , $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) sur les complexes (2) et (3) et un groupement CH_3^- sur le composé (4). En comparant à nouveau les composés (2) et (3) sur la Figure 7.3, il est peu probable que le groupement Cp^* influence de façon considérable l'énergie d'émission mesurée. À partir de cette observation, nous supposons que le groupement CH_3^- n'influence pas vraiment plus l'énergie des composés (4) et (5). Ne reste alors sur les complexes que les ligands bromo et oxo. Dans l'ordre, il reste deux unités bromo sur le composé (2), une seule unité oxo sur le composé (3) et deux unités oxo sur les composés (4) et (5); et nous croyons que ce sont ces ligands qui auraient le pouvoir d'influencer autant l'énergie du premier état excité.

Comme il nous a été donné de l'observer dans la majorité des cas étudiés auparavant, les intensités de luminescence de ces complexes diminuent rapidement avec une augmentation de la température. À la Figure 7.3, les spectres de luminescence à basse température (6 - 20 K) sont comparés aux spectres à haute température (100 - 150 K) des mêmes composés. À la température de la pièce (298 K), une faible émission était détectable pour les composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (2) et $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3), alors que pour le composé $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4), aucune émission n'était détectable. La Figure 7.4 illustre les courbes de décroissance de l'intensité de luminescence des trois composés de la Figure 7.3 en fonction de la température.

Il est possible d'établir une corrélation entre ces courbes de décroissance et le

type de ligand présent sur le rhénium. Ici nous comparons des composés qui contiennent tous, comme il a été détaillé plus haut, deux ligands organiques. D'abord un alcyne, puis un ligand organique quelconque (CH_3^- ou Cp^*). Il est donc raisonnable de penser que les variations d'intensité de luminescence observées à la Figure 7.4, en plus de l'énergie de luminescence, soient fortement influencées par la présence des ligands bromo et oxo présents dans la sphère de coordination du rhénium central. En fait les complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ et $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$, qui possèdent respectivement deux groupements bromo et un seul groupement oxo, présentent des courbes de décroissance d'intensité assez similaires. Dans les deux cas, l'intensité de luminescence diminue lentement en fonction de la température, sans présenter de baisse subite. Par contre, le composé $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$, montre une courbe de décroissance beaucoup plus abrupte, où à 100 K il ne reste que 25% de l'intensité de luminescence mesurée à 6 K. À partir de 150 K l'intensité de luminescence du $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ est tellement faible qu'elle est considérée nulle, alors que 35% de l'intensité est toujours détectable à 230 K pour le $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et que 23% de l'intensité est toujours détectable à 250 K pour le $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$. Un tel comportement peut être expliqué par le fait que le complexe $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ possède deux groupements oxo. Lors de la relaxation du complexe, une quantité de l'énergie absorbée est perdue sous forme de relaxation non radiative. Cette énergie peut être captée par les unités qui vibrent à haute fréquence (entre autres les unités $\text{Re}=\text{O}$). Donc si on s'en tient à cette explication, plus on aurait d'unité vibrant à haute fréquence dans un complexe, plus la relaxation non radiative serait efficace. C'est ce que l'on observe sur la Figure 7.4. Pour le complexe $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ deux unités peuvent absorber l'énergie, comparativement au complexe $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ qui ne possède qu'un groupement $\text{Re}=\text{O}$.

Les spectres d'absorption des quatre composés ont également été mesurés à basse température et en solution. Les spectres d'absorption à l'état solide des composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ (1) et $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (2) sont réunis sur la Figure 7.5a, alors que les spectres des composés $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4) sont réunis sur la Figure 7.5b. On observe que les bandes d'absorption des composés (1) et (2), possédant deux groupements bromo, débutent dans la région du proche infrarouge, donc à des énergie relativement faible. Pour le composé $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ il ne nous est pas possible de présenter la totalité de la bande d'absorption.

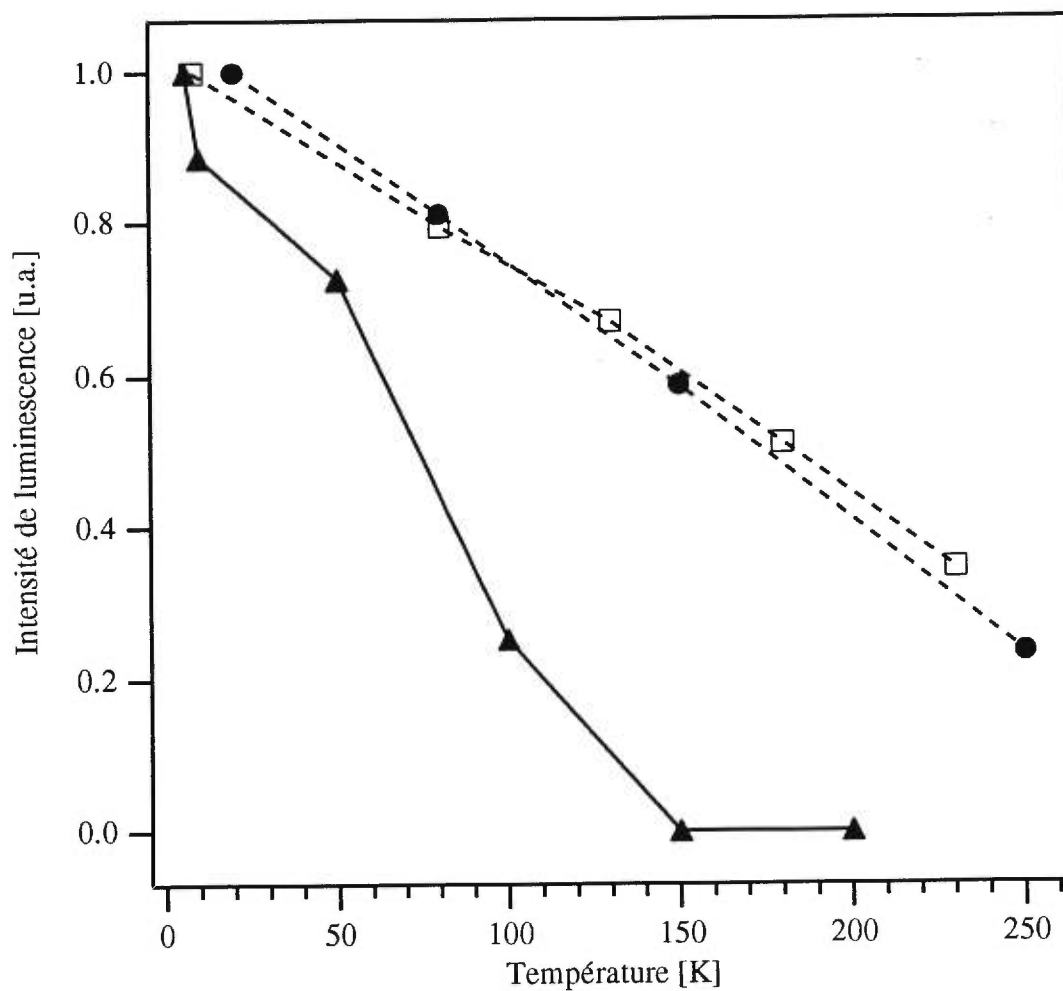


Figure 7.4: Variation des intensités de luminescence en fonction de la température pour les composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (●), $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (□) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (▲).

Ce composé est très sombre (cristaux bleu-noir) et il a été impossible d'atténuer suffisamment la puissance du faisceau de référence du spectrophotomètre pour permettre de mesurer tout le spectre sans que l'absorption ne plafonne. Pour leur part les composés (3) et (4), qui contiennent un ou deux groupements oxo, montrent des bandes d'absorption dans le domaine du visible.

Les énergies de la première bande d'absorption de chacun des composés présentent une variation similaire à celle qui a été observée pour les maxima des bandes de luminescence. On retrouve dans l'ordre énergétique le complexe $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne}) < \text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène}) < \text{ReOCp}^*(\text{tolan}) < \text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$. L'intensité des bandes d'absorption ainsi que leur position ne varient que très légèrement en fonction de la température, tel que rapporté dans la littérature pour une série de composés organométalliques du rhénium contenant une seule unité oxo.⁷ Les énergies des maxima des bandes mesurées par spectroscopie de luminescence et d'absorption à basse température, ainsi que les valeurs de déplacement de Stokes (Stokes Shift) sont résumés au Tableau 7.1

Tableau 7.1: Énergies des maxima des bandes de luminescence et d'absorption des composés organométalliques du rhénium.

Complexes	$E_{\text{max, abs.}}$ [cm^{-1}]	$E_{\text{max, lum.}}$ [cm^{-1}]	Dépl. Stokes [cm^{-1}]
(1) $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$	7 000 ^a	---	---
(2) $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$	12 700 ^b	9 000 ^c	3 700
(3) $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$	15 100 ^b	10 900 ^c	4 200
(4) $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$	18 000 ^b	14 200 ^c	3 800
(5) $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{acétylène})$	---	14 900 ^c	---

a T=25K *b* T=80K *c* T=15K

Les spectres d'absorption en solution ont été mesurés pour les quatre mêmes composés. Vu l'instabilité des composés en solution, ces dernières ont été préparées au moment de prendre la mesure. Sur les spectres d'absorption en solution des composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$, les bandes d'absorption de plus basse énergie ne sont pas aussi facilement discernables que celles présentés à la Figure 7.5. Des coefficients d'extinction molaire de l'ordre de 5, 33 et

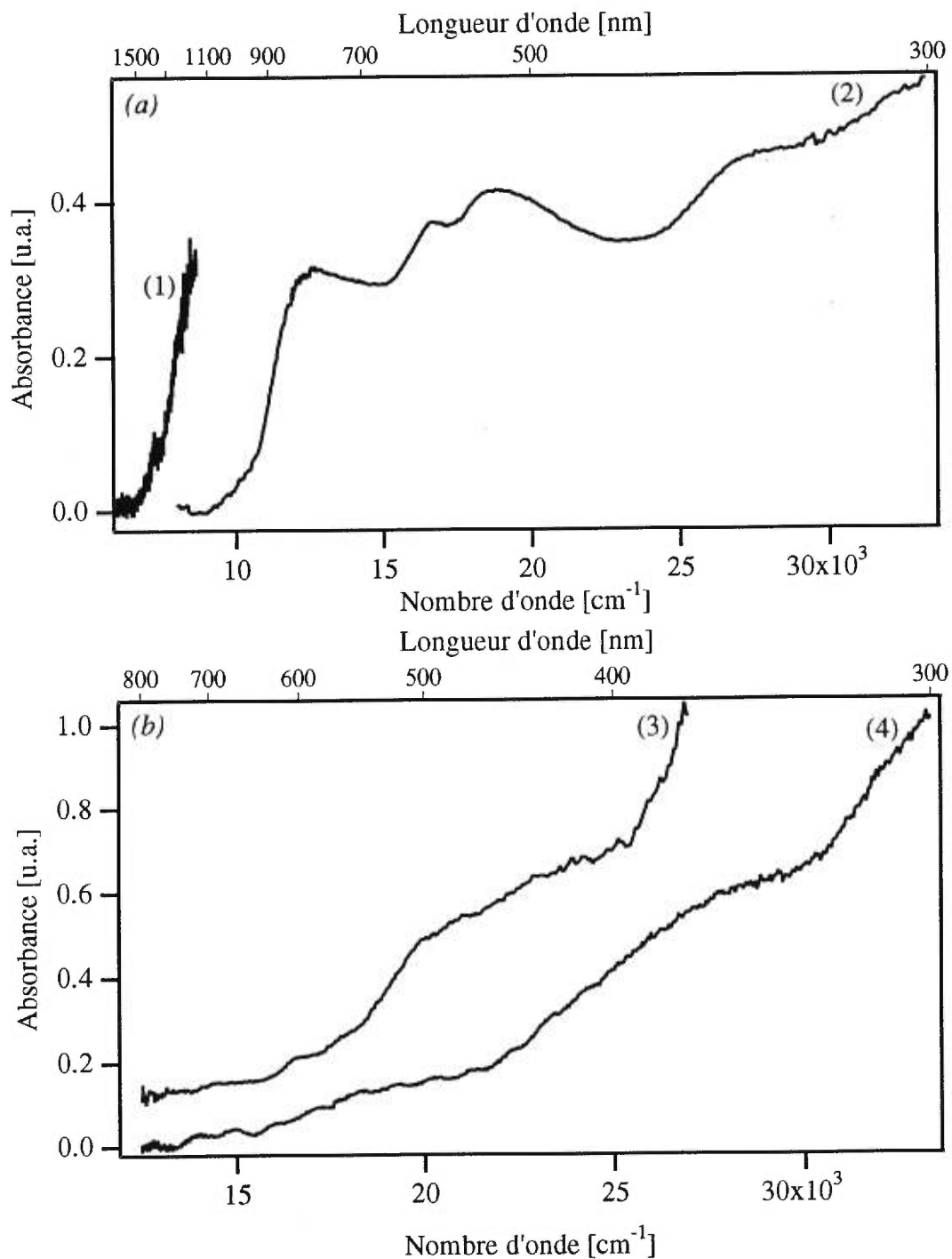


Figure 7.5: Spectres d'absorption à l'état solide des composés
 (a) $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ à 80 K (1) et $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ à 20 K (2)
 (b) $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ à 6 K (3) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ à 6 K (4).

$<1 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$ ont respectivement été déterminés pour la première bande d'absorption de ces trois composés. Le Tableau 7.2 résume les conditions expérimentales, les différentes transitions observées ainsi que les coefficients d'extinction molaire qui y sont associés.

Tableau 7.2: Résultats de spectroscopie d'absorption en solution des complexes organométalliques du rhénium.

Complexes	λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
(1) $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})^a$	700	365
	510	1134
	340	4713
(2) $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})^a$	790	5
	520	62
	360	124
(3) $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})^a$	660	33
	500	200
	420	450
(4) $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})^b$	555	< 1
	360	193
Solvants:	<i>a</i> Dichlorométhane	<i>b</i> Hexane

7.2.2 Discussion des résultats

Les spectres d'émission et d'absorption de cinq complexes organométalliques du rhénium(III) et (V) ont été étudiés au cours de cette portion de chapitre. Les résultats obtenus démontrent la très grande variation dans l'énergie du premier état électronique excité, dépendant des ligands se trouvant sur le rhénium central. Il a donc été possible, pour les cinq complexes, de tirer une relation entre les énergies des états émissifs et la nature des ligands présents sur l'atome métallique central.

L'absence de luminescence du composé $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ ne serait pas seulement due à la faible énergie du premier état excité. Elle pourrait également être causée, du moins en partie, par la nature différente de cet état. Dans certains cas, de larges distorsions structurales se produisent dans les états excités, ce qui implique que

les processus de relaxation non-radiative deviennent plus efficaces que lorsque les états émissifs sont moins distordus. À la lueur des résultats obtenus, nous croyons que ce composé ferait partie de cette catégorie de produit.

Il a déjà été montré pour une série de composés cyclopentadiène du nickel(II), comprenant entre autres des ligands anioniques de type halogénure ou oxyde, que les énergies des bandes d'absorption *d-d* suivaient l'ordre logique de la série spectrochimique.⁸ Suivant ces corrélations établies pour le nickel(II), nous nous attendons à ce que le premier état excité des composés bromo étudiés (1 et 2) soit situé à une énergie inférieure à celle des composés contenant des ligands oxo (3 et 4). Les spectres présentés aux Figures 7.3 (luminescence) et 7.5 (absorption) sont parfaitement en accord avec ces observations. De plus, pour appuyer ces hypothèses, l'énergie du premier état émissif du $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$, possédant un seul ligand oxo, est effectivement observée à une énergie inférieure à celles des composés $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{acétylène})$, où l'on retrouve deux unités oxo.

Les longueurs de liaison métal-oxygène varient d'un complexe à l'autre. Une liaison rhénium-oxygène de l'ordre de 1,709(2) Å⁹ est donnée pour le composé $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3) et des liaisons de 1,668(5) Å et 1,723(5) Å¹⁰ sont connues pour le $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4). Ces longueurs de liaison sont plus courtes qu'au sein des complexes *trans*- $[\text{ReO}_2]^+$,^{11,12} mais toutefois légèrement plus longues que les liaisons $\text{Re}\equiv\text{O}$ de certains composés organométalliques rapportées dans la littérature.¹³ Les énergies de l'état émissif des deux composés dioxo $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{acétylène})$ diffèrent par moins de 1000 cm^{-1} des maxima de bandes de luminescence de certains composés organométalliques contenant l'unité $\text{Re}\equiv\text{O}$.⁷ Cette comparaison illustre la limite d'application de la théorie du champ des ligand à notre série de composés organométalliques. Les énergies des transitions observées dans ce travail ne semblent pas dépendre autant des longueurs de liaison métal-ligand que la théorie du champ des ligands le suggère. Nous avons également observé que le degré d'oxydation du rhénium ne semble pas être la principale cause à l'énergie du premier état électronique excité. Il est possible de vérifier cette affirmation en comparant l'énergie des maxima de bandes de luminescence du composé $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (14 200 cm^{-1}) et des composés du rhénium(III) $\text{ReOI}(2\text{-butyne})_2$ (15 700 cm^{-1}), $\text{ReOI}(\text{tolan})_2$

(15 500 cm^{-1}) et $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)(2\text{-butyne})_2]\text{SbF}_6$ (14 900 cm^{-1}) rapportés dans la littérature.⁷

Les énergies du premier état excité, déterminées d'après les spectres de luminescence et d'absorption expérimentaux, sont résumées de façon schématique à la Figure 7.6 pour quatre des cinq composés étudiés. Puisque les valeurs des origines électroniques (E_0) ne sont pas accessibles pour tous les complexes, le premier état excité pour les complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ a été situé de sorte que l'énergie lue sur la figure représente l'énergie au maximum de la bande de luminescence. Pour le complexe $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$, l'état électronique excité a été estimé à partir du début du spectre d'absorption, puisque le spectre de luminescence expérimental n'a pu être mesuré. D'ailleurs, la flèche en trait pointillé indique que l'énergie absorbée lors de la transition est éliminée par des processus de relaxation non radiative.

Les faibles intensités des premières bandes d'absorption des trois complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (2), $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3) et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4) sont représentatives de transitions $d-d$ centrées sur le métal. Cette attribution est supportée par les faibles valeurs des coefficients d'absorptivité molaire évalués à partir des spectres d'absorption en solution. Une étude basée sur les calculs d'orbitales moléculaires pour des systèmes mono-oxo confirme cette hypothèse.² Il a toutefois été impossible de déterminer le coefficient d'absorptivité molaire pour la première bande d'absorption du composé $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$ (1) compte tenu de limitation instrumentale.

Les spectres d'absorption des composés $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (Figure 7.5b) présentent des bandes d'absorption à des énergies plus élevées. Ces dernières sont beaucoup plus intenses que les bandes associées aux bandes de luminescence (qui sont interdites par le spin), démontrant bien qu'elles sont des transitions $d-d$ permises par le spin. Le spectre du composé $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ est bien différent de ceux des composés $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$. Effectivement, ce spectre présente plusieurs bandes d'absorption d'intensité plus ou moins comparable dans tout le domaine du visible. Ces différentes bandes pourraient bien indiquer que le composé existe sous différentes géométries de coordination selon

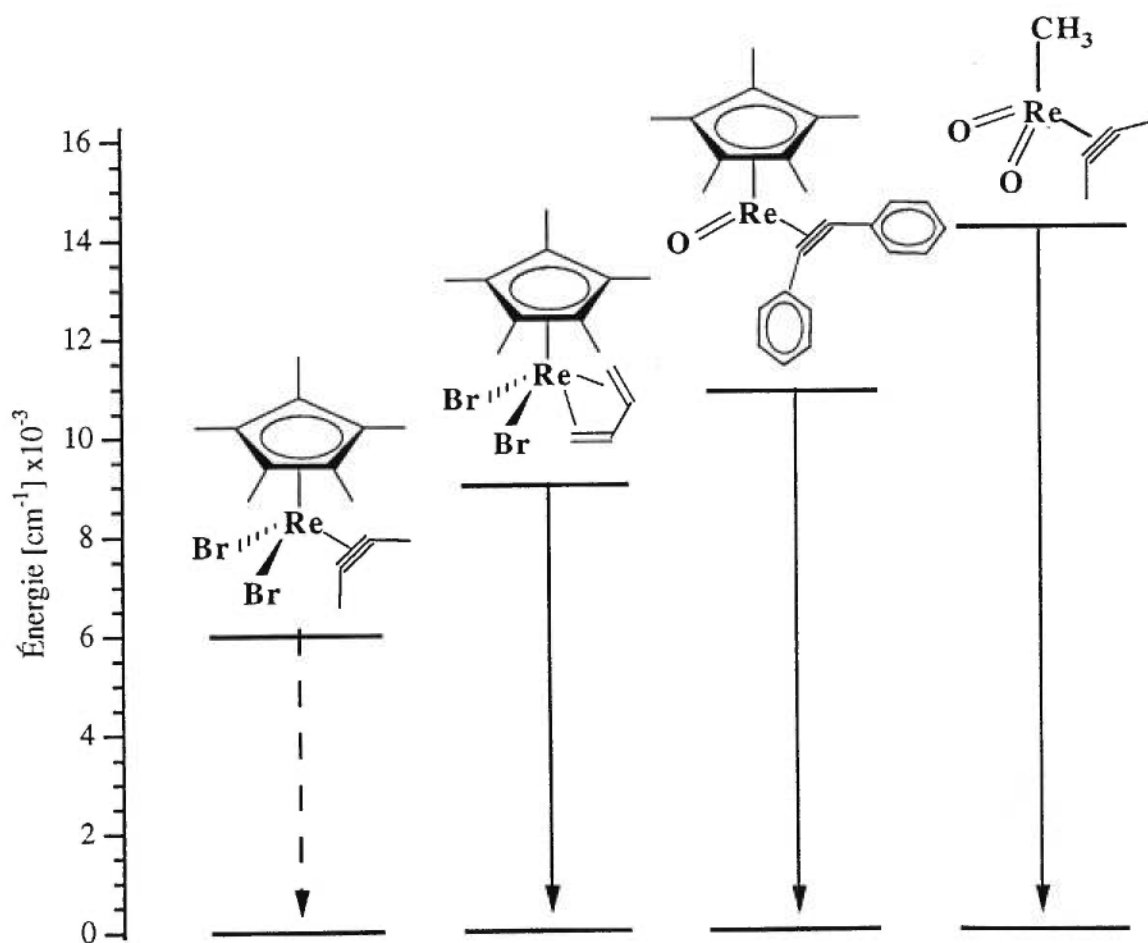


Figure 7.6: Énergies du premier état excité pour la série de composés organométalliques du rhénium(III) et (V). Les flèches en trait plein indiquent les transitions observées par spectroscopie de luminescence, alors que la flèche en trait pointillé indique un processus de relaxation non-radiative efficace.

la longueur d'onde. Une explication à cette série de bandes d'absorption pourrait être que des transitions de transfert d'électron intra- et intermoléculaires auraient lieu. Malgré les différences évidentes au niveau des spectres d'absorption, les énergies des premiers états excités ont tout de même quelques caractéristiques communes pour les trois composés principaux (composés 2, 3 et 4) de cette étude. Ces similarités s'illustrent, entre autres, au niveau des largeurs de bandes obtenues des spectres de luminescence à mi-hauteur et par les faibles coefficients d'absorptivité molaire déterminés des spectres d'absorption en solution; supportant ainsi l'attribution de ces bandes à des transitions *d-d*.

Les intensités de luminescence présentent une décroissance marquée avec l'augmentation de la température, tel que rapporté dans la littérature,⁷ où il était montré que les durées de vie de luminescence décroissaient de façon parallèle par rapport aux intensités de luminescence. Les rendements quantiques de ces émissions sont faibles et les durées de vie devraient être beaucoup plus courtes que celles attendues pour des transitions purement radiatives.⁷ Les durées de vie de luminescence des complexes $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ n'ont pas été mesurées puisque celles-ci ont une utilité relativement limitée en ce qui a trait à la caractérisation des états émissifs. La décroissance dans l'intensité de luminescence peut être reliée au type et au nombre de ligands sur la molécule. Il a été montré que la décroissance la plus prononcée dans l'intensité de luminescence est observée pour le composé $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ (4), qui contient deux oscillateurs à haute fréquence du type rhénium-oxo. Un discernement entre les composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ (2) et $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ (3) est plus difficile. Une explication est donnée à l'intérieur de ce chapitre, mais il faut également tenir compte des autres oscillateurs à haute fréquence, telles les vibrations C-H, qui peuvent jouer un rôle important dans la dynamique de relaxation. Il faut d'ailleurs se rappeler de la Figure 7.4 où les courbes de décroissance de l'intensité de luminescence de ces deux composés sont presque superposées l'une sur l'autre. Cette conclusion est en accord avec Reber et Zink,⁷ où une corrélation qualitative entre la décroissance dans les intensités et les durées de vie de luminescence et le nombre de groupement C-H a été établie. Cependant, un argument de cet ordre néglige l'importance des processus de transfert d'énergie intermoléculaires vers des impuretés, pourtant importants dans certains systèmes organométalliques à l'état solide^{14,15}. Dans ce cas, une analyse quantitative de la dépendance des intensités de

luminescence en fonction de la température devient impossible à partir des données expérimentales dont nous disposons.

Les valeurs de déplacement de Stokes (Stokes shift) pour les composés $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$, $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ sont incluses dans le Tableau 7.1. Les grandes valeurs obtenues indiquent que les molécules subissent des changements structuraux importants entre l'état fondamental et le premier état excité. Pour les trois complexes étudiés, on note très peu de changement dans la grandeur des déplacements de Stokes obtenus (3400 à 3700 cm^{-1}), contrairement à la grande variation observée au niveau de l'énergie des bandes de luminescence. Contrairement à la majorité des complexes *trans*-dioxo étudiés précédemment, le fait que les bandes de luminescence soient non résolues ne nous permet pas de définir les variations des longueurs de liaison au sein de la molécule. Cependant la similitude entre les largeurs de bandes obtenues par luminescence et par absorption et celles décrites dans la littérature⁷ suggère des distorsions dans l'état excité similaires à celles publiées pour les composés $\text{ReOI}(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2$ et $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]\text{SbF}_6$.

Ce travail illustre donc le large domaine d'émission qu'il est possible de couvrir avec des composés organométalliques du rhénium(III) et (V), classant par le fait même ces produits comme de nouveaux chromophores pour le domaine du proche infrarouge. Il a été montré que les variations observées au niveau de l'énergie des transitions et des intensités de luminescence était directement reliée aux ligands présents sur l'atome métallique central, plutôt qu'au degré d'oxydation de ce dernier.

7.3 Les composés rhénium(V)-oxo et rhénium(V)-nitruro

7.3.1 Résultats spectroscopiques

Récemment, beaucoup d'intérêt a été porté envers des études spectroscopiques et photochimiques de composés métal-oxo,^{7,16-24} notamment les composés *trans*-dioxo du rhénium(V) et de l'osmium(VI) entourés de ligands donneurs azotés, comme en témoigne ce travail. Peu de publications portent sur des complexes où l'on retrouve l'unité chimique MⁿN (métal-nitruro), si ce n'est de travaux portant sur des composés [X₄OsⁿN].^{25,26} Une étude comparative datant du début de la décennie 1990²² a permis d'établir une différence de 3 000 cm⁻¹ entre les bandes de luminescence d'analogues *trans*-dioxo et nitruro. Le travail présenté ici propose la comparaison de spectres de luminescence de complexes où l'on retrouve une seule unité métal-ligand à liaisons multiples ReⁿO et ReⁿN. On retrouve également sur le rhénium la présence de ligands chélatants composés d'atomes complexants de phosphore et d'oxygène.

La série de composés étudiés est présentée à la Figure 7.2 du présent chapitre. Les composés ReOCl(OⁿP)₂ (6), ReN(P(C₆H₅)₃)(OⁿP)₂ (7) et ReOCl(OPhP)₂ (8) possèdent une structure octaédrique déformée,^{5,6} alors qu'une structure pyramidale à base carrée est proposée pour le composé ReN(OPhP)₂ (9), basée sur les résultats de spectroscopie infrarouge, de RMN ³¹P et d'analyse élémentaire. Au centre de chacun de ces complexes nous retrouvons un rhénium(V). Les ligands bidentates apportent chacun une charge négative, de même que le chlore et la triphénylphosphine est un ligand neutre. Au sein des complexes (6) et (8), l'unité ReⁿO apportera également deux charges négatives, alors que l'unité ReⁿN contribuera pour trois charges négatives pour les composés (7) et (9). Cette série nous permet donc de mesurer l'effet des groupements ReⁿO et ReⁿN sur les spectres de luminescence de ces composés. L'effet causé par les ligands environnants sera également étudié.

La Figure 7.7 présente les spectres d'émission des composés ReN(PPh₃)(OⁿP)₂ (7), ReOCl(OPhP)₂ (8) et ReN(OPhP)₂ (9). Les courbes de luminescence des composés ReOCl(OⁿP)₂ (6) et ReOCl(OPhP)₂ (8) sont très similaires en allure et en énergie, ainsi seul le spectre du composé (8) est présenté pour éviter de surcharger la

figure. La grande similitude entre les spectres des deux composés rhénium-oxo nous indique le peu d'influence apportée par le ligand bidentate présent sur le rhénium(V). Par contre, une différence énergétique d'environ $8\,000\text{ cm}^{-1}$ est mesurée entre les maxima des spectre de luminescence des composés oxo, comparativement à ceux des composés nitruro. Cette grande différence renseigne à prime abord sur l'influence du ligand nitruro, comparativement celle du ligand oxo, sur l'énergie des états électroniques impliqués dans les transitions observées. Dans tous les cas, l'émission est toujours observée à des températures voisines à 200 K, mais l'intensité de luminescence diminue d'environ un ordre de grandeur avec l'augmentation de la température pour les composés de la Figure 7.7.

Les énergies des maxima des bandes, ainsi que les largeurs des bandes de luminescence à mi-hauteur sont résumées au Tableau 7.3. Les résultats de luminescence des composés rhénium-nitruro étudiés se comparent très bien aux énergies rapportées pour les composés *trans*-[ReN(Me₂PCH₂CH₂PMe₂)₂Cl]⁺ et *trans*-[ReN(Et₂PCH₂CH₂PEt₂)₂Cl]⁺.²⁷ Le spectre du composé ReOCl(OPhP)₂ (8) sur la Figure 7.7 présente une structure vibronique de faible intensité de l'ordre de 800 cm^{-1} . Cette progression implique principalement le mode de vibration Re=O observé à 958 cm^{-1} sur les spectres Raman mesurés. Les spectres des composés nitruro (7 et 9) ne semblent pas présenter, pour leur part, de structure résolue impliquant le mode de vibration Re≡N, observé à $1\,977\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre Raman du composé ReN(PPh₃)(O[^]P)₂ (7). D'après les valeurs rapportées au Tableau 7.3, il est remarqué que les largeurs à mi-hauteur des bandes de luminescence des composés rhénium-nitruro sont plus grandes que celles évaluées pour les composés rhénium-oxo étudiés à la section précédente. Cet effet est probablement relié au fait que la fréquence de vibration du mode Re≡N est plus grande que celle de Re=O. Le spectre du composé nitruro pentacoordiné (9) montre une structure vibronique de très faible intensité de l'ordre de 130 cm^{-1} . Hopkins, Miskowski et Gray ont enregistré de telles progressions impliquant un mode de vibration de faible fréquence pour des complexes isoélectroniques de l'osmium(VI).²⁶

Des durées de vie de luminescence inférieures à 5 μs ont été mesurées à 20 K pour les composés ReN(PPh₃)(O[^]P)₂ (7) et ReN(OPhP)₂ (9). Ces valeurs indiquent un rendement quantique faible et des processus de relaxation non radiative très

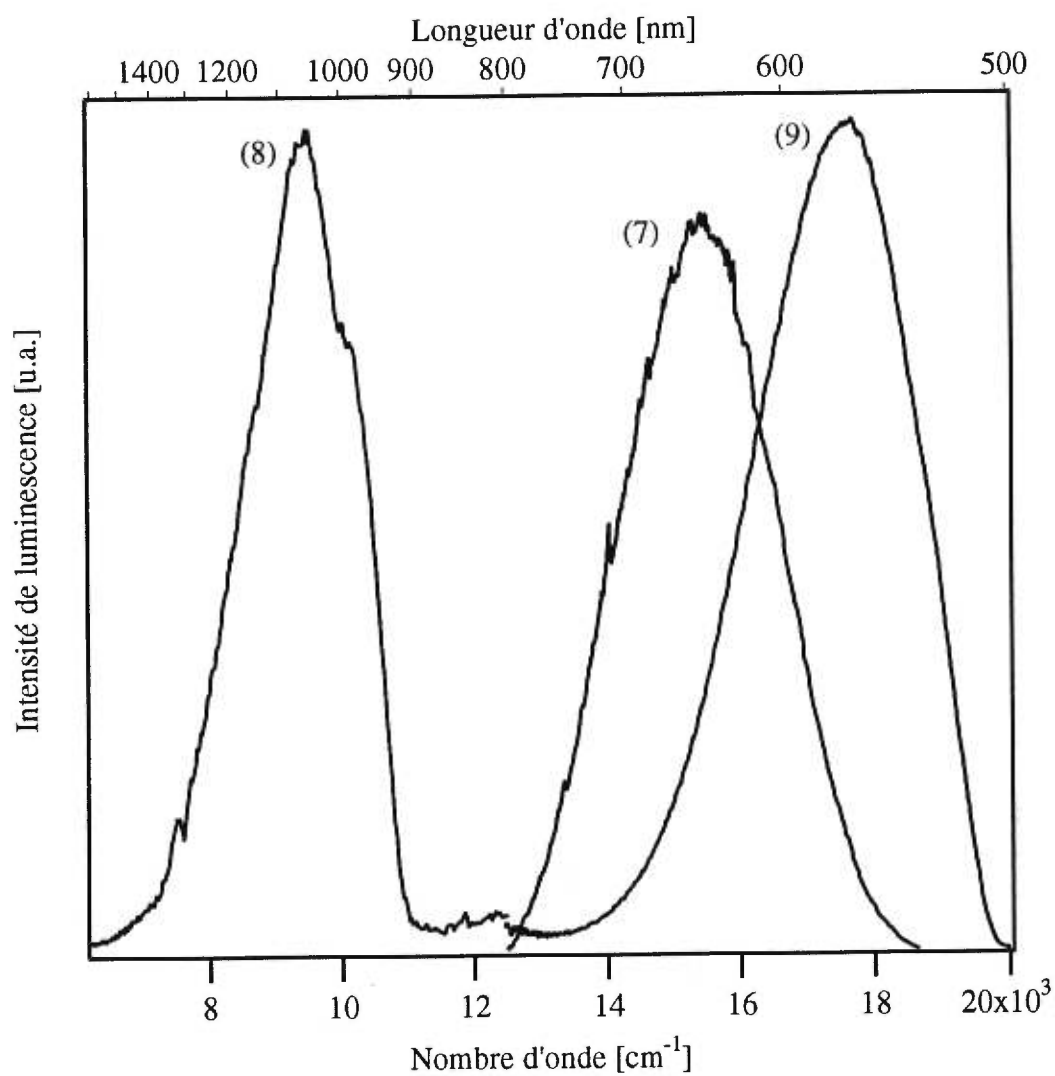


Figure 7.7: Spectres de luminescence des composés $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (7), $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (8) et $\text{ReN}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (9), mesurés à 10 K.

importants, et cela même à basse température. Les durées de vie des composés $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (6) et $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (8) n'ont pu être mesurées, car la luminescence de ces derniers, située dans le proche infrarouge, était trop faible en intensité pour être enregistrée par le système de détection utilisé.

Les spectres d'absorption des quatre composés ont été mesurés en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Pour chacun des complexes étudiés, l'énergie à laquelle se situe le début des bandes d'absorption de plus basse énergie correspond bien à l'énergie de l'origine électronique observée pour les bandes de luminescence obtenues (voir la Figure 7.7), ce qui indique que la luminescence observée provient bien du complexe et non d'impuretés présentes dans le solide. Les énergies des maxima des différentes bandes d'absorption mesurées en solution et leur coefficient d'absorptivité molaire respectif sont également résumées au Tableau 7.3.

Tableau 7.3: Résultats expérimentaux de luminescence et d'absorption en solution pour les composés rhénium-oxo et rhénium-nitruro.

Complexes	$E_{\text{max lum}}$ [cm^{-1}]	Largeur de bande [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{(\text{Re-Ligand})}^a$ [cm^{-1}]	$E_{\text{max abs}}(\epsilon)$ [cm^{-1}]/[$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]
$\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$	9 250	2 060	982	11 900 (10) ^a 15 750 (75) 25 000 (260) 35 700 (3 400)
$\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$	15 350	2 810	1 034	22 200 (200) ^b 31 200 (18 000)
$\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$	9 500	1 990	958	12 000 (15) ^a 16 400 (80) 25 000 (490) 35 700 (2 080)
$\text{ReN}(\text{OPhP})_2$	17 560	2 940	1 100	24 400 (800) ^a 30 900 (10 200)

^a Re-Ligand: $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$, Raman à 300 K

^b solvant = diméthylsulfoxyde ^c solvant = dichlorométhane

$\text{O}^{\wedge}\text{P}$ = 1-phényl-2-(diphénylphosphino)éthanone

OPhP = 2-(diphénylphosphino)phénol

Les coefficients d'absorptivité molaire des quatre composés $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$ sont relativement faibles, nous informant sur le caractère $d-d$ des transitions observées.

Malgré tout, ces coefficients sont légèrement supérieurs à ceux généralement obtenus pour les systèmes *trans*-dioxo; principalement parce que les composés étudiés dans cette section ne possèdent pas de centre d'inversion. Des transitions très intenses ont également été obtenues à des énergies plus élevées pour le composé $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{OPhP})_2$ (7) à $25\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 4\,900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et à $35\,700\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 2\,080\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ainsi que pour le composé $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (8) à $30\,900\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 9\,300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ces bandes sont associées à des transferts de charge intenses entre le métal et les ligands.

7.3.2 Discussion des résultats

Nous sommes à nouveau en présence d'une série de molécules de composition similaire, pour lesquelles des résultats spectroscopiques très intéressants et surtout d'une grande diversité sont obtenus. Nous avons observé de nouvelles bandes de luminescence dans le domaine du visible et dans le proche infrarouge (500 - 1 500 nm). Les complexes sont tous composés de deux ligands chélatants hétéronucléaires, qui ont comme point d'attache un atome de phosphore (ligand mou) et un atome d'oxygène (ligand dur). Tous les complexes possèdent une seule unité métal-ligand à liaisons multiple. Nous retrouvons l'unité $\text{Re}\equiv\text{O}$ sur les complexes (6) et (8), alors que les complexes (7) et (9) contiennent chacun une unité $\text{Re}\equiv\text{N}$. Les complexes $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (6), $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (7) et $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (8) ont une géométrie octaédrique où le sixième ligand est un chlore ou une molécule de triphénylphosphine (liée par son doublet libre), alors que le composé $\text{ReN}(\text{OPhP})_2$ (9) adopte plutôt une géométrie pentacoordinée. Les longueurs de liaison multiples rhénium-oxygène déterminées par cristallographie sont de $1,686(4)\text{ \AA}$ pour le composé $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ et de $1,686(5)$ pour le composé $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$, alors que la liaison multiple rhénium-azote est de $1,683(7)\text{ \AA}$ pour le composé $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$.^{5,6} Les longueurs de liaison rhénium-oxygène obtenues pour ces deux complexes nous indiquent que le ligand oxo est lié au métal par une triple liaison (tout comme l'azote), puisqu'une liaison double $\text{Re}=\text{O}$ est de l'ordre de $1,75\text{ \AA}$ en moyenne dans les composés *trans*-dioxo.^{11,12} Pour les trois composés (6, 7 et 8) dont les structures cristallographiques sont connues, nous retrouvons des longueurs de liaison $\text{Re}-\text{O}$ (ligand chélatant) d'environ 2 \AA , nous indiquant des liaisons simples rhénium-oxygène.

Les énergies du premier état excité ont pu être déterminées d'après les spectres de luminescence des quatre composés. Le vaste domaine énergétique couvert par les bandes de luminescence montre encore une fois à quel point il est possible d'ajuster, selon nos besoins, l'énergie de luminescence en jouant au niveau des ligands présents sur le métal. Chacun des complexes possède une énergie qui lui est propre, cependant il a été montré que l'énergie maximale de luminescence des deux composés oxo était située dans le proche infrarouge ($\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$: $9\,250\text{ cm}^{-1}$ et $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$: $9\,500\text{ cm}^{-1}$), alors que le maximum des bandes des composés rhénium-nitruro se trouvait dans le domaine du visible ($\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$: $15\,350\text{ cm}^{-1}$ et $\text{ReN}(\text{OPhP})_2$: $17\,560\text{ cm}^{-1}$). La Figure 7.8 reprend de façon schématique les grandeurs des énergies mesurées pour chacune des classes de composés étudiés. Puisque les énergies mesurées pour les composés rhénium-oxo et pour les composés rhénium-nitruro sont similaires à l'intérieur d'une même classe, deux diagrammes représentant la moyenne de ces énergies seront présentés.

Devant la large variation des énergies des bandes de luminescence, nous avons tenté des calculs théoriques basés sur les orbitales moléculaires (EHMO)²⁸, dans le but de comparer les maxima des bandes de luminescence observées avec les résultats de ces calculs. La Figure 7.9 illustre la portion importante des diagrammes d'orbitales moléculaires pour les composés $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (8) (a) et $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (7) (b). Les données utilisées pour les calculs ont pour point de départ les structures cristallographiques des composés $\text{ReOCl}(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$, $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ et $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$.^{5,6} L'axe moléculaire z est défini de sorte qu'il soit parallèle aux liaisons métal-ligand multiples, et les calculs effectués démontrent l'importante contribution des orbitales $5d_{xy}$ et $5d_{xz,yz}$ aux orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Comme pour les composés *trans*-dioxo du rhénium(V) la transition électronique de plus faible énergie se produit entre les orbitales atomiques $5d_{xy} \rightarrow 5d_{xz,yz}$.^{21,29} L'énergie de l'orbitale HOMO ($5d_{xy}$) dépend principalement des "ligands spectateurs" présents sur le métal et il est trouvé que la variation de cette énergie est d'environ 400 cm^{-1} pour les quatre composés faisant partie de cette étude. Les deux diagrammes d'orbitales moléculaires présentés à la figure suivante nous permettent d'expliquer la grande variation dans les énergies observées en luminescence. Pour ce faire il faut regarder au niveau des orbitales LUMO, lesquelles varient beaucoup en énergie dépendant du ligand à liaison

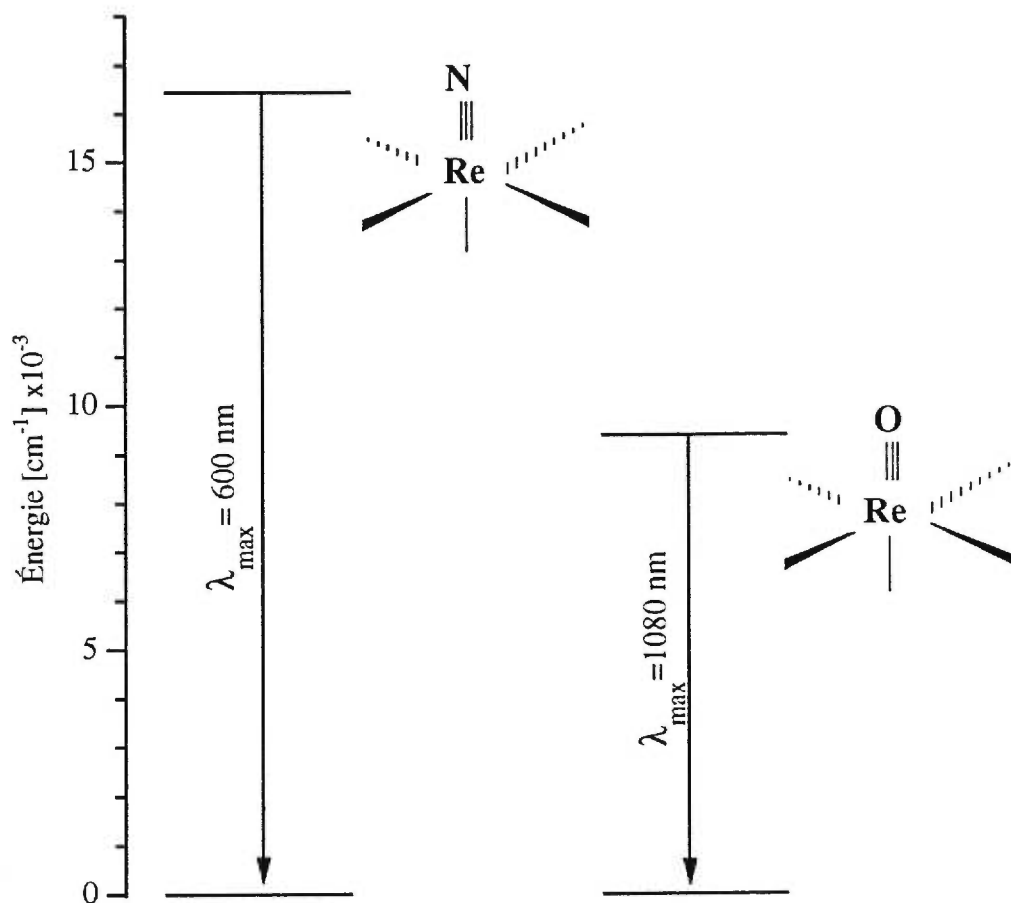


Figure 7.8: Énergie moyenne du premier état excité pour les composés rhénium-nitruro (gauche) et rhénium-oxo (droite). Les flèches indiquent les transitions observées par spectroscopie de luminescence. Les longueurs d'onde maximales (λ_{max}) sont indiquées à titre approximatif.

multiple présent sur le rhénium(V). Le ligand nitruro agit comme un meilleur donneur π que le ligand oxo, et la différence énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO devrait être plus grande pour les composés $\text{Re}\equiv\text{N}$ que pour les composés $\text{Re}\equiv\text{O}$. L'écart énergétique entre l'orbitale HOMO et l'orbitale LUMO pour le complexe $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (7) est calculée à $10\,621\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est environ deux fois plus élevée que celle calculée pour le composé $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (8), c'est-à-dire $4\,923\text{ cm}^{-1}$. La différence entre ces deux valeurs calculées est approximativement de $5\,700\text{ cm}^{-1}$, alors qu'une différence expérimentale de $5\,850\text{ cm}^{-1}$ a été déterminée entre les maxima des bandes de luminescence expérimentales des complexes $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (7) et $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (8). Cette comparaison nous indique également que les répulsions interélectroniques, dont les calculs d'orbitales moléculaires ne tiennent pas compte, pourraient être à l'origine de la légère variation entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

Par ces mêmes calculs, la séparation entre les orbitales $5d_{xz}$ et $5d_{yz}$ est évaluée à moins de $1\,000\text{ cm}^{-1}$ pour les deux composés rhénium-oxo et le composé $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{OPhP})_2$. Ces deux orbitales $5d$ sont dégénérées dans les complexes *trans*-dioxo de symétrie D_{4h} , et la faible séparation calculée pour les complexes $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$ indique à nouveau la similarité entre nos complexes et les composés *trans*-dioxo. Les calculs d'orbitales moléculaires nous permettent donc de confirmer que les transitions électroniques observées dans ce travail sont bien des transitions *d-d*. De plus, ces résultats sont en accord avec une série de calculs *ab initio* publiée pour des complexes au sein desquels on retrouve des liaisons métal-ligand multiples.³⁰ La Figure 7.10 présente les composés $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$ (a) et $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})_2$ (b) en termes d'orbitales moléculaires. Dans chacune des portions de cette figure les molécules de gauche identifient les orbitales HOMO, alors que les orbitales LUMO sont représentées par les molécules situées à droite. Pour les quatre représentations de cette figure, la molécule est placée de sorte que les liaisons multiples $\text{Re}\equiv\text{O}$ (a) et $\text{Re}\equiv\text{N}$ (b) soient dirigées vers le haut.

Ce qui nous intéresse particulièrement sur ces quatre schémas sont les interactions possibles entre les orbitales, représentées sous forme de lobes gris et noirs, du métal et celles des ligands oxo ou nitruro. Les diagrammes tracés par le logiciel

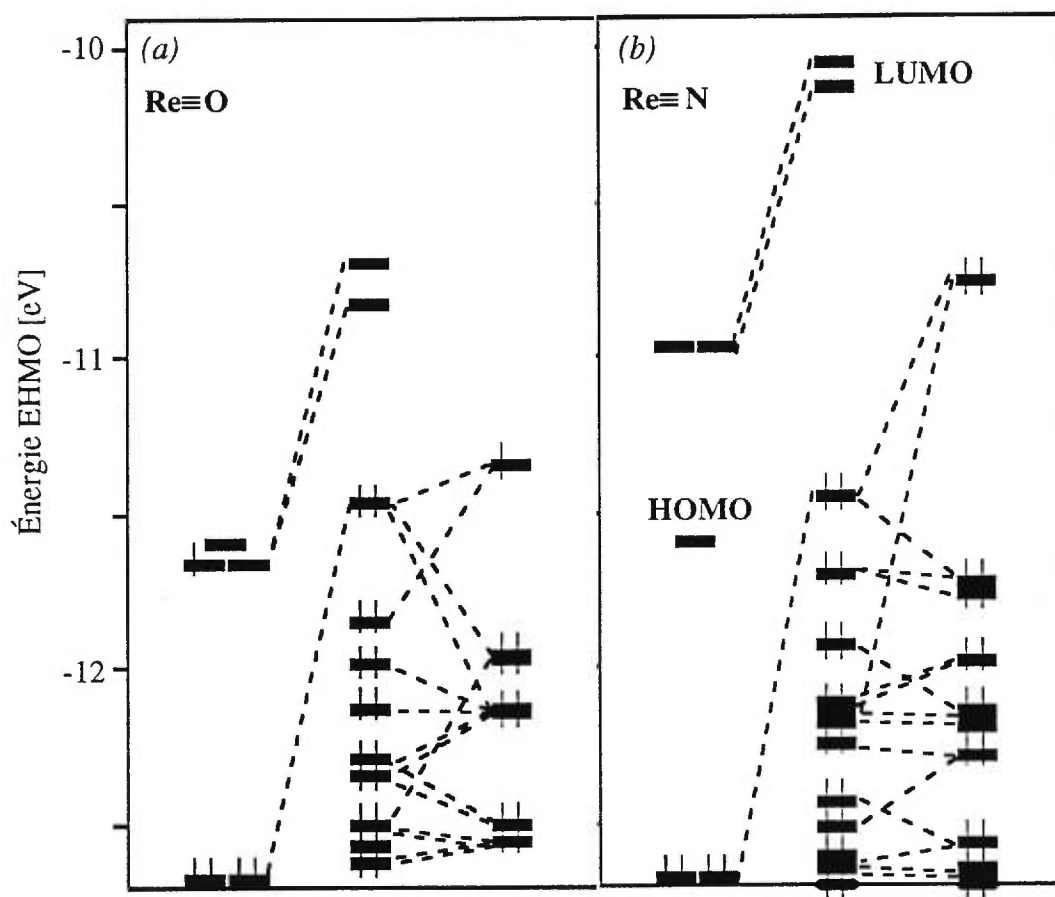


Figure 7.9: Région HOMO-LUMO des diagrammes d'orbitales moléculaires pour les composés $\text{ReOCl}(\text{O}^{\text{P}}\text{P})_2$ (a) et $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\text{P}}\text{P})_2$ (b). Les orbitales du rhénium et des autres ligands se trouvent respectivement à droite et à gauche des niveaux d'énergie des complexes.
 $1\text{eV} = 8065,49\text{ cm}^{-1}$

YAeHMOP²⁸ indiquent toutes les orbitales qui pourraient intervenir dans la détermination de l'énergie des orbitales moléculaires, par contre nous limitons la discussion aux unités $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$.

Pour le composé $\text{ReOCl}(\text{OPh})_2$ on peut voir que la contribution de l'oxygène à l'orbitale HOMO est nulle, puisqu'il n'y a pas de lobes orbitales sur l'oxygène. Si l'on regarde maintenant la molécule associée à l'orbitale LUMO, on peut remarquer que l'oxygène possède deux lobes importants qui interagissent avec l'orbitale d_{xy} centrée sur le rhénium. Cette interaction explique que l'orbitale LUMO soit plus élevée en énergie que l'orbitale HOMO. Les diagrammes des molécules représentant les orbitales HOMO et LUMO du composé $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\wedge}\text{P})$ (*b*) sont très similaires à ceux définis ci-haut. De la même façon que pour l'oxygène, le groupement nitrure ne contribue pas à l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO, alors qu'il contribue grandement à l'orbitale LUMO.

Par ces quatre diagrammes il est possible de vérifier schématiquement pourquoi les deux orbitales moléculaires HOMO considérées sont situées à des énergies similaires. Dans les deux cas seule l'orbitale d_{xy} du métal contribue à cette orbitale HOMO. Il est également possible, à l'aide de ces diagrammes, d'expliquer pourquoi l'énergie de l'orbitale moléculaire LUMO ($\text{Re}\equiv\text{N}$) est supérieure à celle de la LUMO ($\text{Re}\equiv\text{O}$). Si l'on observe attentivement les deux molécules LUMO de la Figure 5.10 on peut remarquer que les dimensions des orbitales d_{xy} sont identiques, alors que l'orbitale présente sur l'oxygène est plus petite que celle présente sur l'azote. Cette différence implique que les interactions entre cette orbitale et l'orbitale d_{xy} du rhénium sont plus grandes pour le complexe nitrure que pour le complexe oxo. Ces interactions et le fait que ces orbitales possèdent un caractère π antiliant provoque une déstabilisation de l'orbitale moléculaire LUMO. D'après ces diagrammes la déstabilisation devrait être plus grande dans le cas du $\text{Re}\equiv\text{N}$ que dans le cas du $\text{Re}\equiv\text{O}$, ce qui est vérifié par les diagrammes des orbitales moléculaires de la Figure 7.9 et par les résultats expérimentaux.

Les spectres électroniques présentés et les calculs d'orbitales moléculaires effectués par la méthode de Hückel suggèrent fortement que les transitions électro-

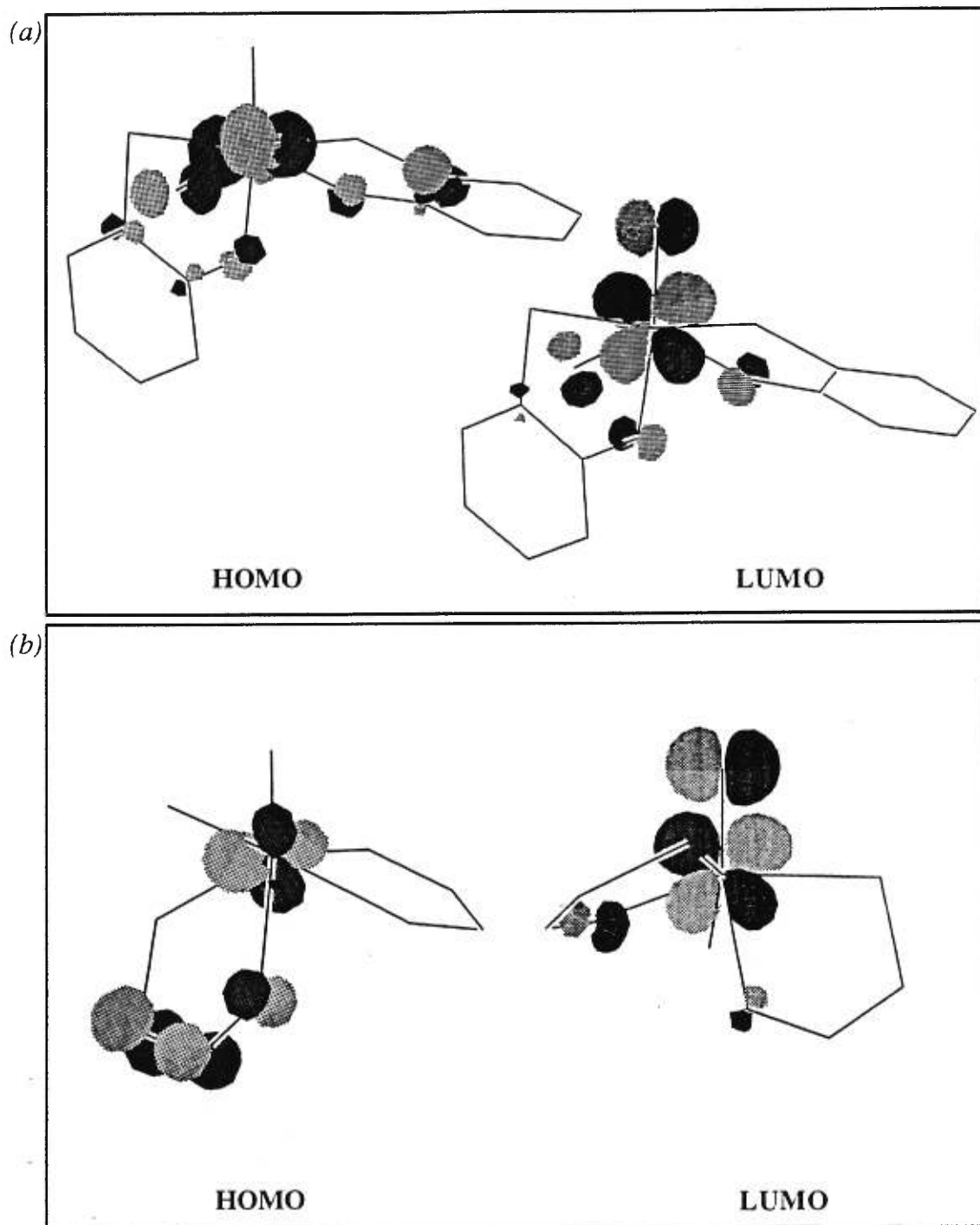


Figure 7.10: Orbitales impliquées dans la détermination des énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

(a) Molécule de $\text{ReOCl}(\text{OPhP})_2$

(b) Molécule de $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^{\text{P}})_2$.

Consulter les schémas des molécules à la Figure 7.2.

ques de plus basse énergie observées soient essentiellement de caractère $d-d$. Ce travail présente un nouvel exemple où il est possible de modifier l'énergie de l'émission d'un complexe en faisant varier les ligands principaux, en l'occurrence les unités $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$, et les ligands environnants.

Bibliographie

- 1 Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297.
- 2 Mayer, J. M.; Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7454.
- 3 Mayer, J. M.; Tulip, T. H.; Calabrese, J. C.; Valencia, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 157.
- 4 Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711.
- 5 Loiseau, F.; Lucchese, Y.; Dartiguenave, M.; Bélanger-Gariépy, F.; Beauchamp, A. L. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1968.
- 6 Connac, F.; Lucchese, Y.; Dartiguenave, M.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 256.
- 7 Reber, C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2994.
- 8 Thomson, J.; Baird, M. C. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1179.
- 9 Herrmann, W. A.; Fischer, R. A.; Amslinger, W.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 333.
- 10 Felixberger, J. K.; Kuchler, J. G.; Herdtweck, E.; Paciello, R. A.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 946.
- 11 Lock, C. J. L.; Turner, G. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 923.
- 12 Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7836.
- 13 Mayer, J. M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3899.
- 14 Davis, M.; Reber, C. *J. Lumin.* **1994**, *60/61*, 874.
- 15 Davis, M. J.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4585.
- 16 Savoie, C.; Reber, C.; Bélanger, S.; Beauchamp, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3851.
- 17 Savoie, C.; Reber, C. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 28.
- 18 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.
- 19 Thorp, H. H.; Van Houten, J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 889.
- 20 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1373.
- 21 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346.
- 22 Yam, V. W.-W.; Tam, K.-K.; Cheng, M.-C.; Peng, S.-M.; Wang, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1717.

- 23 Brewer, J. C.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3334.
- 24 Yam, V. W. W.; Che, C. M. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 707.
- 25 Cowman, C. D.; Trogler, W. C.; Mann, K. R.; Poon, C. K.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1747.
- 26 Hopkins, M. D.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6908.
- 27 Neyhart, G. A.; Seward, K. J.; Boaz, J.; Sullivan, B. P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4486.
- 28 Landrum, G. *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP)*; version 2.0; Landrum, G., Ed.; Cornell University, 1997, disponible sur le site <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>.
- 29 Miskowski, V. M.; Gray, H. B.; Hopkins, M. D., dans: Che, C.-M.; Yam, V.W.-W., Eds.; *Advances in Transition Metal Coordination Chemistry*; Vol. 1, JAI Press: Greenwich, CT, 1996; p. 159 et les références citées.
- 30 Neuhaus, A.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5278.

Chapitre 8:

CONCLUSION

La spectroscopie est connue comme étant une méthode de caractérisation fiable pour des complexes métalliques, et elle est fréquemment utilisée en recherche. Pour réaliser le travail présenté dans cette thèse diverses techniques spectroscopiques ont été utilisées, certaines à des fins purement qualitatives, d'autres pour recueillir les informations nécessaires à la caractérisation des différents composés qui nous semblaient intéressants. Parmi les techniques de routine utilisées, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire nous ont permis de vérifier, dans un premier temps, la présence des fonctions chimiques qui nous intéressaient particulièrement, puis dans un deuxième temps la pureté des produits étudiés. Comme méthode de caractérisation principale, nous avons opté pour la spectroscopie électronique à l'état solide sur des échantillons polycristallins, ce qui nous a permis de réaliser ce travail d'envergure. L'avantage premier d'utiliser la spectroscopie optique est que cette dernière nous permet d'obtenir des informations importantes sur l'état fondamental, ainsi que sur le premier état excité. Ces informations ont été tirées de la combinaison des spectres d'absorption et de luminescence. La Figure 3.2 montre qu'il est alors possible d'étudier la molécule dans deux géométries, celle associée à l'état fondamental (via les spectres de luminescence) et celle associée à l'état excité (via les spectres d'absorption).

Le but premier de ce travail était de parvenir à caractériser par spectroscopie électronique certains composés inorganiques du rhénium. Pour ce faire, les spectres d'absorption et de luminescence d'une vingtaine de composés du rhénium(III), du rhénium(V) et de l'osmium(VI) ont été mesurés à des températures variables allant de 298 K (température de la pièce) jusqu'à 4 K (-269°C). Trois grandes classes de composés ont été étudiées. La plus importante de celles-ci traite des composés *trans-*

dioxo du type $[\text{MO}_2\text{L}_4]^+$. Pour ces complexes, l'utilisation de centres métalliques isoélectroniques (Re(V) et Os(VI)) et de différents ligands L azotés nous a permis d'étudier en profondeur les distorsions et la dynamique du premier état excité. Un intérêt particulier a également été porté à des composés organométalliques du Re(III) et du Re(V) au sein desquels on retrouvait un ligand organique à liaisons multiples dans la sphère de coordination du métal. Des composés contenant des groupements rhénium-oxygène et rhénium-azote à liaisons multiples ont, pour leur part, fait l'objet d'une étude comparative. Les énergies d'absorption et d'émission mesurées pour ces composés couvrent un très vaste domaine s'étendant de l'ultraviolet ($50\,000\text{ cm}^{-1}$) jusqu'à proche infrarouge ($4\,000\text{ cm}^{-1}$) en passant par tout le domaine du visible ($25\,000$ à $12\,000\text{ cm}^{-1}$). L'effet résultant de l'augmentation de la température sur les spectres a été évalué pour tous les composés étudiés; que ce soit au niveau de la perte de résolution, de l'élargissement des bandes ou encore de l'augmentation ou de la diminution de l'intensité en fonction de la température.

La spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de luminescence sont, nous le savons, des techniques complémentaires à partir desquelles la caractérisation de différents états électroniques est possible. Les spectres d'absorption mesurés nous donnent accès aux informations nécessaires pour caractériser avec beaucoup de précision les états électroniques excités de plus basse énergie du système étudié. La spectroscopie de luminescence nous permet, quant à elle, de caractériser l'état fondamental du système. Une des informations importantes à laquelle nous avons accès à partir des spectres expérimentaux est l'origine électronique. Si les spectres sont bien résolus il est également possible d'évaluer les fréquences de vibration des coordonnées normales dans différents états électroniques. Parmi les classes de produits citées plus haut, il a été possible de définir avec beaucoup de précision l'état fondamental de la majorité des composés, et dans certains cas les deux premiers états excités.

L'étude faite sur les composés *trans*- $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^+$, où L est un ligand azoté monodentate ou bidentate, compose la majeure partie du travail présenté dans ce document. Le choix des ligands azotés s'est arrêté sur certains imidazoles substitués (1-méthylimidazole, vinylimidazole, 1,2-diméthylimidazole, 2-éthyl-4-méthylimidazole et isopropylimidazole) et sur certains ligands éthylènediamines substitués (éthylènediamine, N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine et N,N,N',N'-tétraéthyléthylènediami-

ne), puisqu'ils fournissaient à la fois le noyau moléculaire *trans*-[ReO₂N₄]⁺, et des encombrements stériques différents. Le domaine énergétique couvert par cette classe de produit s'étend d'environ 13 000 cm⁻¹ (770 nm) à 18 000 cm⁻¹ (555 nm). Il a été trouvé pour la série des complexes des imidazoles que l'énergie de luminescence était environ 3 000 à 4 000 cm⁻¹ plus faible que celles publiées pour les composés [ReO₂(pyridine)₄]⁺ et [ReO₂(CN)₄]³⁻.^{1,2} De plus, les spectres de luminescence des complexes dont il est question dans cette thèse couvrent un plus grand domaine énergétique que ceux publiés par Winkler et Gray. Pour la majorité des composés de cette classe de produit, tout comme pour le complexe de la pyridine, les spectres de luminescence mesurés présentaient un ensemble de cinq signaux présents dans une progression vibronique de l'ordre de 900 cm⁻¹. Cette progression a été attribuée à la fréquence de vibration totalement symétrique O=Re=O. À cette progression principale était superposée une seconde progression vibronique d'une fréquence beaucoup plus faible, c'est-à-dire environ 200 cm⁻¹. Cette dernière est attribuée, dans tous les cas, à la fréquence de vibration Re-N_{ligand}. Des spectres Raman de plusieurs des composés nous ont permis de confirmer l'attribution des fréquences établie.

Il a été beaucoup plus ardu d'obtenir des échantillons suffisamment cristallins, ou encore de dimension suffisante pour pouvoir mesurer les spectres d'absorption de nos composés, de sorte que les états excités de seulement trois des composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺, ont pu être caractérisés. Il s'agit des spectres d'absorption des composés [ReO₂(1-MeIm)₄]⁺, [ReO₂(en)₂]⁺ et [OsO₂(en)₂]²⁺. Il nous a été possible par ces trois spectres d'absorption de caractériser le premier état excité pour le complexe du 1-méthylimidazole en partie, ainsi que les deux premiers états excités pour les deux autres composés. Dans tous les cas le spectre mesuré était également composé d'une progression vibronique principale dont la fréquence de vibration variait entre 770 cm⁻¹ et 725 cm⁻¹. Cette fréquence, également attribuée à l'unité Re=O, est beaucoup plus faible que celle évaluée à partir des spectres de luminescence.

Le spectre d'absorption du composé [ReO₂(en)₂]⁺ présentait, de surcroît, une progression secondaire très facilement identifiable et associée à la vibration du groupement Re-N_{ligand}. Une fréquence de l'ordre de 240 cm⁻¹ a été déterminée à partir des spectres expérimentaux. Contrairement à ce qui est observé pour l'unité Re=O, nous obtenons une fréquence de vibration Re-N_{ligand} plus grande dans l'état excité.

Ces deux résultats nous indiquent que les coordonnées normales Re=O et Re-N ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, mais plutôt qu'elles interagissent entre elles. Sur les spectres d'absorption des composés $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{OsO}_2(\text{en})_2]^{2+}$, nous avons défini des progressions associées à des bandes de transfert de charge de l'oxygène vers les orbitales e_g vides du métal. L'attribution de ces transferts de charge est basée sur la grandeur de la fréquence de vibration mesurée, qui est de l'ordre de 790 cm^{-1} et 760 cm^{-1} pour les composés du rhénium(V) et de l'osmium(VI), respectivement.

Les spectres d'absorption et de luminescence d'une nouvelle famille de composés organométalliques du rhénium(III), le $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$, le $\text{ReBr}_2\text{-Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ et le $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$ et du rhénium(V), le $\text{ReO}_2\text{CH}_3(2\text{-butyne})$ et le $\text{ReO}_2\text{CH}_3(\text{acétylène})$ ont également été mesurés en fonction de la température. Des bandes de luminescence larges et sans résolution particulière ont été obtenues sur un domaine s'étalant entre $9\ 000\text{ cm}^{-1}$ et $15\ 000\text{ cm}^{-1}$. Il a été montré pour cette série de composés que l'énergie de luminescence ne dépendait pas particulièrement des ligands organiques présents dans la sphère de coordination du rhénium, mais plutôt des ligands bromo et oxo qui se trouvent sur les molécules.³ Nous avons également démontré que plus le nombre d'oscillateurs à haute énergie était élevé sur une molécule, plus l'intensité de luminescence chutait rapidement de l'augmentation de température.

La dernière classe de composé étudiée, et la plus récente, mettait en valeur des molécules sur lesquelles se trouvait une liaison rhénium-azote ou rhénium-oxygène multiple. Les résultats de la comparaison sont assez intéressants, compte tenu qu'il nous a été possible d'évaluer l'effet apporté par chacun des groupements sur l'énergie de luminescence. Il a été démontré que les composés rhénium-nitrure ($\text{Re}\equiv\text{N}$) émettaient à une énergie beaucoup plus grande (environ $6\ 000\text{ cm}^{-1}$) que leur analogue rhénium-oxo ($\text{Re}\equiv\text{O}$).⁴ Cette grande variation dans l'énergie de luminescence serait directement liée à la nature du ligand triplement lié au rhénium.

Tous ces résultats spectroscopiques n'étaient cependant que le point de départ d'une autre partie du projet, laquelle était de reproduire, dans la mesure du possible, les résultats expérimentaux par des calculs théoriques. Pour ce faire, il fallait d'abord nous bâtir un modèle qui nous permettait ce type de calcul. Le logiciel MAGRITTE a été utilisé en premier recours pour effectuer les calculs théoriques. Les résultats expéri-

mentaux qui présentaient un intérêt particulier pour effectuer des calculs théoriques étaient les spectres de luminescence des composés $[\text{ReO}_2(1\text{-MeIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{vinIm})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(1,2\text{-Me}_2\text{Im})_4]^+$, $[\text{ReO}_2(\text{en})_2]^+$ et $[\text{ReO}_2(\text{Me}_4\text{en})_2]^+$. Deux des composés mentionnés ci-haut ont également vu leur spectre d'absorption calculé théoriquement, il s'agit des composés du 1-méthylimidazole et de l'éthylènediamine. Pour les spectres de luminescence, nous avons d'abord utilisé un modèle où les surfaces d'énergie potentielle considérées étaient totalement harmoniques. Nous nous sommes rapidement aperçu que des lacunes importantes se dessinaient entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Sur le spectre calculé tous les membres de la progression principale avaient exactement la même distribution d'intensité, conséquence du calcul harmonique. Cependant sur les spectres expérimentaux la distribution d'intensité chavirait à partir du quatrième membre de la progression. Il nous a fallu un second modèle théorique,⁵ lequel tenait compte des interactions entre les coordonnées normales $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}$, pour parvenir à recréer de façon parfaite les spectres expérimentaux. Un couplage entre les coordonnées normales $\Delta Q_{\text{Re}=\text{O}}$ et $\Delta Q_{\text{Re}-\text{N}(\text{ligand})}$ (quadratique pour la coordonnée $\Delta Q_{\text{Re}=\text{O}}$ et simple pour la coordonnée $\Delta Q_{\text{Re}-\text{N}(\text{ligand})}$) fut nécessaire aux calculs.

De ces calculs il nous a été possible d'évaluer des constantes de couplage k_c [cm^{-1}] variant de 2 cm^{-1} à 11 cm^{-1} pour la série de composés pour lesquels des calculs théoriques étaient possibles. Il a été prouvé que ces constantes de couplage, malgré le fait qu'elles soient beaucoup plus faibles que les fréquences de vibrations identifiées sur les spectres, étaient nécessaires au bon accord entre les spectres expérimental et calculé. Il a été noté que la constante de couplage diminue si l'énergie de luminescence augmente.⁶ Cette tendance est confirmée par le spectre de luminescence du $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]^+$ publié,² sur lequel il n'y a pas de manifestation de couplage et qui émet à une énergie beaucoup plus élevée que celles déterminées pour les complexes qui forment l'étude présentée. Les distorsions δr [\AA] au sein des longueurs de liaison $\text{Re}=\text{O}$ et $\text{Re}-\text{N}_{\text{ligand}}$ ont également pu être évaluées à des valeurs moyennes de $0,08 \text{ \AA}$ et $0,03 \text{ \AA}$, respectivement. Il a été déterminé que les distorsions le long des deux axes n'étaient pas indépendantes comme nous le croyions au départ, mais plutôt que l'élongation d'un des types de liaison provoquait la diminution chez l'autre type. Ces calculs nous ont permis de caractériser les états électroniques des molécules étudiées avec beaucoup de précision, et nous ont permis de comprendre l'origine de la déformation de la surface

d'énergie potentielle de l'état fondamental. Cette déformation serait vraisemblablement provoquée par les interactions entre ce même état et les états excités, tel qu'illustré à la Figure 6.4.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons dû faire appel à des calculs d'orbitales moléculaires (EHMO), lesquels nous ont permis de mieux comprendre les interactions existants au sein des composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺. Ces calculs nous ont également permis de comprendre pourquoi la bande de luminescence du composé de la pyridine se trouve à une énergie si élevée comparativement à la bande d'émission du composé du 1-méthylimidazole. Le même raisonnement a été fait pour les composés rhénium-nitrure et rhénium-oxo présentés au Chapitre 7, et à nouveau une explication tout à fait réaliste de l'ordre énergétique existant entre les deux groupes de composé nous a été fournie par les orbitales moléculaires.

D'après les résultats obtenus expérimentalement et d'après les calculs effectués au niveau des spectres théoriques et des orbitales moléculaires, il nous est possible d'affirmer pour les composés *trans*-[ReO₂L₄]⁺ que les ligands azotés ne sont pas seulement spectateurs au sein des différents composés étudiés. Comme nous l'avons prouvé au Chapitre 6, les ligands azotés influencent beaucoup plus l'énergie du spectre que les ligands oxo. Les ligands oxo jouent, pour leurs parts, un rôle tout à fait important au niveau de l'allure du spectre mesuré. Nous pourrions finalement conclure en disant que les ligands oxo sont responsables de la progression principale observée sur les spectres expérimentaux, alors que les ligands azotés sont plutôt responsables de l'énergie de luminescence.

Bibliographie

- 1 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1373.
- 2 Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 346.
- 3 Savoie, C.; Reber, C. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 28.
- 4 Oetliker, U.; Savoie, C.; Stanislas, S.; Reber, C.; Connac, F.; Beauchamp, A. L.; Loiseau, F.; Dartiguenave, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 657.
- 5 Wexler, D.; Zink, J.I.; Reber, C., dans: Yersin, H. Ed.; *Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes I*; Topics in Current Chemistry Series; Vol. 171, Springer: Berlin, 1994; p. 173.
- 6 Savoie, C.; Reber, C. *Coor. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 387.

Annexe 1:

LISTE DES PUBLICATIONS ET PRÉSENTATIONS SCIENTIFIQUES

Articles scientifiques:

EMITTING STATE ENERGIES AND VIBRONIC STRUCTURE IN THE LUMINESCENCE SPECTRA OF *trans*-DIOXORHENIUM(V) COMPLEXES.

C. Savoie et C. Reber, *Coor. Chem. Rev.*, **171**, 387 (1998)

LARGE VARIATION OF THE LUMINESCENCE ENERGY FROM RHENIUM(V) COMPLEXES WITH OXO AND NITRIDO LIGANDS.

U. Oetliker, C. Savoie, S. Stanislas, C. Reber, F. Connac, A. L. Beauchamp, F. Loiseau et M. Dartiguenave, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 657 (1998)

PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES *trans*-[MO₂(en)₂]ⁿ⁺.

C. Savoie et C. Reber, "Actes du 1^{er} Colloque Franco-Québécois de Chimie Inorganique et Organométallique", Éditions du CCIFQ, M. Dartiguenave et A.L. Beauchamp Ed., Québec/Toulouse, p.126, 1997

ABSORPTION AND LUMINESCENCE SPECTROSCOPY AS A PROBE TO THE LOW-ENERGY EXCITED STATES OF ORGANOMETALLICS AND INORGANIC MATERIALS.

C. Reber, M. Davis, U. Oetliker, Y. Pelletier et C. Savoie, "The Future Waves. The Proceedings of the 7th International Conference on Near IR Spectroscopy", p.48, 1995

NEAR-INFRARED AND VISIBLE LUMINESCENCE AND ABSORPTION SPECTROSCOPY OF LOW-COORDINATE ORGANOMETALLIC RHENIUM COMPOUNDS.

C. Savoie et C. Reber, *Can. J. Chem.*, **74**, 28 (1996)

SPECTROSCOPIC OBSERVATION OF COUPLED METAL-LIGAND VIBRATIONAL MODES IN THE LUMINESCENCE SPECTRUM OF *trans*-[ReO₂(1-METHYLIMIDAZOLE)₄]ⁿ⁺

C. Savoie, C. Reber, S. Bélanger et A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, **34**, 15, 3851 (1995)

Présentations orales:

EFFECT OF METAL SUBSTITUTION ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF *trans*-[MO₂(en)₂]ⁿ⁺ COMPOUNDS (M: Re(V), Os(VI)).

C. Savoie et C. Reber, *78th Canadian Society of Chemistry (CSC) Conference and Exhibition*, Guelph, Ontario, Juin 1995

COMMENT CARACTÉRISER LES COMPLEXES DU TYPE *trans*-[ReO₂L₄]X PAR SPECTROSCOPIE DE LUMINESCENCE?

C. Savoie, *Séminaire départemental (programme de Ph.D.)*, Université de Montréal, Mars 1995

WHAT CAN WE LEARN FROM LUMINESCENCE SPECTRA OF [ReO₂L₄]X COMPLEXES?

C. Savoie et C. Reber, *27th Inorganic Discussion Weekend*, Hamilton, Ontario, Novembre 1994

Excellent Lecture Award

ÉTUDE DES COMPLEXES DU TYPE ReO₂CH₃(RC≡CR) PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE.

C. Savoie et C. Reber, *61^e Congrès de l'Association Canadienne Française pour l'Avancement des Sciences (ACFAS)*, Rimouski, Québec, Mai 1993

ÉTUDE DES COMPLEXES DU RHÉNIUM(V) ET DE LA TRIPHÉNYLPHOSPHINE PAR RMN ¹H ET ³¹P.

C. Savoie, A.-M. Lebuis, S. Bélanger et A. L. Beauchamp, *60^e Congrès de l'Association Canadienne Française pour l'Avancement des Sciences (ACFAS)*, Montréal, Québec, Mai 1992

Affiches scientifiques:

SPECTROSCOPY OF 5d² *trans*-DIOXO COMPLEXES: NEW DEVELOPMENTS.

C. Savoie et C. Reber, *28th Inorganic Discussion Weekend*, London, Ontario, Novembre 1995

PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DE COMPLEXES *trans*-[MO₂L₄]ⁿ⁺.

C. Savoie et C. Reber, *Congrès de l'Ordre des Chimistes du Québec 1995 "Le chimiste au coeur de l'industrie."*, Ste-Foy, Québec, Juin 1995

PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES *trans*-[MO₂(en)₂]ⁿ⁺ (M: Re(V) ET Os(VI)).

C. Savoie et C. Reber, *Premier Colloque Franco-Québécois de Chimie Inorganique et Organométallique*, organisé par le Centre de Coopération Interuniversitaire Franco-Québécoise (CCIFQ), Orford, Québec, Mai 1995

COUPLING BETWEEN DIFFERENT METAL-LIGAND VIBRATIONS IN *trans*-[ReO₂L₄]⁺ COMPOUNDS.

C. Savoie et C. Reber, *209th American Chemical Society (ACS) National Meeting*, Anaheim, Californie, Avril 1995

THE EMITTING STATE OF *trans*-[ReO₂(1-MeIm)₄][B(C₆H₅)₄].

C. Savoie, C. Reber, S. Bélanger et A. L. Beauchamp, *26th Inorganic Discussion Weekend*, Guelph, Ontario, Novembre 1993

OPTICAL SPECTROSCOPY OF ORGANOMETALLIC Re-OXO COMPOUNDS.

C. Savoie et C. Reber, *25th Inorganic Discussion Weekend*, Ottawa, Ontario, Octobre 1992

Annexe 2:

FICHIERS AYANT SERVI AUX CALCULS THÉORIQUES

Page de programmation pour le logiciel EMISS:

```
'2-MODE CASE, EXAMPLE INPUT FOR EMISS'  
1.D-12,15.,500,'Tmax [sec], Gamma [cm-1], number of timesteps'  
13000, 23000, 200, 'low limit of spectrum [cm-1], high limit, # of points'  
2,'# of normal modes with distortions, give freq. [cm-1] and S for each'  
250,2.2  
550, 2.  
18000., 'electronic origin [cm-1]'  
'espect', 'Filename for calculated emission spectrum'  
'eovlp', 'Filename for autocorrelation'  
'Y', 'Want overlap file?'  
'A', 'Absolute or Complex overlap'
```

Page de programmation pour le logiciel MAGRITTE:

```



```

Page de programmation pour le logiciel de combinaison CFFT:

```
'INPUTFILE FOR COMBINEFFT'  
'reocr','inputfile from Feit and Fleck calculation'  
'rencr','inputfile from second Feit and Fleck calc.'  
500,'num_of_points_in_inputfiles'  
T,'retota','retotc','total abs and complex correlationfiles'  
f,'ptabs0','absorption_spectrum'  
10000.,15000.,600,'abs_low&hi_freq_#points'  
t,'reram','emission_spectrum'  
8000.,16000.,400,'emission_low&hi_freq_#points'  
13925.,'energy of electronic origin in cm**-1'  
375.0'damping factor in cm**-1'
```

Page de programmation pour le logiciel MIRO:

```

'Miro for Re-en Re-O'
'
1.D-12,'totaltime'
1000,'number of timesteps'
1,'steps between correlation'
1,10,'# of plots and time of plots'
-0.4,'xstart'
0.4,'xend'
512,'ngrid'
2.,'nstart (1,2,3=on both)'
1.,1.,'transition moments for diabatic states'
t,0.0,0.0,899.,'gaussian initial wavepacket, position, momentum, vib.energy'
f,-10.25,0.2209,-5.,0,'morse initial wavepacket NOT TESTED!!'
16.,'mass of mode'
t,'replot','plotfiles'
t,'repote','potentialfiles'
f,'rewave','wavefunction'
f,'reef','initial wavepacket from file'
f,'swap parts of initial wavepacket from file'
f,'mvsave','savefile'
t,'recora','reocab','correlationfiles abs. and complex'
f,'mvdd1','mvdd2','mvdcl','mvdc2','complex corr-files for terms in sum'
t,'repopu','populationfiles'
785.,823.,3000.,0.1270,0.1360,0.,2715.,'vib. energy coupl qm1 qm2 em1 em2'
t,'reabs','filename for absorption spectrum'
f,'mvemi','filename for emission spectrum'
16500.,'e00 in cm**-1'
400,13500.,29500.,'# points, min, max of abs-spectrum'
400.,21000.,24000.,'# points, min, max of emi-spectrum'
75.,'damping factor gamma in cm**-1'
f,208.,'mvef','eigenvalue, eigenf.-filename'

```

Page de programmation pour le logiciel de calcul en deux dimensions CR2DIM:

```
'INPUT-FOR-2D-PROPAGATION-PROGRAM'
'SOLUTION-TO-THE-TIME-DEP-SCHROEDINGER-EQN.'
'FOR-GIVEN-POTENTIAL-SURFACES'
'SEE-PROGRAM-LISTING-FOR-REFS'
'-----'
'0','PROPAGATION'
'1','total-time-sec',0.3D-12
'2','number-of-time-steps',300
'3','#-of-steps-between-correlations',1
'4','number-plots','crristep',5,20,40,69,99,145
'5','xstart-ystart-in-angstrom',-0.3,-0.3
'6','xend-yend-in-angstrom',0.3,0.3
'7','number-of-grid-points',128,128
'8','q0',0.105,-0.062
'9','p0',0.,0.
'10','wos',870,215,0.
'105','morse-shift-vibe-dise-qn',-0.18,-0.18,600.,600.,46000.,46000.,0
'11','mass-of-mode(gm/mole)',16,94
'115','FILES'
'12','plotfile',t,f,'crr2p2'
'13','potentialfile',t,t,'crrpot'
'14','wavefunctionfile',f,'crr2w2'
'15','initial-wavefunction-file',f,'crr2i2'
'16','savefile',f,'crr2s2'
'17','correlationfiles-absolute-and-complex',t,'crr2c2','crr2c4'
'175','damped-correlation-files-a&c',t,'crr2d2','crr2d4'
'18','abs-spectra-file',f,'crrabs'
'19','emi-spectra-file',t,'crremi'
'195','POTENTIAL-AND-SPECTRA-STUFF'
'20','choose-initial-wavepkt(gauss/mors/arb)',t,f,f
'205','dipole-affect-all-for-consts',f,f,0.0,.1
'2055','more-dipole-consts-zero-values',0.,0.
'21','final-pot-surface(harm,mors)',t,f
'22','harmonic-vibenergy(x&y&couplage)(cm**-1)',885,210.,3000
'23','morse-info-vibenergy(cm**-1)',600.,600.
'235','morse-info-dissenergy(cm**-1)',46000.,46000.
'24','Coon-potential-2ws&2consts',1.,1.,1920.,1.
'25','energy-of-electronic-transition(cm**-1)',14680.
'26','absorpton-spectrum-min-max-in(cm**-1)-#pnts',14000.,20000.,400
'27','emission-spectrum-min-max-in(cm**-1)-#pnts',8000.,16000.,400
'28','damping-factor-gamma(cm**-1)',63.
```

Annexe 3:

FICHIERS AYANT SERVI AUX CALCULS D'ORBITALES MOLÉCULAIRES (CALCULS EHMO)

Se retrouvent dans cette annexe les fichiers des résultats numériques des calculs EHMO. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel YAeHMOP (G. Landrum, Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package, version 2.0, disponible à <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>, Cornell University, 1997) en utilisant les coordonnées atomiques des différents composés, déterminées par cristallographie. Les coordonnées atomiques, données en Angstrom [Å] dans un système cartésien, sont calculées à partir des coordonnées cristallographiques et converties selon les équations suivantes; décrites récemment par Glusker, Lewis et Rossi (Référence: Glusker J. P., Lewis M., Rossi M., *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH Publishers, p.422, 1994).

Pour une maille cristallographique de dimensions $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ les équations reliant les coordonnées cristallographiques x, y, z aux coordonnées X, Y, Z d'un système orthogonal sont:

$$X = ax + by \cos\gamma + cz \cos\beta \quad (\text{A3.1})$$

$$Y = by \sin\gamma + \frac{cz (\cos\alpha - \cos\beta \cos\gamma)}{\sin\gamma} \quad (\text{A3.2})$$

$$Z = \frac{zV}{ab \sin\gamma} \quad (\text{A3.3})$$

et où

$$V = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} abc \quad (\text{A3.4})$$

Les paramètres utilisés pour la description des orbitales atomiques sont les valeurs de défaut fournies par le logiciel, à l'exception des paramètres de l'osmium, pour lequel nous avons utilisé les valeurs données dans l'article de Amouyal *et al.* (Référence: Amouyal E., Mouallem-Bahout M., Calzaferri G., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7641 (1991)). La liste des énergies présentée dans cette annexe est abrégée, de sorte que nous ne donnons que les énergies des cinq premières et des cinq dernières orbitales calculées, ainsi que les énergies des vingt orbitales moléculaires situées dans la région HOMO/LUMO. L'ensemble de ces données permet de reproduire les calculs.

NOTE: 1eV=8065.49 cm⁻¹

Les résultats des calculs d'orbitales moléculaires seront présentés selon l'ordre suivant:

- a) *trans*-[ReO₂(1-méthylimidazole)₄]⁺
- b) *trans*-[ReO₂(pyridine)₄]⁺
- c) *trans*-[ReO₂(éthylènediamine)₂]⁺
- d) *trans*-[OsO₂(éthylènediamine)₂]²⁺
- e) *trans*-[OsO₂(malonate)₂]²⁻
- f) ReOCl(OPhP)₂
- g) ReN(PPh₃)(O[^]P)₂

a) *trans*-[ReO₂(1-méthylimidazole)₄]⁺
(Structure: Bélanger S. et Beauchamp A.L., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 7836)

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: ReO2(1-methylimidazole)4

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

51

ATOMIC POSITIONS

1	RE	0.034000	-0.158300	0.149500
2	O	1.458900	0.836200	0.346500
3	O	-1.422000	-1.161600	-0.061200
4	N	-2.919100	2.875700	0.447100
5	N	-1.168800	1.574200	0.251400
6	N	0.912700	0.525100	-3.963900
7	N	0.184900	0.052600	-1.955400
8	N	2.950800	-3.234300	0.457900
9	N	1.290200	-1.886300	0.058400
10	N	-0.732300	-1.011700	4.238300
11	N	-0.075600	-0.376100	2.248900
12	C	-2.467900	1.612100	0.536800
13	C	-0.786500	2.852000	-0.009500
14	C	-1.863500	3.682000	0.110100
15	C	-4.277500	3.354700	0.732400
16	C	1.075900	0.771700	-2.626700
17	C	-0.562700	-0.591500	-2.901200
18	C	-0.041900	-0.157000	-4.099700
19	C	1.738700	1.105600	-5.029200
20	C	2.343700	-2.097800	0.767800
21	C	1.225200	-2.954400	-0.737900
22	C	2.258600	-3.796800	-0.506900
23	C	4.136600	-3.775900	1.083000
24	C	-0.984100	-1.074300	2.922900
25	C	0.761200	0.147500	3.181100
26	C	0.362700	-0.253800	4.425900
27	C	-1.480600	-1.701300	5.282000
28	H	-2.998000	0.859000	0.767800
29	H	0.093800	3.125200	-0.243200
30	H	-1.879500	4.624000	-0.012200
31	H	-4.283200	3.805300	1.569500
32	H	-4.870700	2.614800	0.767800
33	H	-4.561300	3.953300	0.050300
34	H	1.718900	1.357900	-2.246200
35	H	-1.278200	-1.200500	-2.762600
36	H	-0.409700	-0.381800	-4.947700
37	H	1.267900	1.067600	-5.852700
38	H	2.549000	0.616100	-5.102600
39	H	1.936000	2.011500	-4.819900


```

40   H   2.653500 -1.503100  1.441800
41   H   0.544700 -3.103300 -1.382000
42   H   2.441400 -4.618300 -0.947100
43   H   4.335400 -4.624000  0.702500
44   H   3.984700 -3.873600  2.015200
45   H   4.870700 -3.188700  0.944400
46   H  -1.706700 -1.548600  2.528900
47   H   1.507300  0.704300  2.996300
48   H   0.775000 -0.039400  5.254800
49   H  -2.088100 -2.312200  4.879700
50   H  -1.965900 -1.063900  5.792900
51   H  -0.887800 -2.176600  5.852700

```

```

# ***** Extended Hueckel Parameters *****
; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
<exponent2>

ATOM: RE   Atomic number: 75 # Valence Electrons: 7
      6S:   -9.3600      2.3980
      6P:   -5.9600      2.3720
      5D:  -12.6600      0.6378      5.3430      0.5658      2.2770
ATOM: O    Atomic number: 8 # Valence Electrons: 6
      2S:  -32.3000      2.2750
      2P:  -14.8000      2.2750
ATOM: N    Atomic number: 7 # Valence Electrons: 5
      2S:  -26.0000      1.9500
      2P:  -13.4000      1.9500
ATOM: C    Atomic number: 6 # Valence Electrons: 4
      2S:  -21.4000      1.6250
      2P:  -11.4000      1.6250
ATOM: H    Atomic number: 1 # Valence Electrons: 1
      1S:  -13.6000      1.3000

```

```

# ***** Energies (in eV) and Occupation Numbers *****
1:---> -33.342 [2.000 Electrons]
2:---> -32.8788 [2.000 Electrons]
3:---> -32.4843 [2.000 Electrons]
4:---> -32.464 [2.000 Electrons]
5:---> -32.3055 [2.000 Electrons]
.
.
64:---> -13.557 [2.000 Electrons]
65:---> -13.4858 [2.000 Electrons]
66:---> -13.3764 [2.000 Electrons]
67:---> -13.2992 [2.000 Electrons]
68:---> -13.2609 [2.000 Electrons]
69:---> -12.2117 [2.000 Electrons]
70:---> -12.1234 [2.000 Electrons]

```

```
71:----> -12.0437 [2.000 Electrons]
72:----> -11.8259 [2.000 Electrons]
73:----> -11.6457 [2.000 Electrons]
74:----> -10.9061 [0.000 Electrons]
75:----> -10.9031 [0.000 Electrons]
76:----> -7.89172 [0.000 Electrons]
77:----> -7.81494 [0.000 Electrons]
78:----> -7.70891 [0.000 Electrons]
79:----> -7.43258 [0.000 Electrons]
80:----> -6.97951 [0.000 Electrons]
81:----> -6.91785 [0.000 Electrons]
82:----> -6.65352 [0.000 Electrons]
83:----> -6.45115 [0.000 Electrons]
.
.
133:----> 69.2991 [0.000 Electrons]
134:----> 69.3701 [0.000 Electrons]
135:----> 69.671 [0.000 Electrons]
136:----> 70.3727 [0.000 Electrons]
137:----> 81.6527 [0.000 Electrons]
Total_Energy: -2699.74
```

b) *trans*-[ReO₂(pyridine)₄]⁺(Structure: Lock, C.J.L. et Turner, G., *Acta Cryst.* 1978, B34, 923)

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: ReO2 (py) 4

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

47

ATOMIC POSITIONS

1	RE	-0.069800	-0.044500	0.007500
2	O	1.429500	-0.994600	-0.182800
3	O	-1.459800	0.964100	0.320100
4	N	-1.085700	-1.789400	0.799400
5	N	-0.615000	-0.391100	-2.021000
6	N	1.046800	1.688400	-0.576000
7	N	0.611600	0.421600	1.980400
8	C	-2.175900	-1.657900	1.521900
9	C	-2.912100	-2.733500	2.049900
10	C	-2.381100	-4.024200	1.799800
11	C	-1.243800	-4.107900	1.146800
12	C	-0.568700	-2.996400	0.604900
13	C	-0.041000	-1.371100	-2.687900
14	C	-0.542900	-1.681800	-3.980000
15	C	-1.421800	-0.833300	-4.619100
16	C	-2.023500	0.182600	-3.841100
17	C	-1.548700	0.421600	-2.576700
18	C	2.225100	1.545000	-1.256800
19	C	2.920200	2.632500	-1.729200
20	C	2.423000	3.935200	-1.437400
21	C	1.258000	4.102500	-0.701100
22	C	0.610700	2.955200	-0.270400
23	C	0.057600	1.413500	2.716800
24	C	0.287700	1.664500	4.036700
25	C	1.316000	1.007200	4.675800
26	C	1.910200	-0.020600	4.022800
27	C	1.571900	-0.283500	2.619500
28	H	-2.490500	-0.768700	1.701000
29	H	-3.722300	-2.602300	2.547800
30	H	-2.838900	-4.813400	2.098500
31	H	-0.850400	-4.976100	1.032400
32	H	0.244600	-3.109100	0.107700
33	H	0.694400	-1.860600	-2.312200
34	H	-0.266700	-2.492600	-4.413500
35	H	-1.617200	-0.928300	-5.554200
36	H	-2.753600	0.697300	-4.192600
37	H	-1.880800	1.172500	-2.079200
38	H	2.574500	0.663700	-1.408100
39	H	3.722300	2.516900	-2.244000
40	H	2.899100	4.706500	-1.753800

```

41   H   0.915300   4.976100  -0.498800
42   H  -0.179500   3.049800   0.266600
43   H  -0.557100   1.996700   2.265500
44   H  -0.259800   2.291400   4.514900
45   H   1.601800   1.268500   5.554200
46   H   2.550000  -0.574400   4.476300
47   H   2.043200  -0.971800   2.144400

```

```
# ***** Extended Hueckel Parameters *****
```

```
; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
<exponent2>
```

```

ATOM: RE   Atomic number: 75 # Valence Electrons: 7
      6S:   -9.3600      2.3980
      6P:   -5.9600      2.3720
      5D:  -12.6600      0.6378      5.3430      0.5658      2.2770
ATOM: O    Atomic number: 8 # Valence Electrons: 6
      2S:  -32.3000      2.2750
      2P:  -14.8000      2.2750
ATOM: N    Atomic number: 7 # Valence Electrons: 5
      2S:  -26.0000      1.9500
      2P:  -13.4000      1.9500
ATOM: C    Atomic number: 6 # Valence Electrons: 4
      2S:  -21.4000      1.6250
      2P:  -11.4000      1.6250
ATOM: H    Atomic number: 1 # Valence Electrons: 1
      1S:  -13.6000      1.3000

```

```
# ***** Energies (in eV) and Occupation Numbers *****
```

```

1:---> -33.3294 [2.000 Electrons]
2:---> -32.8866 [2.000 Electrons]
3:---> -31.2373 [2.000 Electrons]
4:---> -31.1603 [2.000 Electrons]
5:---> -31.1009 [2.000 Electrons]
.
.
60:---> -13.4554 [2.000 Electrons]
61:---> -13.2332 [2.000 Electrons]
62:---> -13.1204 [2.000 Electrons]
63:---> -12.8169 [2.000 Electrons]
64:---> -12.7979 [2.000 Electrons]
65:---> -12.7257 [2.000 Electrons]
66:---> -12.6932 [2.000 Electrons]
67:---> -12.6254 [2.000 Electrons]
68:---> -12.5784 [2.000 Electrons]
69:---> -11.8584 [2.000 Electrons]
70:---> -10.9411 [0.000 Electrons]
71:---> -10.915 [0.000 Electrons]
72:---> -9.30538 [0.000 Electrons]

```

```
73:---> -9.18877 [0.000 Electrons]
74:---> -9.0306 [0.000 Electrons]
75:---> -8.89511 [0.000 Electrons]
76:---> -8.35603 [0.000 Electrons]
77:---> -8.30694 [0.000 Electrons]
78:---> -8.23013 [0.000 Electrons]
79:---> -8.17746 [0.000 Electrons]
.
.
129:---> 56.7418 [0.000 Electrons]
130:---> 65.7871 [0.000 Electrons]
131:---> 67.0205 [0.000 Electrons]
132:---> 72.1024 [0.000 Electrons]
133:---> 76.4864 [0.000 Electrons]
Total_Energy: -2525.41
```

c) *trans*-[ReO₂(éthylènediamine)₂]⁺
 (Structure: Lock, C.J.L. et Turner, G., *Acta Cryst.*, 1978, B34, 923)

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: ReO2(en)2

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

27

ATOMIC POSITIONS

1	RE	-0.040500	0.026100	-0.088900
2	O	1.246400	-1.144200	0.231400
3	O	-1.335500	1.175100	-0.413000
4	N	0.056600	-0.490500	-2.177500
5	N	1.429000	1.443900	-0.756900
6	N	-0.102200	0.527000	2.002400
7	N	-1.502100	-1.437200	0.638000
8	C	1.366300	0.001700	-2.746400
9	C	1.578800	1.428400	-2.248200
10	C	-0.481600	-0.728300	2.791400
11	C	-1.721900	-1.303400	2.085900
12	H	1.355600	-0.009500	-3.706100
13	H	2.033100	-0.569900	-2.435300
14	H	0.966300	2.016100	-2.641200
15	H	2.418500	1.718100	-2.491500
16	H	0.189700	-1.376900	2.758100
17	H	-0.665500	-0.502800	3.706100
18	H	-2.418500	-0.702900	2.242600
19	H	-1.922400	-2.164400	2.456200
20	H	-0.621400	-0.061700	-2.647100
21	H	-0.011700	-1.442100	-2.280700
22	H	2.222400	1.202900	-0.359700
23	H	1.193700	2.328200	-0.475200
24	H	-0.715800	1.221200	2.156300
25	H	0.718400	0.828400	2.282000
26	H	-1.213200	-2.328200	0.447600
27	H	-2.284100	-1.276100	0.181000

***** Extended Hueckel Parameters *****

; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
 <exponent2>

ATOM: RE Atomic number: 75 # Valence Electrons: 7

6S: -9.3600 2.3980

6P: -5.9600 2.3720

5D: -12.6600 0.6378 5.3430 0.5658 2.2770

ATOM: O Atomic number: 8 # Valence Electrons: 6

2S: -32.3000 2.2750

2P: -14.8000 2.2750

```

ATOM: N   Atomic number: 7   # Valence Electrons: 5
      2S:  -26.0000         1.9500
      2P:  -13.4000         1.9500
ATOM: C   Atomic number: 6   # Valence Electrons: 4
      2S:  -21.4000         1.6250
      2P:  -11.4000         1.6250
ATOM: H   Atomic number: 1   # Valence Electrons: 1
      1S:  -13.6000         1.3000

```

```

#   ***** Energies (in eV) and Occupation Numbers *****
1:---> -33.2953 [2.000 Electrons]
2:---> -32.8761 [2.000 Electrons]
3:---> -30.2729 [2.000 Electrons]
4:---> -30.2534 [2.000 Electrons]
5:---> -28.978  [2.000 Electrons]
*
*
26:---> -14.8982 [2.000 Electrons]
27:---> -14.8958 [2.000 Electrons]
28:---> -14.6447 [2.000 Electrons]
29:---> -14.5597 [2.000 Electrons]
30:---> -14.443  [2.000 Electrons]
31:---> -14.2187 [2.000 Electrons]
32:---> -13.7098 [2.000 Electrons]
33:---> -13.5742 [2.000 Electrons]
34:---> -13.253  [2.000 Electrons]
35:---> -12.0607 [2.000 Electrons]
36:---> -10.9564 [0.000 Electrons]
37:---> -10.9311 [0.000 Electrons]
38:---> -7.56707 [0.000 Electrons]
39:---> -4.60593 [0.000 Electrons]
40:---> -0.561072 [0.000 Electrons]
41:---> 0.050448  [0.000 Electrons]
42:---> 0.497107 [0.000 Electrons]
43:---> 1.3784   [0.000 Electrons]
44:---> 2.78835  [0.000 Electrons]
45:---> 5.31418  [0.000 Electrons]
*
*
61:---> 36.2478 [0.000 Electrons]
62:---> 49.9346 [0.000 Electrons]
63:---> 52.9518 [0.000 Electrons]
64:---> 66.4318 [0.000 Electrons]
65:---> 69.7737 [0.000 Electrons]
Total_Energy: -1309.56

```

d) *trans*-[OsO₂(éthylènediamine)₂]²⁺

(Structure: Malin, J.M., Schlemper, E.O., Murmann, R.K., *Inorg. Chem.*,
1977, 16, 615)

Les coordonnées de C1 dans cette référence sont incorrectes et nous avons dû recalculer la position de cet atome à partir des positions des hydrogènes et des distances C1-N, C1-C2 et Os-C1 publiées dans la référence précitée.

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: OsO2(en)2

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

27

ATOMIC POSITIONS

1	OS	0.000000	0.000000	0.000000
2	O	-1.259562	0.418864	1.131457
3	N	1.193019	1.524079	0.854030
4	N	-1.007555	1.115502	-1.472539
5	C	1.716400	1.108400	2.165700
6	C	-2.138496	0.349789	-2.057099
7	H	2.471125	1.651943	2.411972
8	H	1.035910	1.191926	2.840578
9	H	2.382930	-0.699577	2.900520
10	H	2.902441	-0.415925	1.450260
11	H	0.694930	2.257459	0.957999
12	H	1.857688	1.718079	0.314559
13	H	0.445846	-1.330078	2.122344
14	H	1.312457	-1.872398	1.116074
15	O	1.259562	-0.418864	-1.131457
16	N	-1.193019	-1.524079	-0.854030
17	N	1.007555	-1.115502	1.472539
18	C	-1.716400	-1.108400	-2.165700
19	C	2.138496	-0.349789	2.057099
20	H	-2.471125	-1.651943	-2.411972
21	H	-1.035910	-1.191926	-2.840578
22	H	-2.382930	0.699577	-2.900520
23	H	-2.902441	0.415925	-1.450260
24	H	-0.694930	-2.257459	-0.957999
25	H	-1.857688	-1.718079	-0.314559
26	H	-0.445846	1.330078	-2.122344
27	H	-1.312457	1.872398	-1.116074

***** Extended Hueckel Parameters *****

; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
<exponent2>

ATOM: OS Atomic number: 76 # Valence Electrons: 8

6S: -6.5500 2.4520

6P: -3.9600 2.3700


```

      5D:  -12.3100    0.6372    5.5710    0.5598    2.4160
ATOM: O  Atomic number: 8 # Valence Electrons: 6
      2S:  -32.3000    2.2750
      2P:  -14.8000    2.2750
ATOM: N  Atomic number: 7 # Valence Electrons: 5
      2S:  -26.0000    1.9500
      2P:  -13.4000    1.9500
ATOM: C  Atomic number: 6 # Valence Electrons: 4
      2S:  -21.4000    1.6250
      2P:  -11.4000    1.6250
ATOM: H  Atomic number: 1 # Valence Electrons: 1
      1S:  -13.6000    1.3000

```

```

#          ***** Energies (in eV) and Occupation Numbers *****
1:--->  -33.0705 [2.000 Electrons]
2:--->  -32.6454 [2.000 Electrons]
3:--->  -30.4451 [2.000 Electrons]
4:--->  -30.4198 [2.000 Electrons]
5:--->   -29.118 [2.000 Electrons]
.
.
26:---> -14.8703 [2.000 Electrons]
27:---> -14.8434 [2.000 Electrons]
28:---> -14.5592 [2.000 Electrons]
29:---> -14.558 [2.000 Electrons]
30:---> -14.3643 [2.000 Electrons]
31:---> -14.1521 [2.000 Electrons]
32:---> -13.514 [2.000 Electrons]
33:---> -13.5093 [2.000 Electrons]
34:---> -13.1385 [2.000 Electrons]
35:--->  -11.81 [2.000 Electrons]
36:---> -10.8907 [0.000 Electrons]
37:---> -10.8802 [0.000 Electrons]
38:--->  -7.64419 [0.000 Electrons]
39:--->  -4.73054 [0.000 Electrons]
40:--->   0.633334 [0.000 Electrons]
41:--->   1.10956 [0.000 Electrons]
42:--->   1.3213 [0.000 Electrons]
43:--->   1.56215 [0.000 Electrons]
44:--->   5.65994 [0.000 Electrons]
45:--->   6.4963 [0.000 Electrons]
.
.
61:--->  42.9485 [0.000 Electrons]
62:--->  49.8766 [0.000 Electrons]
63:--->  51.092 [0.000 Electrons]
64:--->  64.3112 [0.000 Electrons]
65:--->  64.4134 [0.000 Electrons]
Total_Energy: -1306.02

```

e) *trans*-[OsO₂(malonate)₂]²⁻
 (Structure: Stanislas, S., Beauchamp, A.L., Reber, C., en préparation)

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: OsO2(mal)2

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

21

ATOMIC POSITIONS

1	OS	0.000000	0.000000	0.000000
2	O	0.317951	-0.533309	-1.603070
3	O	-1.895579	0.527830	-0.501361
4	O	0.706969	1.857450	-0.431941
5	O	-3.304102	1.914070	-1.450090
6	O	0.600891	3.767860	-1.518230
7	C	-2.179705	1.519560	-1.288110
8	C	-1.041697	2.158800	-2.071010
9	H	-0.729104	1.512260	-2.722780
10	H	-1.404538	2.909460	-2.565940
11	C	0.160959	2.651930	-1.289400
12	O	-0.317951	0.533309	1.603070
13	O	1.895579	-0.527830	0.501361
14	O	-0.706969	-1.857450	0.431941
15	O	3.304102	-1.914070	1.450090
16	O	-0.600891	-3.767860	1.518230
17	C	2.179705	-1.519560	1.288110
18	C	1.041697	-2.158800	2.071010
19	H	0.729104	-1.512260	2.722780
20	H	1.404538	-2.909460	2.565940
21	C	-0.160959	-2.651930	1.289400

***** Extended Hueckel Parameters *****

; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
 <exponent2>

ATOM: OS Atomic number: 76 # Valence Electrons: 8

6S: -6.5500 2.4520

6P: -3.9600 2.3700

5D: -12.3100 0.6372 5.5710 0.5598 2.4160

ATOM: O Atomic number: 8 # Valence Electrons: 6

2S: -32.3000 2.2750

2P: -14.8000 2.2750

ATOM: C Atomic number: 6 # Valence Electrons: 4

2S: -21.4000 1.6250

2P: -11.4000 1.6250

ATOM: H Atomic number: 1 # Valence Electrons: 1

1S: -13.6000 1.3000

```
#          ***** Energies (in eV)  and Occupation Numbers *****
1:---->  -35.9797  [2.000 Electrons]
2:---->  -35.9058  [2.000 Electrons]
3:---->  -35.6609  [2.000 Electrons]
4:---->  -35.6387  [2.000 Electrons]
5:---->  -33.3633  [2.000 Electrons]
*
*
40:---->  -14.6258  [2.000 Electrons]
41:---->  -14.6247  [2.000 Electrons]
42:---->  -14.5387  [2.000 Electrons]
43:---->  -14.4311  [2.000 Electrons]
44:---->  -14.4167  [2.000 Electrons]
45:---->   -13.811  [2.000 Electrons]
46:---->  -13.7013  [2.000 Electrons]
47:---->  -13.3143  [2.000 Electrons]
48:---->  -13.2973  [2.000 Electrons]
49:---->  -11.6229  [2.000 Electrons]
50:---->  -10.7049  [0.000 Electrons]
51:---->   -10.697  [0.000 Electrons]
52:---->   -8.32411 [0.000 Electrons]
53:---->   -8.28901 [0.000 Electrons]
54:---->   -8.18948 [0.000 Electrons]
55:---->   -8.16729 [0.000 Electrons]
56:---->   -7.66271 [0.000 Electrons]
57:---->   -4.47611 [0.000 Electrons]
58:---->    5.98914 [0.000 Electrons]
59:---->    7.09358 [0.000 Electrons]
*
*
73:---->   34.9524  [0.000 Electrons]
74:---->   36.3322  [0.000 Electrons]
75:---->   36.4191  [0.000 Electrons]
76:---->   60.1776  [0.000 Electrons]
77:---->    60.18   [0.000 Electrons]
Total_Energy: -1916.09
```

f) **ReOCl(OPhP)₂**

(Structure: Loiseau, F., Lucchese, Y., Dartiguenave, M., Bélanger-Gariépy, F.
et Beauchamp, A.L., *Acta. Cryst.*, **1996**, C52, 1968)

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: ReOCl(PO)2

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

71

ATOMIC POSITIONS

1	RE	-1.442200	-0.729000	0.572000
2	CL	-2.805700	-1.433700	2.409100
3	O	-2.630900	-0.042300	-0.407600
4	O	0.196800	-1.048700	1.679800
5	C	0.901200	-0.133900	2.377100
6	C	0.415600	1.165700	2.527300
7	C	1.153700	2.091800	3.271700
8	C	2.344600	1.725400	3.829500
9	C	2.846600	0.451100	3.640700
10	C	2.136100	-0.503200	2.937100
11	P	-1.112800	1.446800	1.650700
12	C	-2.330300	2.036900	2.866300
13	C	-3.484500	2.633100	2.430700
14	C	-4.457700	3.029200	3.318900
15	C	-4.275800	2.831900	4.666200
16	C	-3.133900	2.246900	5.114600
17	C	-2.172900	1.842300	4.222100
18	C	-0.919600	2.903800	0.583500
19	C	-0.457500	4.100500	1.040500
20	C	-0.234600	5.173200	0.186700
21	C	-0.485100	5.016800	-1.147800
22	C	-0.960500	3.860900	-1.613300
23	C	-1.201700	2.791000	-0.780900
24	O	-1.318300	-2.658500	0.118000
25	C	-0.501400	-3.177200	-0.819500
26	C	0.342000	-2.344200	-1.579000
27	C	1.112800	-2.901000	-2.600200
28	C	1.095400	-4.235800	-2.862000
29	C	0.275500	-5.070300	-2.093900
30	C	-0.510600	-4.553000	-1.092000
31	P	0.278600	-0.607500	-1.157900
32	C	1.949000	-0.094400	-0.628600
33	C	2.932500	-1.026200	-0.420500
34	C	4.163300	-0.631500	0.062200
35	C	4.404600	0.666700	0.345400
36	C	3.442600	1.604100	0.158800
37	C	2.189300	1.213700	-0.321800
38	C	-0.028100	0.226900	-2.746100
39	C	0.975800	0.907800	-3.402600

```

40  C  0.735500  1.474400 -4.631900
41  C -0.499400  1.402600 -5.198300
42  C -1.517600  0.759800 -4.559000
43  C -1.290700  0.172000 -3.323200
44  H  0.833700  2.957300  3.385400
45  H  2.822100  2.337100  4.342300
46  H  3.679800  0.231200  3.992600
47  H  2.466300 -1.367300  2.836200
48  H -3.611300  2.774100  1.521100
49  H -5.237800  3.428100  3.005700
50  H -4.932100  3.099700  5.267000
51  H -3.004000  2.120000  6.028600
52  H -1.401100  1.430700  4.537500
53  H -0.285700  4.202000  1.950200
54  H  0.079200  5.983800  0.517000
55  H -0.322500  5.720200 -1.735600
56  H -1.133200  3.774900 -2.523000
57  H -1.550300  2.000200 -1.124200
58  H  1.651500 -2.345600 -3.117300
59  H  1.622900 -4.589700 -3.539900
60  H  0.262200 -5.983800 -2.263400
61  H -1.052500 -5.118300 -0.590000
62  H  2.769900 -1.922700 -0.605000
63  H  4.832900 -1.263000  0.193100
64  H  5.237800  0.919100  0.669400
65  H  3.614300  2.497800  0.347600
66  H  1.516600  1.846600 -0.433400
67  H  1.817100  0.983900 -3.014300
68  H  1.423600  1.910000 -5.082500
69  H -0.650700  1.795800 -6.028600
70  H -2.360000  0.713300 -4.951600
71  H -1.985800 -0.258000 -2.879100

```

```

# ***** Extended Hueckel Parameters *****
; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
<exponent2>

```

```

ATOM: RE  Atomic number: 75  # Valence Electrons: 7
      6S:   -9.3600      2.3980
      6P:   -5.9600      2.3720
      5D:  -12.6600      0.6378      5.3430      0.5658      2.2770
ATOM: CL  Atomic number: 17  # Valence Electrons: 7
      3S:  -26.3000      2.1830
      3P:  -14.2000      1.7330
ATOM: O   Atomic number: 8  # Valence Electrons: 6
      2S:  -32.3000      2.2750
      2P:  -14.8000      2.2750
ATOM: C   Atomic number: 6  # Valence Electrons: 4
      2S:  -21.4000      1.6250
      2P:  -11.4000      1.6250

```

```

ATOM: P   Atomic number: 15 # Valence Electrons: 5
      3S:  -18.6000      1.7500
      3P:  -14.0000      1.3000
ATOM: H   Atomic number:  1 # Valence Electrons: 1
      1S:  -13.6000      1.3000

```

```

#          ***** Energies (in eV)  and Occupation Numbers *****
1:---->  -34.6232  [2.000 Electrons]
2:---->  -34.3715  [2.000 Electrons]
3:---->  -33.1893  [2.000 Electrons]
4:---->  -29.9896  [2.000 Electrons]
5:---->  -29.9283  [2.000 Electrons]
*
*
98:---->  -12.7086  [2.000 Electrons]
99:---->  -12.6136  [2.000 Electrons]
100:----> -12.5652  [2.000 Electrons]
101:----> -12.4944  [2.000 Electrons]
102:----> -12.3377  [2.000 Electrons]
103:----> -12.2853  [2.000 Electrons]
104:----> -12.1165  [2.000 Electrons]
105:----> -11.9795  [2.000 Electrons]
106:----> -11.8338  [2.000 Electrons]
107:----> -11.4571  [2.000 Electrons]
108:----> -10.8077  [0.000 Electrons]
109:----> -10.6836  [0.000 Electrons]
110:---->  -8.32773 [0.000 Electrons]
111:---->  -8.27987 [0.000 Electrons]
112:---->  -8.24759 [0.000 Electrons]
113:---->  -8.21263 [0.000 Electrons]
114:---->  -8.16117 [0.000 Electrons]
115:---->  -8.13818 [0.000 Electrons]
116:---->  -8.10739 [0.000 Electrons]
117:---->  -8.06415 [0.000 Electrons]
*
*
201:---->  75.4197  [0.000 Electrons]
202:---->  80.1786  [0.000 Electrons]
203:---->  81.1976  [0.000 Electrons]
204:---->  82.393   [0.000 Electrons]
205:---->  83.0469  [0.000 Electrons]
Total_Energy: -3849.1

```

g) $\text{ReN}(\text{PPh}_3)(\text{O}^-\text{P})_2$
(Structure: Connac, F., Lucchese, Y., Dartiguenave, M. et Beauchamp, A.L.,
Inorg. Chem., **1997**, *36*, 256)

#BIND_OUTPUT version: 2.0 b

#JOB_TITLE: ReNPPH3(PO)2

; ***** Atoms within the unit cell: *****

NUMBER OF ATOMS:

112

ATOMIC POSITIONS

1	RE	10.561900	4.376440	3.754031
2	N	8.884043	4.498487	3.820182
3	O	11.407620	6.202217	3.238610
4	C	11.862600	6.452475	2.001047
5	C	11.704030	5.574721	0.983986
6	C	12.480980	7.788830	1.868747
7	C	12.639660	8.592616	2.985034
8	C	13.264420	9.829114	2.907858
9	C	13.733210	10.292650	1.673052
10	C	13.542170	9.502422	0.551253
11	C	12.955310	8.285649	0.650478
12	P	10.828550	4.063309	1.342300
13	C	11.848390	2.749144	0.633941
14	C	13.225480	2.890916	0.614647
15	C	14.033160	1.883718	0.093713
16	C	13.478760	0.710093	-0.391390
17	C	12.095760	0.539966	-0.363827
18	C	11.240320	1.561958	0.126788
19	C	9.383244	4.138510	0.226014
20	C	9.602937	4.219874	-1.165900
21	C	8.558561	4.430684	-2.023098
22	C	7.270380	4.602042	-1.529726
23	C	7.026185	4.539170	-0.176401
24	C	8.085179	4.312334	0.700091
25	O	12.703960	3.795791	3.665831
26	C	13.092880	2.592578	3.982801
27	C	12.218830	1.622365	4.415534
28	C	14.554180	2.313966	3.781594
29	C	15.430910	3.359380	3.618974
30	C	16.784080	3.091862	3.379179
31	C	17.241950	1.791258	3.277198
32	C	16.356920	0.763103	3.431548
33	C	15.035310	1.004732	3.671343
34	P	10.525750	2.062474	4.352140
35	C	9.785094	1.515111	5.931479
36	C	10.421500	1.294440	7.061547
37	C	9.895455	0.862960	8.243985
38	C	8.514452	0.687902	8.290841
39	C	7.772753	0.918436	7.191092

40	C	8.367825	1.349916	6.000386
41	C	9.703825	0.892547	3.191753
42	C	10.269190	-0.326692	2.921639
43	C	9.653625	-1.252525	2.078223
44	C	8.432111	-0.954187	1.546264
45	C	7.837926	0.278613	1.797084
46	C	8.486994	1.201980	2.615694
47	P	11.011330	5.335558	5.975580
48	C	10.029830	4.848602	7.441912
49	C	10.571760	4.819015	8.737356
50	C	9.742654	4.571222	9.831593
51	C	8.401979	4.346852	9.616604
52	C	7.907429	4.298773	8.354235
53	C	8.729036	4.540402	7.257242
54	C	10.652650	7.139145	6.022436
55	C	11.212740	7.962655	6.989885
56	C	10.892070	9.332296	7.025716
57	C	9.997531	9.846373	6.113393
58	C	9.403563	9.020397	5.184532
59	C	9.726981	7.656921	5.140432
60	C	12.781300	5.204881	6.422094
61	C	13.675110	6.177561	6.016923
62	C	15.022990	6.053048	6.325625
63	C	15.485700	4.973115	7.000910
64	C	14.614330	3.990573	7.359224
65	C	13.266430	4.081800	7.039497
66	H	12.039130	5.753478	0.124032
67	H	12.316760	8.294278	3.814669
68	H	13.372610	10.353050	3.679612
69	H	14.170210	11.122320	1.606902
70	H	13.822460	9.815554	-0.289408
71	H	12.866450	7.758010	-0.124032
72	H	13.618780	3.673744	0.956423
73	H	14.965680	2.000834	0.071663
74	H	14.032210	0.033286	-0.733166
75	H	11.723800	-0.263819	-0.678041
76	H	10.305410	1.459635	0.121276
77	H	10.475120	4.128647	-1.507676
78	H	8.712126	4.460270	-2.949202
79	H	6.561216	4.761074	-2.125079
80	H	6.152410	4.647656	0.154351
81	H	7.920568	4.275351	1.626196
82	H	12.509520	0.784061	4.724236
83	H	15.125250	4.245763	3.671343
84	H	17.389100	3.804421	3.285466
85	H	18.148640	1.617433	3.103553
86	H	16.662180	-0.124513	3.370910
87	H	14.441340	0.282311	3.765056
88	H	11.346940	1.453471	7.056036
89	H	10.439510	0.690368	8.990932
90	H	8.101176	0.411755	9.090158


```

91  H  6.841830  0.786526  7.224167
92  H  7.837568  1.529904  5.245170
93  H  11.095280 -0.544898  3.315785
94  H  10.073120 -2.069871  1.879772
95  H  7.991253 -1.584148  1.006036
96  H  7.003176  0.488189  1.419476
97  H  8.093101  2.040284  2.778314
98  H  11.490640  4.966951  8.866900
99  H  10.095530  4.556428  10.702570
100 H  7.826103  4.227271  10.349770
101 H  6.998796  4.100292  8.219178
102 H  8.377738  4.487391  6.386263
103 H  11.807940  7.605143  7.621069
104 H  11.286890  9.893220  7.667926
105 H  9.788869  10.762340  6.127174
106 H  8.779984  9.374211  4.575397
107 H  9.313238  7.094764  4.509247
108 H  13.371200  6.924637  5.534577
109 H  15.623870  6.726157  6.061024
110 H  16.396410  4.902845  7.221411
111 H  14.929660  3.239798  7.827789
112 H  12.686400  3.371708  7.246217

```

```

# ***** Extended Hueckel Parameters *****
; FORMAT quantum number orbital: Hii, <c1>, exponent1, <c2>,
<exponent2>

ATOM: RE  Atomic number: 75  # Valence Electrons: 7
      6S:   -9.3600      2.3980
      6P:   -5.9600      2.3720
      5D:  -12.6600      0.6378      5.3430      0.5658      2.2770
ATOM: N   Atomic number: 7  # Valence Electrons: 5
      2S:  -26.0000      1.9500
      2P:  -13.4000      1.9500
ATOM: O   Atomic number: 8  # Valence Electrons: 6
      2S:  -32.3000      2.2750
      2P:  -14.8000      2.2750
ATOM: C   Atomic number: 6  # Valence Electrons: 4
      2S:  -21.4000      1.6250
      2P:  -11.4000      1.6250
ATOM: P   Atomic number: 15 # Valence Electrons: 5
      3S:  -18.6000      1.7500
      3P:  -14.0000      1.3000
ATOM: H   Atomic number: 1  # Valence Electrons: 1
      1S:  -13.6000      1.3000

```

```

# ***** Energies (in eV) and Occupation Numbers *****
1:---> -34.6832 [2.000 Electrons]
2:---> -34.4363 [2.000 Electrons]
3:---> -30.0071 [2.000 Electrons]

```

```
4:---> -29.9149 [2.000 Electrons]
5:---> -29.827 [2.000 Electrons]
.
.
150:---> -12.6041 [2.000 Electrons]
151:---> -12.5099 [2.000 Electrons]
152:---> -12.4237 [2.000 Electrons]
153:---> -12.2356 [2.000 Electrons]
154:---> -12.1687 [2.000 Electrons]
155:---> -12.1362 [2.000 Electrons]
156:---> -12.1101 [2.000 Electrons]
157:---> -11.9181 [2.000 Electrons]
158:---> -11.6887 [2.000 Electrons]
159:---> -11.4386 [2.000 Electrons]
160:---> -10.1218 [0.000 Electrons]
161:---> -10.0411 [0.000 Electrons]
162:---> -8.90883 [0.000 Electrons]
163:---> -8.80584 [0.000 Electrons]
164:---> -8.47975 [0.000 Electrons]
165:---> -8.43209 [0.000 Electrons]
166:---> -8.36911 [0.000 Electrons]
167:---> -8.32694 [0.000 Electrons]
168:---> -8.29784 [0.000 Electrons]
169:---> -8.28399 [0.000 Electrons]
.
.
308:---> 76.2947 [0.000 Electrons]
309:---> 77.4093 [0.000 Electrons]
310:---> 78.5516 [0.000 Electrons]
311:---> 80.0903 [0.000 Electrons]
312:---> 82.7579 [0.000 Electrons]
Total_Energy: -5687.55
```

REMERCIEMENTS

Je n'ai pu n'empêcher, au tout début de cette thèse, d'inscrire la citation qui s'y trouve. Cette réplique de bande dessinée représentait, et représente toujours l'état d'âme dans lequel la rédaction de ce travail me plongeait. Il aurait été tellement simple que je n'aie qu'à appuyer sur un bouton pour que le tout soit complété. Simple certes, mais Oh! combien peu enrichissant. Heureusement j'ai été, tout au long de ce long périple que sont les études graduées, fort bien entourée de ma famille et de mes ami(e)s dont la présence m'a permis de passer au travers de l'épreuve. Je profite donc des prochaines lignes (...pages) pour reconnaître toutes ces personnes.

Au Docteur, Professeur et Directeur Christian Reber, un gros MERCI pour tout. Que ce soit pour les connaissances acquises, les multiples conférences un peu partout au Québec et en Ontario, pour le merveilleux séjour à Anaheim, Disneyland et Los Angeles en Californie; ou encore pour sa compréhension, je ne peux que lui dire merci! Christian, mon séjour dans ton laboratoire m'a permis de découvrir ma vraie "vocation". Encore une fois, MERCI pour TOUT et bon courage!

Je tiens également à remercier les Drs Martin J. Davis et Ueli Oetliker pour leur aide précieuse lorsque je rencontrais des "bugs" électroniques ou informatiques. Martin m'a beaucoup aidé au moment de mon apprentissage sur tous les "imposants à prime abord" appareils de mesure dans les premiers mois de ma maîtrise. Ueli, pour sa part, m'a été d'un grand secours au niveau de la représentation graphique des Figures 4.8 et 4.9, ainsi qu'à la compréhension des logiciels servant à les créer. Mes remerciements vont également à Andreea Vuica, pour les synthèses et les résultats spectroscopiques préliminaires des complexes contenant des ligands imidazoles et des éthylènediamines substitués, et à Jeff Wooton de UCLA pour les mesures des spectres Raman de certains composés *trans*-dioxo. À ces quatre personnes, MERCI!

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont généreusement permis d'utiliser leurs produits pour effectuer mes expériences. Parmi ces personnes, on retrouve notamment Suzanne Bélanger, qui sans le savoir à ce moment, venait de me procurer une excellente raison de faire un doctorat en me donnant les complexes du 1-méthylimidazole et du 1,2-diméthylimidazole. On retrouve également Céline Pearson ($\text{ReOCl}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$), Roland A. Fischer ($\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(2\text{-butyne})$), $\text{ReBr}_2\text{Cp}^*(1,4\text{-butadiène})$ et $\text{ReOCp}^*(\text{tolan})$), Fabienne Connac, Frédérique Loiseau et Mme Michèle Dartiguenave (composés $\text{Re}\equiv\text{O}$ et $\text{Re}\equiv\text{N}$). À tous, MERCI!

Un très grand merci à Suzanne Deguire et Isabelle Cazes pour leur présence, leur amitié, leur compréhension, leur générosité et leurs encouragements en tout temps. Elles ont été les témoins de presque tous les jours de bon temps ou de tempête; sachant qu'inévitablement après la pluie reviendrait le beau temps. Le D-841 a souvent été la scène de grands éclats de rire ou de grandes réactions de déception. À elles deux, un énorme MERCI! Je profite également de l'occasion pour remercier chaleureusement toute l'équipe de la Section S.S.T. pour leur encouragements et leur intérêt envers mon univers bien particulier. MERCI!

Un merci spécial à toute l'équipe du *Petit Jardin*, plus particulièrement à Hélène et Diane qui ont toujours eu le bon mot d'encouragement pour moi. Elles ont toujours été là pour me changer les idées, mais aussi pour me rappeler subtilement que j'avais quelque chose à terminer! L'amitié, la compréhension et la gaieté étaient toujours au rendez-vous. À vous tous, MERCI!

Mon passage au département a également été marqué par de remarquables collègues de discipline, d'aile et de bureau. Je ne pourrais passer sous silence des personnes comme Suzanne Bélanger, Céline Pearson, Benoit Crompt, Yanick Pelletier, Julie Grenier, Martine Monette, Rachida El Jastimi, Sandrine Stanislas, Mauro DiRenzo, Chantal Paré, Stéphane Boiron, David Bosc et tous les autres que j'oublie. Merci pour les conversations brillantes et sérieuses et les judicieux conseils, mais par dessus tout, merci pour les moments de folie quotidienne qui ont épicé toutes mes journées au C-630. À chacun de vous, MERCI!

Je profite de l'occasion pour remercier également le Professeur André L. Beauchamp qui m'a offert en décembre 1991 la démonstration du CHM2280... en échange tout de même de la présentation orale des résultats de mon projet terme à l'ACFAS de l'été 1992. Vous m'avez, M. Beauchamp, à la fois ouvert les portes sur le

merveilleux monde de l'enseignement de la chimie et sur les conférences. Merci pour votre confiance et pour la chance inouïe que vous m'avez offerte à ce moment. Je tiens à vous remercier également pour les conversations enrichissantes et les mots d'encouragements. De façon simple, MERCI pour tout!

Et pour terminer en beauté, un merci gigantesque (... et c'est le moindre que l'on puisse dire!) aux trois personnes qui me sont les plus chères et qui ont toujours été derrière moi, beau temps mauvais temps. À Marie, ma mère, merci de m'avoir permis, petite fille, d'essayer tout ce qui me tentait dans la cuisine. Que ce soit la neutralisation "Wow, ça fait des bulles!" de la "p'tite vache" par le vinaigre (à l'époque je ne savais pas que c'était une neutralisation, mais ça faisait des bulles) ou encore le gonflement de la tire éponge dans un bol beaucoup trop petit, j'ai pu faire tout ce qui me passait par la tête d'essayer. Merci pour ces premières notions de chimie qui se sont avérées suffisamment intéressantes pour m'en faire une profession, mais surtout merci pour l'exemple que tu m'as donné depuis ma plus tendre enfance. Pour ça et pour tout le reste, MERCI!

À Daniel, mon grand frère, merci pour ta présence et ta générosité à toute épreuve. À titre de grand frère tu m'as toujours devancé; du moins jusqu'à mon admission universitaire. À ce niveau je suis maintenant devant, mais ça fait tellement de bien de savoir que tu es là, pas très loin, toujours prêt à intervenir au besoin. Merci également pour tes plaisanteries continues. Je n'oublierai jamais ces moments de douce folie pendant lesquels je me permettais, pourtant, d'oublier que j'avais un gros examen ou une présentation orale à préparer pour la semaine suivante. Pour ça et pour tout le reste, MERCI!

À Nathalie, ma petite soeur, merci également pour ta présence et pour l'intérêt que tu as toujours eu envers mon monde abstrait. Merci pour toutes ces soirées d'étude à rigoler comme deux enfants dans la cuisine du 1623 de Champlain. Merci également pour toutes les fois où tu veillais sur moi pour m'empêcher de sombrer dans le plus profond des sommeils en étudiant mes cher\$ examens\$. De toute ma vie je ne pourrai oublier la veille de mon examen final de chimie quantique... Pour ça et pour tout le reste, MERCI!

Je ne pourrais terminer cette thèse sans vous remercier, Marie, Daniel et Nathalie, très spécialement pour votre présence, votre compréhension, votre patience, votre amour, votre générosité, vos encouragements au fil des ans, mais surtout pour

vosre optimisme sans borne en l'aboutissement de ce qui est à ce jour ma plus grande réalisation! Vous avez toujours été là pour me féliciter le moment opportun et pour vous extasier devant un nouveau poster ou un nouvel article (et ce même si les deux premiers mots du titre ne vous disaient strictement rien); ou encore pour me donner un nouvel élan quand mes batteries étaient à terre, me rappelant que la fin était proche. Vous avez toujours été là pour moi et je vous en suis; et vous en serai toujours plus que reconnaissante! À vous trois je ne peux que dire, de façon très simple et très humble, je vous aime et MERCI!

Carole ♡xox