

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Caractérisation des états excités de complexes de nickel(II) par spectroscopie de réflectivité diffuse et d'absorption à température variable**

par

Carmen Prala

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.)  
en chimie

Avril, 2008

© Carmen Prala, 2008



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Caractérisation des états excités de complexes de nickel(II) par spectroscopie de réflectivité diffuse et d'absorption à température variable**

présenté par:  
Carmen Prala

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Garry Hanan	président-rapporteur	..
Christian Reber	directeur de recherche	..
Radu Ion Iftimie	membre du jury	..

Mémoire accepté le ...

## Résumé

Ce mémoire porte sur la spectroscopie d'absorption à l'état solide et la spectroscopie de réflectivité diffuse pour une série de composés de nickel(II) en coordination cinq et six.

La structure d'un composé à l'état fondamental est donnée par la cristallographie. Pour déterminer les structures et les énergies des états excités, provenant du réarrangement des électrons situés dans les orbitales 3d, la spectroscopie d'absorption est utilisée dans ce mémoire.

Dans la première partie du mémoire, nous avons étudié les complexes de nickel(II) en coordination six, correspondant à des octaèdres déformés. Dans la littérature, il y a déjà quelques spectres de ces composés en solution. Nous avons obtenu des spectres de ces composés à l'état solide qui nous permettent une caractérisation détaillée des états électroniques.

La deuxième partie du mémoire porte sur les complexes de nickel(II) en coordination cinq, correspondant à des pyramides à base carrée ou à des bipyramides trigonales. Pour caractériser leurs états excités, nous avons utilisé la spectroscopie de réflectivité diffuse. Nous avons aussi mesuré les spectres Raman de ces composés.

**Mots clés: complexes de nickel(II), spectroscopie d'absorption à l'état solide, spectroscopie de réflectivité diffuse, états excités**

## Summary

This thesis focuses on the absorption and diffuse reflectance spectroscopy of five and six coordinate nickel(II) complexes in the solid state. The ground-state structure of these complexes is known from X-ray diffraction. We measure their spectra and determine excited-state energies and other properties, concentrating on excited states within the  $d^8$  electron configuration.

A first set of results are absorption and diffuse reflectance spectra of six-coordinate nickel(II) complexes with distorted octahedral structures. A quantitative comparison of absorption and diffuse reflectance spectra is made and indicates that spectra can be compared in detail. The intensities of spin-forbidden transitions are examined with detailed theoretical models, showing that multiple spin-allowed transitions can amplify or weaken spin-forbidden bands in these systems.

The absorption spectra of five-coordinate complexes are presented and analyzed in the final part of the thesis, mainly by diffuse reflectance spectroscopy.

**Keywords: nickel(II) complexes, solid-state absorption spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, excited states**

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	iii
SUMMARY.....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	
1.1. Structures électroniques des complexes octaédriques de nickel(II) et notions de base de spectroscopie.....	1
1.2. Spectroscopie de réflectivité diffuse.....	10
1.3. Survol des résultats.....	14
CHAPITRE 2 : CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE NICKEL(II) EN COORDINATION SIX	
2.1. Introduction.....	15
2.2. Synthèses.....	16
2.3. Instrumentation.....	19
2.4. Spectres d'absorption en solution de complexes du nickel(II).....	21
2.5. Spectroscopie de réflectivité diffuse pour $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .....	25
2.6. Spectres d'absorption en fonction de la température.....	27
2.7. Modèles théoriques pour plusieurs transitions d'absorption en interaction.....	39

CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DU NICKEL(II) EN COORDINATION CINQ	
3.1. Aperçu sur les composés en coordination cinq.....	48
3.2. Structure électronique pour les complexes de nickel(II) en coordination cinq.....	53
3.3. Modes de vibration.....	54
3.4. Résultats spectroscopiques.....	57
3.4.1. Spectroscopie vibrationnelle.....	57
3.4.2. Spectres d'absorption.....	59
3.4.3. Spectres de réflectivité diffuse.....	61
CHAPITRE 4 : CONCLUSIONS.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....	70

## LISTE DES TABLEAUX

I.	Énergie des termes Russell-Saunders en termes des paramètres de Racah B, C.....	6
II.	Complexes de coordination six étudiés .....	15
III.	Positions des bandes de réflectivité diffuse et d'absorption (en $\text{cm}^{-1}$ ) déterminées à partir des spectres de la Figure 2.5.....	27
IV.	Liste des systèmes cristallins des complexes étudiés.....	28
V.	Positions des bandes d'absorption (en $\text{cm}^{-1}$ ) pour les complexes de nickel(II), valeurs de littérature.....	29
VI.	Valeurs pour le coefficient de Racah B, calculé avec les équations 2.9 et 2.10 et valeurs de la littérature. ....	30
VII.	Positions des bandes d'absorption pour $\text{Ni}(\text{iz})_6\text{formate}_2$ (en $\text{cm}^{-1}$ ) déterminée à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.7.....	32
VIII.	Positions des bandes d'absorption (en $\text{cm}^{-1}$ ) pour $\text{Ni}(\text{iz})_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$ déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.9.....	33
IX.	Positions des bandes d'absorption (en $\text{cm}^{-1}$ ) pour $\text{Ni}(\text{Meiz})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.10.....	34
X.	Positions des bandes d'absorption (en $\text{cm}^{-1}$ ) pour $\text{Ni}(\text{pyrazole})_6(\text{NO}_3)_2$ déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.11.....	35
XI.	Positions des bandes d'absorption (en $\text{cm}^{-1}$ ) pour $\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Br}_2$ et $\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Cl}_2$ déterminées à partir des spectres d'absorption des Figures 2.12. et 2.13.....	37
XII.	Angles des liaisons de trois composés.....	52
XIII.	Positions des maxima d'absorption de la Figure 3.15.....	60
XIV.	Positions des maxima d'absorption de la Figure 3.16.....	61
XV.	Positions des maxima de réflectivité diffuse de la Figure 3.17.....	62
XVI.	Positions des maxima de la Figure 3.21.....	64



## LISTE DES FIGURES

1.1. Composantes du rayonnement électromagnétique.....	1
1.2. Processus d'absorption et d'émission entre deux états m et n.....	2
1.3. Structure et diagramme d'énergie des orbitales moléculaires pour un complexe $[ML_6]^{n+}$ octaédrique.....	4
1.4. Configurations électroniques pour l'ion de nickel(II), en coordination octaédrique.....	6
1.5. Puits d'énergie potentielle décrivant les états électroniques excités.....	8
1.6. Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique $d^8$ .....	9
1.7. Le phénomène de réflectivité diffuse.....	10
1.8. Comparaison des spectres de réflectivité diffuse en deux représentations différentes : $\log 1/R$ et $(1-R)^2/2R$ , pour $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$ .....	12
1.9. Spectre d'absorption du $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ en solution aqueuse .....	12
1.10. Le trajet optique de l'appareil « mante religieuse » .....	13
2.1. Structures des ligands.....	18
2.2. Schéma d'un spectrophotomètre.....	20
2.3. Spectres d'absorption de plusieurs complexes octaédriques.....	22
2.4. Le couplage spin-orbite entre un état triplet, $^3T_{1g}$ et un état singlet, $^1E_g$ .....	26
2.5. Spectres de réflectivité diffuse et absorption en solution pour $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ .....	27
2.6. Spectres d'absorption pour $Ni(iz)_6$ formate <sub>2</sub> , état solide déposé sur plaque en quartz, sur deux spectrophotomètres : Varian Cary i500 et 5E.....	31
2.7. Spectres d'absorption pour le cristal $Ni(iz)_6$ formate <sub>2</sub> à plusieurs températures.....	31
2.8. La partie du spectre présenté à la figure 2.7 entre $9-15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .....	32
2.9. Spectres d'absorption pour $Ni(iz)_6(ClCH_2COO)_2$ à différentes températures pour la transition $\sigma_2$ .....	33
2.10. Spectres d'absorption pour $Ni(Meiz)_6Cl_2 \cdot 2H_2O$ à deux températures.....	34
2.11. Spectres d'absorption pour $Ni(\text{pyrazole})_6(NO_3)_2$ à l'état solide à plusieurs températures.....	35
2.12. Spectre d'absorption à l'état solide pour $Ni(\text{pyrazole})_4Br_2$ .....	36

2.13. Spectre d'absorption à l'état solide pour Ni(pyrazole) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> .....	36
2.14. Maxima d'absorption des bandes $\sigma_1$ de Ni(iz) <sub>6</sub> formate <sub>2</sub> et Ni(pyrazole) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en fonction de la température.....	37
2.15. Maxima d'absorption des bandes $\sigma_2$ de Ni(iz) <sub>6</sub> formate <sub>2</sub> et Ni(pyrazole) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en fonction de la température .....	38
2.16 Spectre d'absorption du complexe Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> en solution à 273 K. Le spectre calculé est montré en trait plein et la différence entre l'expérience et le calcul est illustrée en haut du spectre .....	40
2.17 Spectre d'absorption du complexe Ni( <i>o</i> -phenathroline) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> en solution à 273 K. Le spectre calculé est montré en trait plein et la différence entre l'expérience et le calcul est illustrée en haut du spectre.....	41
2.18 Spectre d'absorption du complexe Ni(pyrazole) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> à l'état solide. Les spectres mesurés à 300 K, 175 K et 100 K sont montrés du haut vers le bas. Les spectres calculés sont montrés en trait plein.....	42
2.19 Spectre d'absorption du complexe Ni(imidazole) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> à l'état solide. Les spectres calculés sont montrés en trait plein .....	42
2.20 Valeurs des paramètres $\gamma$ et $\Delta E$ pour les quatre complexes dont les spectres d'absorption sont analysés aux Figures 2.16 à 2.19 .....	43
2.21. Spectre d'absorption calculé pour un modèle du type illustré à la Figure 1.5.....	44
2.22. La fonction d'autocorrélation pour le spectre calculé à la Fig. 2.21 .....	45
2.23. Spectre d'absorption pour un modèle à partir d'un spectre calculé.....	46
2.24. L'autocorrélation pour le spectre calculé montré à la Figure 2.23.....	46
2.25. Modèle théorique impliquant les deux transition permises à la fois.....	47
3.1. Le ligand diphenyl(dipyrazole)methane – dpdpm.....	49
3.2. Représentation ORTEP pour [(dpdpm)NiBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]... ..	49
3.3. [(dpdpm) NiBr <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	50
3.4. Représentation ORTEP pour [(dpdpm) Ni( $\mu$ - Br)Br] <sub>2</sub> .....	50
3.5. Structure schématique [(dpdpm) Ni( $\mu$ -Br)Br] <sub>2</sub> .....	50
3.6. Représentation ORTEP pour [ {(dpdpm)(NCMe)NiBr <sub>2</sub> }(AgBr)] <sub>2</sub> .....	51

3.7. Structure schématique pour $[(\text{dpdpm})(\text{NCMe})\text{NiBr}_2](\text{AgBr})_2$ .....	51
3.8. Diagramme de corrélation entre les structures bipyramide trigonale, ( $D_{3h}$ ) et pyramidale à base carrée ( $C_{4v}$ ).....	53
3.9. Modes normaux de vibration pour une molécule avec une géométrie bipyramide trigonale.....	55
3.10. Modes normaux de vibration pour une molécule avec une géométrie pyramidale à base carrée.....	56
3.11 Spectres Raman mesurés à la température de pièce pour les complexes : monomère : $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ et dimère : $[(\text{dpdpm})\text{Ni}(\mu-\text{Br})\text{Br}]_2$ .....	57
3.12 Région entre 200 et 800 $\text{cm}^{-1}$ des spectres Raman .....	58
3.13 Spectres IR et Raman (782 nm) pour monomère .....	58
3.14 Région entre 200 et 800 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IR et Raman.....	59
3.15. Spectres d'absorption en solution (différents solvants) pour $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ .....	59
3.16. Spectres d'absorption à plusieurs températures pour $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ à l'état solide .....	60
3.17. Spectre de réflectivité diffuse pour le $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ .....	61
3.18. Spectre de réflectivité diffuse pour le ligand, dpdpm.....	62
3.19. Spectres de réflectivité diffuse pour le complexe $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ et le ligand.....	63
3.20. Partie à basse énergie du spectre de réflectivité diffuse pour le $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ et du ligand.....	63
3.21. Spectres d'absorption en solution d'acétone de $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ et de réflectivité diffuse.....	64
3.22. Spectres de réflectivité diffuse pour $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$ .....	65
3.23. Spectre de réflectivité diffuse pour $[(\text{dpdpm})\text{Ni}(\mu-\text{Br})\text{Br}]_2$ avec un long temps d'acquisition.....	66
3.24. Les spectres de réflectivité diffuse pour $[(\text{dpdpm})\text{Ni}(\mu-\text{Br})\text{Br}]_2$ pendant la première heure d'acquisition.....	67

## Liste des abréviations et unités

10Dq	paramètre du champ des ligands octaédrique
$\Delta$	maximum de la bande d'absorption en l'absence de couplage, donnée en $\text{cm}^{-1}$
$\sigma_1$	maximum de la bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ , donnée en $\text{cm}^{-1}$
$\sigma_2$	maximum de la bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ , donnée en $\text{cm}^{-1}$
$\sigma_3$	maximum de la bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ , donnée en $\text{cm}^{-1}$
B	paramètre de Racah pour la répulsion interélectronique, donnée en $\text{cm}^{-1}$
C	paramètre de Racah pour la répulsion interélectronique, donnée en $\text{cm}^{-1}$
$\text{cm}^{-1}$	nombre d'onde, unité d'énergie
AOM	« Angular Overlap Model », Modèle de recouvrement angulaire
iz	imidazole
Meiz	methylimidazole
DMSO	diméthylsulfoxyde
en	éthylènediamine
g	gramme, unité de masse
K	Kelvin, unité de température
Ni(II)	nickel(II)
$O_h$	symbole pour le groupe ponctuel octaédrique
UV	ultraviolet, région du spectre électromagnétique comprise entre 390 nm et 180 nm
vis	visible, région du spectre électromagnétique comprise entre 750 nm et 390 nm

PIR	proche infrarouge, région du spectre électromagnétique comprise entre 5000 nm et 750 nm
nm	nanomètre, unité pour longueur d'onde
h	heure, unité pour temps
min	minute unité pour temps
ml	millilitre, unité pour volume
TA	température ambiante, 293 K

## CHAPITRE 1: INTRODUCTION

### 1.1. Structure électronique des complexes octaédriques de nickel(II) et notions de base de spectroscopie

Dans notre vie, nous sommes toujours entourés par la lumière. Mais qu'est-ce que c'est la lumière ? Comment peut-on l'utiliser en chimie?

La lumière est un rayonnement électromagnétique qui contient deux composantes : un champ oscillant électrique et un champ oscillant magnétique. Les deux composantes sont définies par :

$$E_y = E_0 \sin(2\pi\nu t - kx) \quad 1.1.$$

$$B_z = B_0 \sin(2\pi\nu t - kx) \quad 1.2.$$

où  $E_0$ ,  $B_0$  sont les amplitudes,  $2\pi\nu$  est la fréquence angulaire pour les champs oscillants sinusoïdaux et  $k$  est identique pour chaque composante [1].

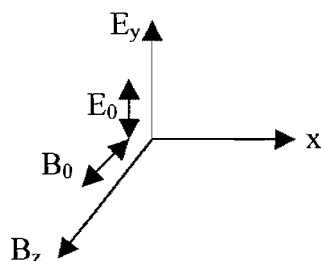


Figure 1.1. Composantes du rayonnement électromagnétique

L'interaction de la lumière avec la matière se fait, en général, par l'intermédiaire de la composante électrique.

Si un système moléculaire à deux états,  $m$  et  $n$ , est soumis à un rayonnement de fréquence  $2\pi\nu$ , trois processus peuvent se produire :

1 – l'absorption induite – la molécule absorbe un quantum de rayonnement et est excitée de  $m$  vers  $n$ ;

2 – l'émission spontanée – la molécule excitée émet spontanément un quantum de rayonnement;

3 – l'émission induite ou stimulée – la molécule excitée a besoin d'un quantum de rayonnement supplémentaire nécessaire pour induire ou stimuler le passage de  $n$  à  $m$ .

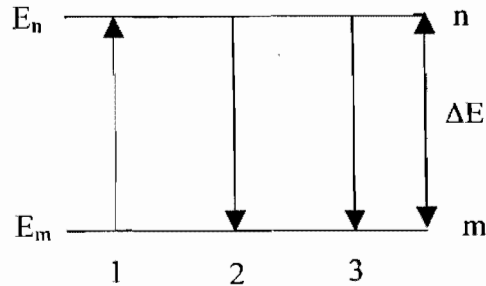


Figure 1.2. Processus d'absorption et d'émission entre deux états  $m$  et  $n$

Il y a une condition pour qu'on puisse obtenir des transitions spectroscopiques : la différence d'énergie entre les deux états,  $\Delta E$ , doit correspondre à la fréquence  $2\pi\nu$  de la lumière.

La discipline qui étudie l'absorption, l'émission ou la diffusion du rayonnement électromagnétique par la matière est la spectroscopie. Les premières expériences de spectroscopie datent de 1655, quand Newton a utilisé un prisme triangulaire pour étudier la dispersion de la lumière. La spectroscopie est une discipline expérimentale. La mécanique quantique est la discipline théorique qui explique tous ces phénomènes observés et est intimement liée à la spectroscopie.

Les rayonnements électromagnétiques couvrent un large domaine de longueurs d'onde, divisé en plusieurs sous-domaines [1]. Sous l'impact de la lumière, une molécule peut être soumise à des processus rotationnels, vibrationnels, électroniques ou d'ionisation et elle peut aussi diffuser de la lumière par un processus Raman ou Rayleigh.

Une autre caractéristique importante de la lumière est la dualité onde-corpuscule. Elle s'applique à toutes les particules et radiations et est donnée par la relation de Broglie, en 1924 [1]:

$$p = h/\lambda$$

où  $p$  est la quantité de mouvement dans la représentation corpusculaire,  $\lambda$  est la longueur d'onde dans la représentation ondulatoire et  $h$  est la constante de Planck [1].

Au début de XIX<sup>e</sup> siècle a été développée la théorie des groupes qui a été appliquée aux molécules à partir des années 1920 - 1930 [2]. Ainsi, la symétrie moléculaire a pu être utilisée pour expliquer les intensités de bandes observées en spectroscopie vibrationnelle et électronique.

Un grand nombre de composés de coordination ont été synthétisés au cours des derniers 20 années. Pour déterminer leur structure à l'état fondamental, on utilise la cristallographie et pour les états excités, les spectroscopies qui sondent les transitions électroniques dans le domaine UV-vis-PIR [3]. La théorie des groupes de symétrie est à la base de l'interprétation de résultats expérimentaux. Toutes les molécules appartiennent à un groupe de symétrie spécifique. À l'aide de cette théorie, on peut utiliser la théorie du champ cristallin [4] pour comprendre les liaisons métal-ligand dans les complexes de coordination.

La théorie du champ cristallin est un modèle électrostatique et affirme que les cinq orbitales atomiques  $d$  ( $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) du métal central dans un complexe métallique ne sont pas dégénérées. Dans ce modèle, chaque ligand est traité comme un point de charge négative, ce qui entraîne une interaction électrostatique créée par les ligands qui lèvent la dégénérescence des orbitales  $d$  du métal. Cependant, il est important de remarquer que les ligands dans un complexe ne sont pas dirigés également vers les cinq orbitales  $d$  du métal. Selon la structure (octaédrique, plan-carrée, tétraédrique etc.), les ligands sont disposés différemment dans les orbitales [4].

Dans un complexe octaédrique  $[ML_6]^{n+}$ , les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont dirigées directement vers les ligands pendant que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  sont dirigées entre les ligands. La Figure 1.3 montre la levée de dégénérescence des orbitales. Les orbitales moléculaires à caractère  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  sont  $\sigma$ -antiliantes et plus élevées en énergie que celles à caractère  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ , qui



sont  $\pi$  antiliantes. Selon la table des caractères du groupe ponctuel octaédrique  $O_h$ , il est déduit que les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  ont une symétrie  $e_g$  et les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  ont une symétrie  $t_{2g}$ . L'écartement entre les deux groupes des orbitales est appelé  $\Delta_{oct}$  ou  $10Dq$  et sa détermination est d'habitude faite à partir de la première bande d'absorption.

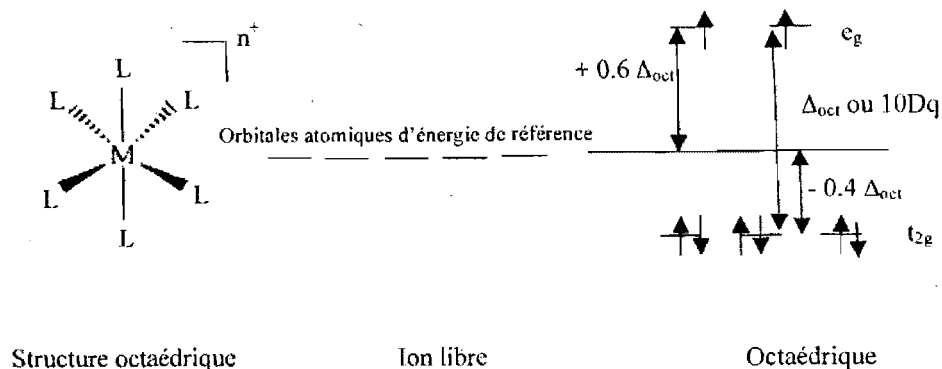


Figure 1.3. Structure et diagramme d'énergie des orbitales moléculaires pour un complexe  $[ML_6]^{n+}$  octaédrique

La théorie du champ cristallin explique seulement le comportement des électrons d, elle ne fait aucune référence à la liaison. Une théorie qui inclut les deux aspects est la théorie du champ des ligands, car elle tient compte de la covalence. D'après cette théorie, les facteurs qui influencent la valeur de  $\Delta_{oct}$  sont: le champ électrostatique généré par les ligands, la liaison  $\sigma$  métal-ligand (énergie des orbitales  $e_g$ ) et la liaison  $\pi$  métal-ligand (énergie des orbitales  $t_{2g}$ ) [5].

À l'aide des théories du champ cristallin et du champ des ligands, on peut définir l'état fondamental et les états excités d'un complexe et déterminer la différence d'énergie entre les deux états en utilisant les spectres d'absorption.

Un autre modèle utilisé pour calculer les énergies des états électroniques est le modèle de recouvrement angulaire, AOM (en anglais,

«Angular Overlap Model»). Ce modèle a été anticipé par Jørgensen, en 1963 [6], et développé par Schäffer, en 1964 [7, 8, 9]. En fait, c'est un modèle de champ de ligands qui donne, en utilisant certains paramètres, les énergies des niveaux des orbitales d du métal, partiellement remplis d'électrons, par un traitement de perturbation, sans tenir compte des orbitales de ligands [10]. Ce modèle considère séparément l'effet de chaque ligand sur le métal. Les interactions radiales sont appelées  $\sigma$  et  $\pi$  et les interactions angulaires sont traitées en assignant à chaque ligand un ensemble de trois angles d'Euler:  $\Phi$  - rotation du système de coordonnées du métal autour de l'axe z du métal;  $\Theta$  - rotation du système transformé autour du nouvel axe y du métal;  $\Psi$  - rotation du système transformé autour du nouvel axe z du métal. Le modèle AOM est additif, c'est-à-dire que les contributions de chaque ligand sont additionnées pour donner l'énergie totale du système. Ceci est pratique pour symétries autres qu'octaédrique [11].

La position d'une bande dans un spectre, sa forme et son intensité donnent des informations sur les états électroniques excités. Ces états sont caractérisés à l'aide de leur symétrie et classés par la théorie du champ des ligands. La caractérisation des états électroniques et l'étude des facteurs qui influencent les énergies et les intensités est le but de ce mémoire de maîtrise.

La position des bandes dépend de la nature des ligands et du degré d'oxydation du métal. Dans ce mémoire, quelques composés de nickel(II) en coordination cinq et six sont étudiés. L'ion nickel(II) est de configuration  $3d^8$ . Les termes Russell-Saunders pour cette configuration sont :  $^3F$ ,  $^3P$ ,  $^1G$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ . Les énergies de ces termes peuvent être définis avec les paramètres de Racah, B et C, comme montré au Tableau I.

Les énergies de ces termes exprimées à l'aide des paramètres de Racah B et C sont [12]:

Terme Russell-Saunders	Énergie
$^3F$	0
$^3P$	15B
$^1G$	12B + 2C
$^1D$	5B + 2C
$^1S$	22B + 7C

Tableau I. Énergie des termes Russell-Saunders en termes des paramètres de Racah B, C

À l'état fondamental, la configuration électronique des complexes octaédriques du nickel(II) est  $(t_{2g})^6(e_g)^2$  et l'étiquette de symétrie de cet état est  $^3A_{2g}$ . Certaines configurations électroniques pour le nickel(II) en coordination octaédrique sont illustrées à la Figure 1.4. Ces configurations correspondent à des états triplet. La configuration  $(t_{2g})^6(e_g)^2$  est celle de l'état fondamental  $^3A_{2g}$ , les deux autres correspondent à des états excités, où il n'est plus possible d'attribuer une seule configuration à un état spécifique.

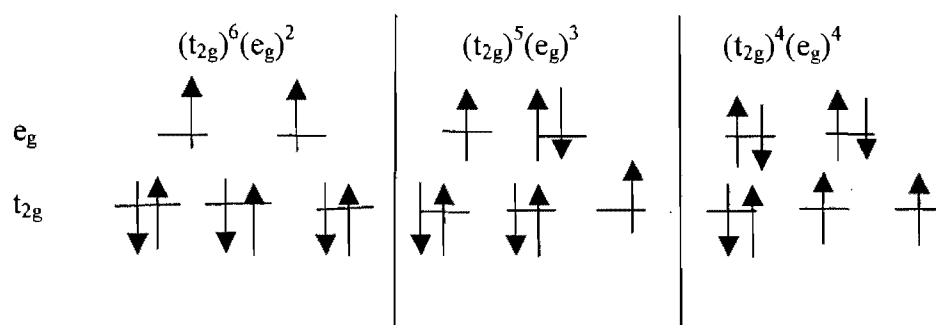


Figure 1.4. Configurations électroniques pour l'ion nickel(II), en coordination octaédrique

La configuration électronique pour l'état excité  ${}^1E_g$  est la même que celle de l'état fondamental  ${}^3A_{2g}$ , la seule différence est l'orientation des spins des électrons dans les orbitales  $e_g$ . Si la configuration électronique est la même, les longueurs des liaisons dans les deux états sont les mêmes et le puits d'énergie potentielle de l'état excité  ${}^1E_g$  est superposé à celui de l'état fondamental. L'état excité  ${}^3T_{2g}$  est défini par la promotion d'un électron d'une orbitale  $t_{2g}$  vers une orbitale  $e_g$ . En conséquence, la densité électronique anti-liante pour la liaison métal-ligand augmente à l'état  ${}^3T_{2g}$ . Alors, la liaison nickel(II)-ligand est plus longue et le puits d'énergie potentielle de l'état  ${}^3T_{2g}$  est déplacé le long de la coordonnée normale par rapport à l'état fondamental, comme illustré à la Figure 1.5.

Comme déjà discutée, la séparation entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  représente le paramètre  $\Delta_{oct}$  ou  $10Dq$  lequel peut être obtenu des spectres d'absorption. Ainsi  $10Dq$  correspond à l'énergie de la transition  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ .

Pour connaître les états excités d'un complexe octaédrique nous avons besoin d'un diagramme Tanabe-Sugano, tel que montré à la Figure 1.6. Ce diagramme montre la dépendance de l'énergie des maxima des transitions en absorption en fonction de  $10Dq$ , c'est-à-dire de la nature de ligands. Les équations servant à tracer le diagramme Tanabe-Sugano sont données dans la littérature [13]. Pour la construction de ce diagramme, le couplage spin-orbite n'est pas considéré.

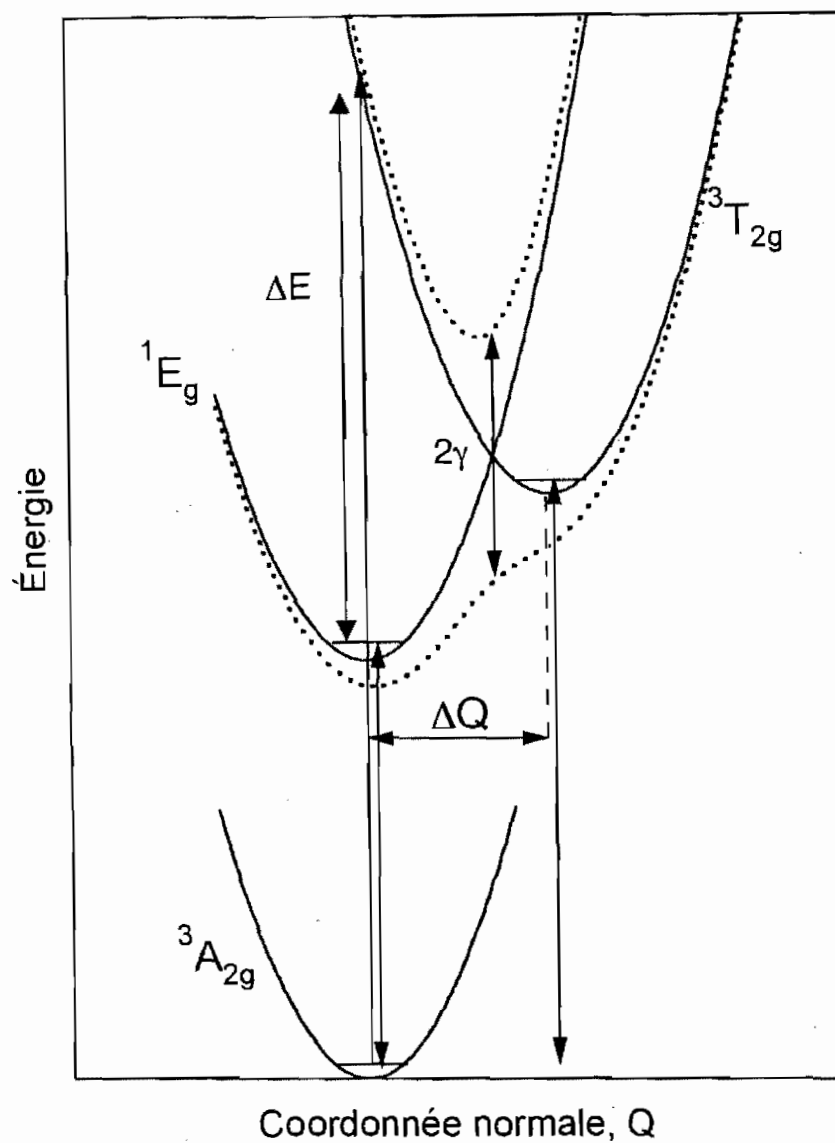


Figure 1.5. Puits d'énergie potentielle décrivant les transitions d'absorption vers deux états électroniques excités. La différence  $\Delta E$  correspond à la séparation des maxima des bandes d'absorption. Les puits en trait pointillé montrent le résultat du couplage spin-orbite entre les niveaux  $E_g$  des états  ${}^1E_g$  et  ${}^3T_{2g}$ . La séparation de ces deux niveaux est déterminée par la constante de couplage  $\gamma$ .

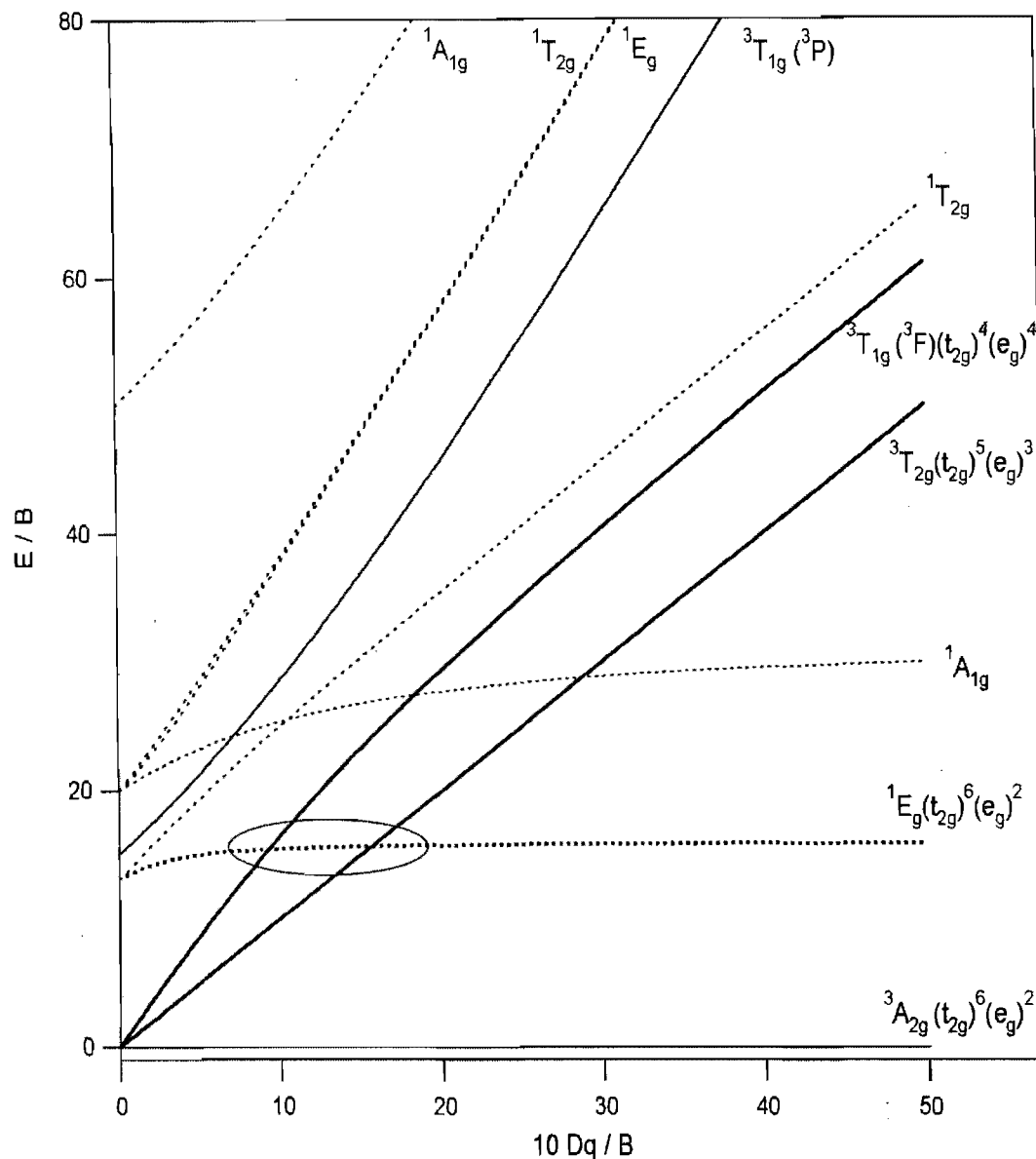


Figure 1.6. Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique  $d^8$ . L'énergie  $E$  des états est montrée en fonction du paramètre  $10 Dq$ . Les valeurs numériques des axes sont données en unités de  $B$ , menant à des unités sans dimension pour les deux axes. Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes  $^1E_g$  et  $^3T_{1g}(^3F)$  et  $^1E_g$  et  $^3T_{2g}$  sont encerclées.

## 1.2. Spectroscopie de réflectivité diffuse

La réflectivité diffuse apporte plusieurs avantages qui en font une analyse spectroscopique importante. La cristallographie donne la structure d'un solide et la spectroscopie d'absorption permet d'identifier les transitions électroniques en utilisant des grands cristaux, mais la réflectivité diffuse peut donner les mêmes résultats en utilisant des pâtes ou des très petites quantités de poudre (environ 30 mg). On va traiter séparément cette méthode afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués.

La méthodologie mathématique pour expliquer ce phénomène a été développée par plusieurs physiciens [14, 15, 16, 17, 18]. Les équations les plus importantes sont celles de Kubelka-Munk [19].

La réflectivité est constituée de deux composantes : une spéculaire et une diffuse. La réflexion spéculaire est comme une réflexion dans un miroir où l'angle de réflexion dépend directement de l'angle d'incidence. La réflexion diffuse se produit quand la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions différentes, donnant lieu à une surface mate.

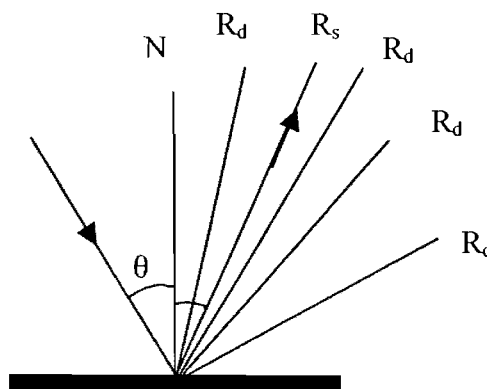


Figure 1.7. Le phénomène de réflectivité diffuse :  $R_s$  - réflexion spéculaire et  $R_d$  - réflexion diffuse

L'utilisation des techniques de réflectivité diffuse n'a commencé qu'assez récemment. Cette approche est surtout utilisée pour les poudres dans les domaines de longueur d'onde de l'IR moyen et de l'UV-vis-PIR [15].

La formule de Kubelka-Munk donne un rapport entre la réflexion absolue ( $R$ ), le coefficient d'absorption ( $k$ ) et le coefficient de diffusion ( $s$ ) de l'échantillon.

$$f(R) = (1 - R)^2/2R = k/s \quad 1.4.$$

Pour une substance en solution avec un coefficient  $k = 2,303\epsilon C$ , où  $\epsilon$  est l'absorptivité molaire et  $C$  représente la concentration du composé, la fonction de Kubelka-Munk est directement proportionnelle à la concentration :

$$C = \text{constante} \times f(R) \quad 1.5.$$

Une approximation courante pour  $f(R)$  est  $\log(1/R)$  [17], par analogie avec l'absorbance et on obtient :

$$C = \text{constante} \times \log(1/R) \quad 1.6.$$

Lorsque  $R > 60\%$ , on peut utiliser  $\log(1/R)$  et pour  $R < 60\%$ , la formule de Kubelka-Munk est recommandée [17].

Nous avons fait une comparaison entre les deux représentations pour la réflectivité diffuse de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ .

Dans la Figure 1.8, les spectres de réflectivité diffuse sont présentés pour le solide, c'est-à-dire la structure est connue. Pour les deux premières transitions, les intensités sont presque les mêmes, il y a une différence pour la troisième. Dans le cadre de ce mémoire, nous utilisons les deux représentations.

La Figure 1.9 représente le spectre d'absorption en solution pour le même complexe, où, à priori, la structure est inconnue. C'est facile à constater que le spectre de réflectivité diffuse et le spectre en solution sont très semblables. On peut tirer la conclusion que la structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , en solution et à l'état solide reste la même. Cette comparaison



expérimentale montre que des spectres avec bandes faibles peuvent être mesurés dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

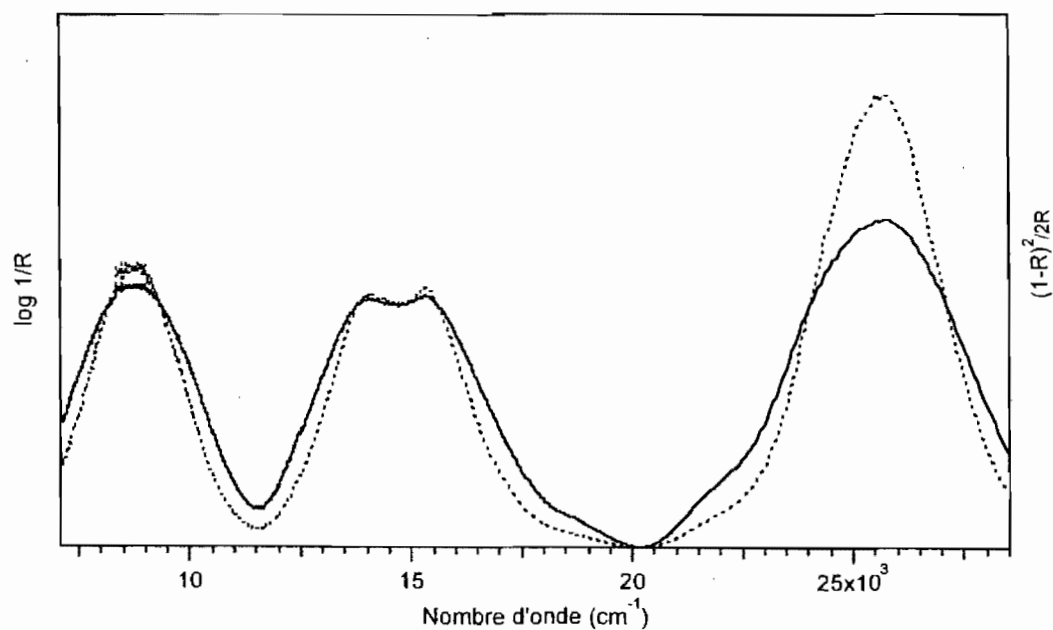


Figure 1.8. Comparaison des spectres de réflectivité diffuse en deux représentations différentes :  $\log 1/R$ , trait pointillé et  $(1 - R)^2/2R$ , trait plein pour  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$

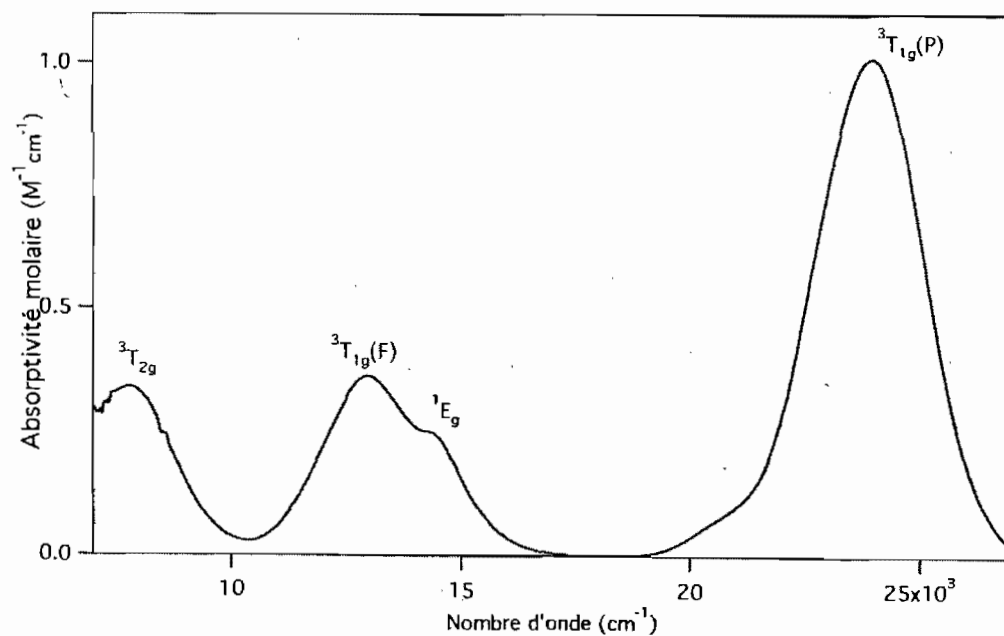


Fig.1.9. Spectre d'absorption du  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en solution aqueuse

Dans la littérature, il ne semble pas avoir des préférences pour l'une ou l'autre des représentations de la réflectivité diffuse et habituellement aucune raison n'est avancée pour le choix final.

Les instruments utilisés pour la mesure de la réflectivité diffuse incorporent souvent une sphère entière permettant de capter toute la lumière réfléchi. C'est une analyse idéale pour mesurer des échantillons translucides, opaques et turbides. Nous avons utilisé un appareil nommé « mante religieuse », montré de façon schématique à la Figure 1.10 pour mesurer la réflectivité diffuse. La lumière est projetée sur l'échantillon situé horizontalement, et environ 20% de la lumière réfléchi est collectée par un grand miroir situé autour de l'échantillon. Cet instrument est très pratique pour mesurer des spectres de poudres.

Le rayon de lumière du monochromateur est d'abord dirigé sur deux miroirs plats d'où la lumière est réfléchi sur un miroir ellipsoïdal. Ce miroir dirige le rayon sur l'échantillon et un autre miroir ellipsoïdal capte la lumière réfléchi par l'échantillon et la dirige vers une série de miroirs plats qui dirigent la lumière vers le détecteur.

Le logiciel d'acquisition des spectres nous permet de mesurer, en abscisse, la longueur d'onde en nm, et en ordonnée, la réflectivité, %R [20]. Nous donnons les résultats en  $\log 1/R$  ou bien,  $(1-R)^2/2R$  et en  $\text{cm}^{-1}$ .

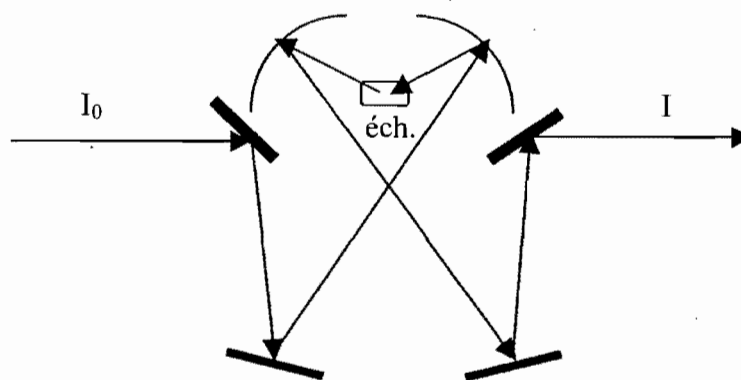


Figure 1.10. Le trajet optique de l'appareil « mante religieuse ». Nous avons noté :  $I_0$  – rayon incident,  $I$  – rayon diffusé et éch. - l'échantillon.

### 1.3. Survol des résultats

Le sujet de ce mémoire est la caractérisation des états électroniques et d'établir les facteurs qui influencent l'énergie et l'intensité des bandes d'absorption et de réflectivité diffuse. Nous nous intéresserons à la position des bandes et à leurs formes.

Nous avons étudié deux groupes de composés de coordination de nickel(II) : des complexes de nickel(II) en coordination six et en coordination cinq.

La première partie du mémoire est destinée aux complexes de nickel(II) en coordination six, avec deux ligands différents : imidazole et pyrazole. Ces complexes sont beaucoup étudiés dans la littérature, mais les états excités n'ont que rarement été comparés. Les spectres d'absorption en solution pour ces composés sont déjà connus [21, 22, 23, 24]. Nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption UV-vis-PIR pour mesurer les spectres à l'état solide, à plusieurs températures.

La deuxième partie contient les études sur les nouveaux composés de nickel(II) en coordination cinq, composés qui ont été préparé par l'équipe du professeur Davit Zargarian à l'Université de Montréal. Pour déterminer leurs structures électroniques, nous avons employé la spectroscopie d'absorption à l'état solide et la spectroscopie de réflectivité diffuse, une technique moins utilisée, que nous avons décrit en détail dans ce mémoire. Nous avons aussi utilisé la spectroscopie vibrationnelle Raman.

L'utilisation de la spectroscopie électronique pour la partie principale de notre recherche s'impose à cause de la riche structure électronique des complexes de nickel(II) qui mène aux transitions électroniques dans les régions du proche-infrarouge, visible et ultraviolet.

## CHAPITRE 2.

# CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE NICKEL(II) EN COORDINATION SIX

### 2.1. Introduction

Des complexes octaédriques du nickel(II) avec des ligands monodentates, comme imidazole, 1-méthylimidazole et pyrazole, ont été étudiés. Tous ces complexes sont présentés dans le Tableau II.

Formule	Nom
$[\text{Ni}(\text{iz})_6](\text{HCOO})_2$	hexakis(imidazole)nickel(II)bis(formate)
$[\text{Ni}(\text{iz})_6](\text{ClCH}_2\text{COO})_2$	hexakis(imidazole)nickel(II)bis(chloroacetate)
$[\text{Ni}(\text{Meiz})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	hexakis(1-méthyl-imidazole)nickel(II)chloride dihydrate
$\text{Ni}(\text{pyrazole})_6\text{NO}_3$	hexapyrazolenickel(II) nitrate
$\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Cl}_2$	tetrakis(pyrazole)nickel(II) chloride
$\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Br}_2$	dibromotetrapyrazolenickel(II)

Tableau II. Complexes de coordination six étudiés

Les complexes ci-dessus ont, dans leurs sphères de coordination, six atomes d'azote, à l'exception des deux derniers. Les contre-ions sont différents. Leurs structures sont octaédriques déformées d'après la littérature [21, 22, 23, 24] et la synthèse des complexes est décrite dans le prochain sous-chapitre.

## 2.2. Synthèses

J'ai préparé tous les complexes qui suivent en solution. Des cristaux ont été obtenus dans des dessiccateurs par évaporation lente. Des analyses élémentaires n'ont pas été faites. Les cristaux sont de différentes nuances de bleu [21, 22, 23, 24, 25].

2.2.1. Le complexe **[Ni(iz)<sub>6</sub>](HCOO)<sub>2</sub>-hexakis(imidazole)nickel(II) bis(formate)** est préparé en dissolvant 1 ml d'acide formique dans 25 ml d'éthanol et 0,4750 g de NiCO<sub>3</sub> dans l'éthanol aussi. On a mélangé la deuxième solution avec 15 ml d'une solution d'acide formique, en chauffant. Après 35 minutes, on a additionné 1,6358 g d'imidazole et l'on a laissé à reflux pendant 18 h.

Pour deuxième échantillon, on a utilisé 0,2399 g de NiCO<sub>3</sub> dans 7 ml d'une solution d'acide formique et l'on a additionné 0,8244 g d'imidazole après 15 minutes. On a laissé à reflux 5 h.

2.2.2. Le composé **[Ni(iz)<sub>6</sub>](ClCH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> hexakis(imidazole)nickel(II)bis(chloroacetate)** a été préparé en dissolvant 0,4779 g d'acide chloroacétique dans l'éthanol et 0,2397 g de NiCO<sub>3</sub> dans la solution d'acide chloroacétique, en chauffant. Après 10 minutes, on a additionné 0,8172 g d'imidazole et l'on a laissé à reflux pendant 4h30min [21].

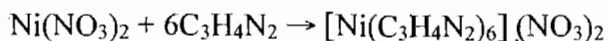
Pour un deuxième échantillon, on a utilisé 0,4611g d'acide chloroacétique dans l'éthanol et l'on a dissous 0,2385 g de NiCO<sub>3</sub>, en chauffant. Après 25 minutes, on a additionné 0,8212 g d'imidazole. On a laissé à reflux 17 h.

### 2.2.3. Le composé $[\text{Ni}(\text{Meiz})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**hexakis(1-methyl-imidazole)nickel(II)chloride dihydrate** a été préparé en dissolvant 0,4658 g d'acide chloroacétique dans l'éthanol et 0,2381 g de  $\text{NiCO}_3$  dans la solution d'acide chloroacétique, en chauffant. Après 5 minutes, on a additionné 1ml de 1-Methylimidazole et l'on a laissé à reflux pendant 5h [21].

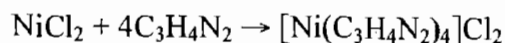
Pour un deuxième échantillon, on a utilisé 0,4648 g d'acide chloroacétique dans l'éthanol et l'on a dissous 0,2391g  $\text{NiCO}_3$ , en chauffant. Après 5 minutes, on a additionné 0,98 ml 1-Methylimidazole. On a laissé à reflux pendant 21 h.

2.2.4. Le composé  $\text{Ni}(\text{pyrazole})_6\text{NO}_3$  – **hexapyrazolenickel(II) nitrate** a été préparé en dissolvant 0,2065 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau et l'on a ajouté 0,4634 g de pyrazole [22].

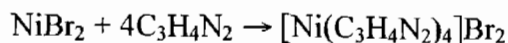


On a préparé aussi deux échantillon en changeant les quantités : 0,2068 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau et 0,466 g de pyrazole.

2.2.5. Le composé  $\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Cl}_2$  – **tetrakispyrazole-nickel chloride** a été préparé en dissolvant 0,2376 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau et l'on a ajouté 0,4999 g de pyrazole [22].



2.2.6. Le composé  $\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Br}_2$  – **dibromotetrapyrazolenickel(II)** a été préparé en dissolvant 0,2293 g de  $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau et l'on a ajouté 0,2852 g de pyrazole [23].



Pour identifier les complexes, leurs spectres d'absorption, infrarouge et, où possible, Raman ont été comparés à ceux de la littérature.

Les structures des trois ligands utilisés dans notre étude sont présentées dans la Figure 2.1.

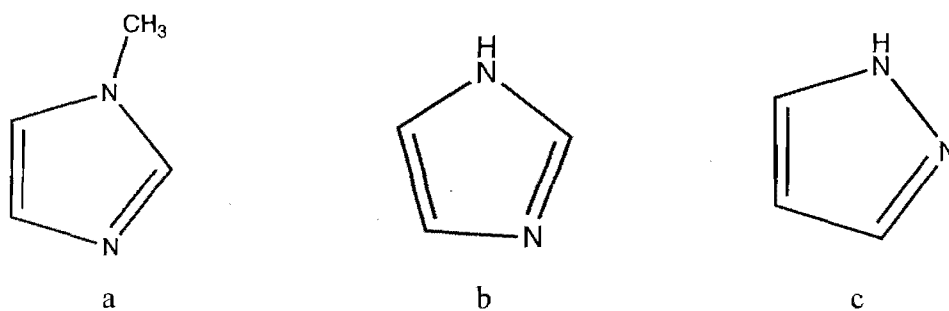


Figure 2.1. Structures des ligands : a) 1-méthylimidazole, b) imidazole, c) pyrazole

La provenance de produits est d'Aldrich, sauf NiCO<sub>3</sub> qui provient de Mallinckrodt Chemical Works et l'acide formique, qui provient de la compagnie BDH.

## 2.3. Instrumentation

Afin d'analyser ces produits, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption UV-vis-PIR à température variable.

Les spectres d'absorption ont été effectués sur deux spectrophotomètres Varian Instruments Cary 5E et i500. La différence entre ces deux appareils est la sensibilité des détecteurs dans la région du PIR. Le Cary i500 est plus sensible dans la région de  $8000\text{ cm}^{-1}$  à  $10000\text{ cm}^{-1}$ , pour des mesures d'absorption de solutions, de cristaux et pour des mesures de réflectivité diffuse.

Un spectrophotomètre est constitué de quatre grandes parties, soit la source de lumière, le système dispersif, la zone à échantillon et le détecteur.

La source est généralement une lampe à incandescence au tungstène. Le monochromateur est constitué d'un prisme ou réseau mobile et de deux fentes. Cet élément sert à sélectionner une seule longueur d'onde pour effectuer l'analyse. Les systèmes dispersifs contiennent aussi des miroirs et des miroirs semi-transparents. Ils permettent de scinder la lumière ce qui nous permet d'analyser la référence en même temps que l'échantillon. La référence est habituellement le solvant. Le fait de tenir compte de la référence permet d'optimiser les résultats puisque l'absorbance obtenue provient seulement du produit analysé. Par contre, les cuves utilisées doivent être exactement pareilles pour l'échantillon et pour la référence. Ces cuves sont habituellement faites de quartz, car elles doivent être transparents dans les domaines de longueurs d'onde UV-vis-PIR. Finalement, le détecteur permet de détecter la lumière et de convertir son intensité en signal électrique.



Le schéma suivant résume le spectrophotomètre UV-vis.

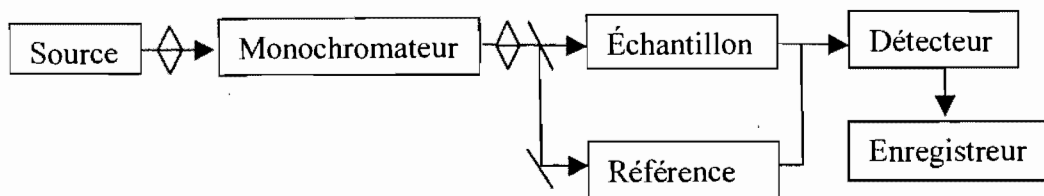


Figure 2.2. Schéma d'un spectrophotomètre

Le détecteur convertit un rayonnement en courant ou tension électrique, quantités précisément mesurées par un système de traitement ou d'affichage du signal approprié. Les détecteurs peuvent comporter un seul élément sensible aux radiations, soit plusieurs petits éléments disposés en réseaux mono- ou bidimensionnels.

Un tube photomultiplicateur (PMT en anglais pour « photomultiplier tube ») est un détecteur dans lequel on exploite l'effet photoélectrique pour produire un signal électrique proportionnel à l'intensité de la lumière reçue. Les photons arrivent d'abord sur la photocathode, généralement une surface métallique à laquelle on applique un potentiel négatif. Chaque électron qui en est éjecté est accéléré par une différence de potentiel vers une autre surface métallique, appelée dynode, de laquelle d'autres électrons sont de nouveau éjectés.

Un autre dispositif utilisé est la photodiode, un semiconducteur qui ne conduit l'électricité que lorsqu'il est frappé par des photons. Dans ce cas, la lumière crée des porteurs des charges libres [20].

Les deux spectrophotomètres que nous avons utilisés sont à doubles faisceaux. Ils couvrent une fenêtre spectrale de 190 nm à 3500 nm pour le spectrophotomètre Varian Cary 5E et de 200 nm à 1800 nm pour l'instrument Cary i500. Ils ont deux lampes : deutérium pour l'UV et tungstène pour le PIR-vis, ainsi que deux détecteurs : photomultiplicateur Hamamatsu R928 pour l'UV-vis et détecteur photoconducteur de PbS pour le PIR dans le

spectrophotomètre Varian Cary 5E et InGaAs pour le spectrophotomètre Varian Cary i500. Ce sont les détecteurs pour PIR qui donnent la sensibilité d'un ou l'autre des appareils et justifient notre choix pour l'analyse. La résolution spectrale est ajustée en variant la largeur des fentes; en principe, l'instrument peut atteindre une résolution limite de 0,04 nm.

Les échantillons solides sont obtenus par déposition, jour après jour, des composés sur une plaque de quartz. Ensuite, la plaque est fixée avec un peu de graisse, sur un dispositif avec une ouverture variable (nous avons utilisé des diamètres de 5 mm et 1 mm).

Pour les spectres à basse température, les plaques de quartz ainsi que les échantillons cristallins ont été fixés à l'aide d'une fine couche de graisse sur une plaque d'aluminium perforée et introduits dans le cryostat Oxford, lequel est placé dans la chambre de mesure du spectromètre. On devrait mentionner que les spectres à basse température ont été mesurés avec le spectromètre Cary 5E.

Le cryostat pour mesurer des spectres à basse température est un cryostat à flot continu d'azote liquide (Oxford CF 1204), muni de fenêtres de quartz. La température à l'intérieur du cryostat est contrôlée à plus ou moins 1 K à l'aide d'un thermocouple de Rh-Fe relié à un contrôleur de température externe (Oxford ITC4). Le flot d'azote liquide entre le cryostat et le réservoir d'azote liquide est réglé à l'aide de valves sur la ligne de transfert.

## **2.4. Spectres d'absorption en solution de complexes du nickel(II)**

La théorie du champ cristallin montre que le champ électrostatique créé par les ligands lève la dégénérescence des orbitales d du métal. De plus, la valeur d'énergie entre les orbitales d d'un complexe dépend de la force du champ cristallin. Ainsi, plus la force du champ cristallin est grande, plus  $\Delta_{\text{oct}}$

est grand et vice-versa. La grandeur de  $\Delta_{oct}$  détermine la couleur d'un composé. En effet, plus  $\Delta_{oct}$  est grand, plus l'énergie nécessaire pour effectuer la transition (absorption) d'un électron de l'orbitale  $t_{2g}$  vers une orbitale  $e_g$  est grande.

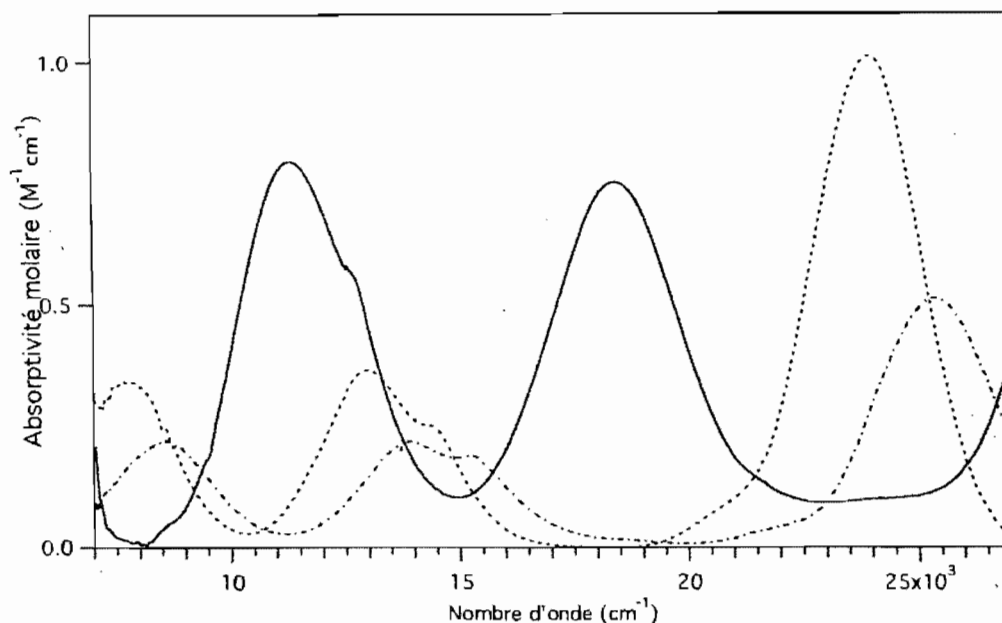
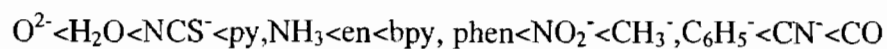
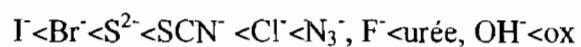
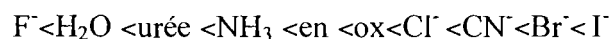


Figure 2.3. Spectres d'absorption des complexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , dans l'eau – trait tirée,  $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ , dans DMSO – trait pointillé,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , dans mélange eau - éthylènediamine – trait plein

Les facteurs qui déterminent la grandeur de  $\Delta_{oct}$  sont le degré d'oxydation du métal et l'arrangement et la nature des ligands. Ainsi, plus un ligand est fort, plus la force du champ est grande, et la valeur de  $\Delta_{oct}$  augmente. Finalement, la série spectrochimique classe les ligands selon leur force [4], et l'ordre établi à partir d'expériences est :



Il est également important de mentionner que le nuage électronique d'un métal est affecté par le type de ligand auquel il est coordonné. En effet, l'interaction des ligands avec le métal influence la grandeur effective du nuage électronique du métal. Cet effet est appelé effet néphélauxétique et fait référence à l'expansion du nuage électronique du métal [3]. La série néphélauxétique permet de classer certains ligands par rapport à leur force néphélauxétique. Pour cette série, l'ordre établi de façon expérimentale est :



En regardant la Figure 2.3, les spectres d'absorption pour quelques complexes simples de nickel(II) montrent trois pics pour chaque composé. Le spectre d'absorption d'un complexe de nickel(II), en coordination 6, peut être interprété à l'aide d'un diagramme Tanabe-Sugano pour la configuration  $d^8$ . Ce diagramme est montré à la Figure 1.6 pour une structure parfaitement octaédrique.

On détermine à partir de ce diagramme trois bandes permises sur le spectre typique d'un complexe octaédrique  $d^8$ . Ces trois bandes correspondent aux 3 transitions permises :

$$\sigma_1 = E(^3A_2 \rightarrow ^3T_2) \quad 2.1$$

$$\sigma_2 = E(^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3F)) \quad 2.2$$

$$\sigma_3 = E(^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3P)) \quad 2.3$$

À partir de l'énergie de la transition  $\sigma_1$ , il est possible d'obtenir directement  $10Dq$ , quantité équivalente à  $\Delta_{oct}$ .

$$E(^3A_2) = 0 \quad 2.4$$

$$E(^3T_2) = 10Dq = \sigma_1 \quad 2.5$$

$$15B + 30Dq = \sigma_2 + \sigma_3 \quad 2.6$$

$$(\sigma_2 - 20Dq)(\sigma_2 - 10Dq) / (\sigma_3 - 18Dq) = 15B \quad 2.7$$

$$(\sigma_3 - 20Dq)(\sigma_3 - 10Dq)/(\sigma_3 - 18Dq) = 15B \quad 2.8$$

Nous utilisons deux équations pour B : une qui est dérivée de l'équation 2.6 :

$$B = (\sigma_2 + \sigma_3 - 3\sigma_1)/15 \quad 2.9$$

et une qui est dérivée de l'équation 2.8 :

$$B = (\sigma_3 - 2\sigma_1)(\sigma_3 - \sigma_1)/(15(\sigma_3 - 1.8\sigma_1)) \quad 2.10$$

À partir des énergies de transition  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ , il est possible de calculer le paramètre de Racah B à l'aide de l'équation 2.9. L'équation 2.10 implique aussi l'énergie de transition  $\sigma_1$ . Il est important de remarquer que les transitions permises par le spin impliquent les états triplet. Finalement, il est important de remarquer un épaulement tout près de la deuxième transition des spectres de la Figure 2.3. Ceci peut aussi être expliqué à l'aide du diagramme Tanabe-Sugano. Il est attribué à la transition  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ , interdite par le spin.

Les spectres des composés étudiés dans ce mémoire sont mesurés à l'état solide, sur une plaque de quartz, préparés par déposition quotidienne d'une goutte de produit jusqu'à épaisseur convenable.

Nous avons aussi mesuré les spectres des cristaux de plusieurs composés, obtenus par cristallisation lente dans un dessiccateur.

L'intensité des bandes correspondant aux transitions électroniques est déterminée par deux règles de sélection :

1. Les transitions sont permises entre des états ayant des multiplicités de spin identiques et interdites entre états avec des multiplicités de spin différentes. Toutefois, le couplage spin-orbite rend possible l'observation de transitions formellement interdites par le spin.

2. Selon la règle de Laporte, les transitions entre deux états de même parité sont interdites. Les transitions d-d, interdites selon cette règle, sont

observées avec une faible intensité, car la plupart des complexes étudiés ici ne sont pas parfaitement octaédriques. Pour une molécule possédant un centre d'inversion, les transitions d-d peuvent aussi devenir permises par des processus vibroniques [26].

## 2.5. Spectroscopie de réflectivité diffuse pour $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Pour mieux comprendre les analyses des spectres de réflectivité diffuse présentés dans le chapitre 3, nous comparons les spectres d'absorption et de réflectivité diffuse pour un composé simple, le complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Le spectre d'absorption du  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  présente les trois pics qui sont typiques pour les complexes octaédriques de nickel(II), tel que montré à la Figure 2.5.

Les trois bandes sont larges, fait expliqué par le caractère liant et antiliant de la configuration électronique de chaque état. Quand les bandes d-d sont larges, ça veut dire que les élongations de la liaison  $\text{Ni}^{2+}$  - ligand sont grandes aux états excités par rapport à l'état fondamental. Par contre, les transitions électroniques vers des états excités ayant la même configuration électronique que l'état fondamental ne changent pas les longueurs de liaison, ce qui mène à des bandes étroites. La bande du milieu de la Figure 2.5,  $\sigma_2$  présente deux maxima. Pour assigner le deuxième maximum, on utilise le diagramme Tanabe-Sugano et le principe de Franck-Condon [27]. Le petit épaulement peut être attribué à une transition interdite  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ . Le gain d'intensité se produit à cause du couplage spin-orbite, qui montre une seule interaction singlet-triplet.

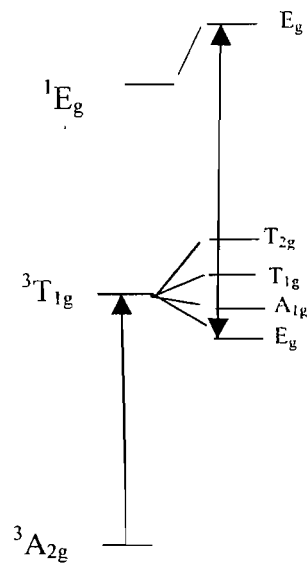


Figure 2.4. Le couplage spin-orbite entre un état triplet,  $^3T_{1g}$  et un état singlet,  $^1E_g$ . La colonne à droite montre les niveaux individuels représentant ces états en incluant le couplage spin-orbite. Les deux niveaux  $E_g$  de symétrie identique se mélangent, ce qui mène à une petite contribution de caractère triplet à l'état  $^1E_g$ .

L'analyse quantitative nécessite trois étapes :

- déterminer les états électroniques avec leurs puits d'énergie potentielle
- identifier les transitions permises et interdites
- calculer la forme des bandes d'absorption [28]

Le spectre de réflectivité diffuse pour le même composé a la même allure que le spectre d'absorption : trois bandes larges et la bande du milieu montre deux maxima.

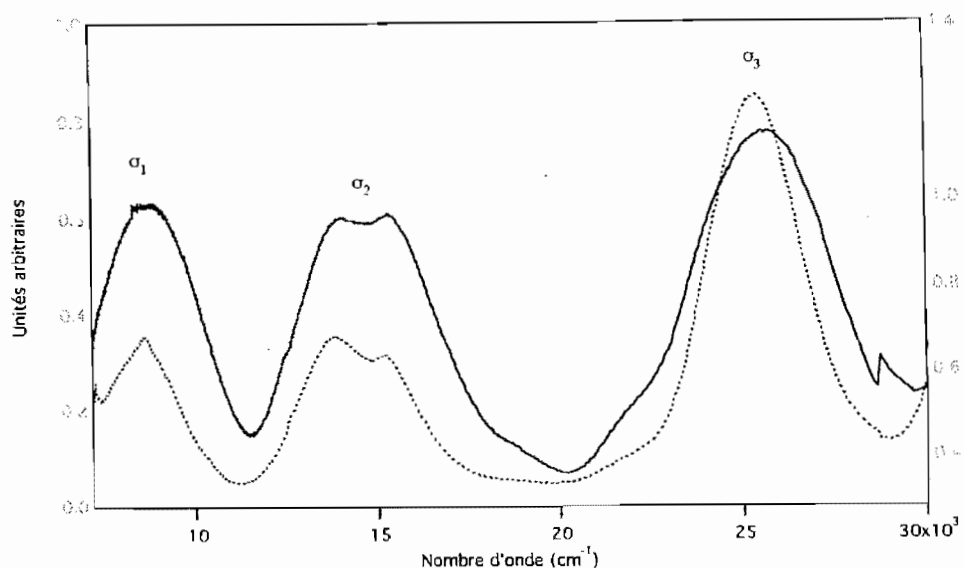


Figure 2.5. Spectres de réflectivité diffuse, trait plein, pour  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et d'absorption en solution, trait pointillé, pour  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Tableau III. Positions des bandes de réflectivité diffuse et d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) déterminées à partir des spectres de la Figure 2.5.

Spectre	$\sigma_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{interdit}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Réflectivité diffuse	8750	14120	15310	25640
Absorption	8600	13900	15190	25360

## 2.6. Spectres d'absorption en fonction de la température

Pour les trois premiers composés, chaque molécule est formée d'un cation,  $[\text{Ni}(\text{iz})_6]^{2+}$ , et deux contre-ions liés par liaisons d'hydrogène, N-H...O.

Les structures cristallines de ces composés ont été déterminées par diffraction des rayons X et sont décrites dans la littérature [21]. Nous avons numéroté les composés dans le Tableau IV.

Pour le composé 1, la structure est une bipyramide tétragonale comprimée.



Pour le composé 2, la structure est proche à un octaèdre régulier.

Pour le composé 3, la structure une bipyramide tétragonale élongée.

Les équations 2.5 à 2.10. utilisées ici sont celles décrites par Reedijk [30]:

Les valeurs du paramètre  $Dq$ , obtenues de l'équation 2.5 et du paramètre  $B$ , calculée avec l'équation 2.6 pour  $B_1$  et 2.7 pour  $B_2$ , et les valeurs de la littérature sont présentées dans les tableaux suivants. L'équation 2.7 peut être utilisée lorsque la transition  $\sigma_3$  ne peut pas être observée.

Tableau IV. Liste des systèmes cristallins des complexes étudiés

Complexe	Système cristallin
1. $[\text{Ni}(\text{iz})_6](\text{HCOO})_2^{\text{a}}$	monoclinique
2. $[\text{Ni}(\text{iz})_6](\text{ClCH}_2\text{COO})_2^{\text{a}}$	triclinique
3. $[\text{Ni}(\text{Meiz})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	monoclinique
4. $\text{Ni}(\text{pyrazole})_6(\text{NO}_3)_2^{\text{b}}$	triclinique
5. $\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Cl}_2^{\text{c}}$	monoclinique
6. $\text{Ni}(\text{pyrazole})_4\text{Br}_2^{\text{d}}$	monoclinique

a) référence [21]

b) référence [29]

c) référence [23]

d) référence [24]

Tableau V. Positions des bandes d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les complexes de nickel(II), valeurs de littérature

Complexe	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
	( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ )	( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ) (F)	( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ) (P)
$\text{Ni(iz)}_6(\text{HCOO})_2^{\text{a}}$	10 500	17 000	27 400
$\text{Ni(iz)}_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2^{\text{a}}$	10 500	17 100	27500
$\text{Ni(iz)}_6(\text{CH}_3\text{ClCHCOO})_2^{\text{a}}$	10 800	17 500	28 600
$\text{Ni(iz)}_6\text{Cl}_2^{\text{b}}$	10 560	17 120	27 470
$\text{Ni(iz)}_6\text{Br}_2^{\text{b}}$	10 560	17 240	27 550
$\text{Ni(iz)}_6\text{I}_2^{\text{b}}$	10 350	17 240	27 580
$\text{Ni(iz)}_6(\text{NO}_3)_2^{\text{b}}$	10 580	17 390	27 780
$\text{Ni(Meiz)}_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	10 600	17 100	27 000
$\text{Ni(Meiz)}_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$		(17 200)	(26 900)
$\text{Ni(Meiz)}_6\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	10 700	17 300	26 900
$\text{Ni(Meiz)}_6\text{I}_2^{\text{c}}$	10 900	17 700	26 300
$\text{Ni(Meiz)}_6(\text{NO}_3)_2^{\text{c}}$	10 900	17 500	27 200
$\text{Ni(pyrazole)}_6(\text{NO}_3)_2^{\text{d}}$	10 650	17 100	27 500

a) référence [21]

b) référence [31]

c) référence [32]

d) référence [25]

Pour  $\text{Ni(pyrazole)}_6(\text{NO}_3)_2$  les cycles de pyrazole sont presque plans et il y a aussi une liaison d'hydrogène avec l'atome d'oxygène du groupe  $\text{NO}_3^-$ . La proximité de l'ion nickel(II) de chaque noyau de pyrazole baisse la densité électronique sur la molécule de pyrazole et en conséquence la résonance aromatique. La structure cristalline est donnée dans la littérature [23].

Tableau VI. Valeurs pour le coefficient de Racah B (en  $\text{cm}^{-1}$ ), calculé avec les équations 2.9 et 2.10 et valeurs de la littérature.

Complexes	B (éq. 2.9)	B (éq.2.10)	B	10Dq
$\text{Ni}(\text{iz})_6(\text{HCOO})_2^{\text{a}}$	860	848	848	10 500
$\text{Ni}(\text{iz})_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2^{\text{a}}$	873	857	857	10 500
$\text{Ni}(\text{iz})_6(\text{CH}_3\text{ClCHCOO})_2^{\text{a}}$	913	907	907	10 800
$\text{Ni}(\text{iz})_6\text{Cl}_2^{\text{b}}$	861	846	861	10 560
$\text{Ni}(\text{iz})_6\text{Br}_2^{\text{b}}$	874	853	874	10 560
$\text{Ni}(\text{iz})_6\text{I}_2^{\text{b}}$	918	883	918	10 350
$\text{Ni}(\text{iz})_6(\text{NO}_3)_2^{\text{b}}$	895	869	895	10 580
$\text{Ni}(\text{Meiz})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	820	801	876	10 600
$\text{Ni}(\text{Meiz})_6\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	807	777		10 700
$\text{Ni}(\text{Meiz})_6\text{I}_2$	753	692		10 900
$\text{Ni}(\text{Meiz})_6(\text{NO}_3)_2$	800	774		10 900
$\text{Ni}(\text{pyrazole})_6(\text{NO}_3)_2^{\text{c}}$	843	836	735	10 650

a) référence [21]

b) référence [31]

c) référence [32]

Ce tableau montre que les équations 2.9 et 2.10 ne donnent pas des valeurs identiques pour B. Nous constatons que les valeurs obtenues avec l'équation 2.10 sont inférieures à celles calculées avec l'équation 2.9. Les différences sont inférieures de 3%, variation à l'intérieur de la précision de détermination des maxima des bandes d'absorption. Le tableau VI illustre aussi que certaines références font appel à l'équation 2.9, d'autres à l'équation 2.10, et dans deux cas il nous était impossible de reproduire les valeurs de la littérature. Les figures suivantes illustrent les spectres d'absorption pour tous les composés.

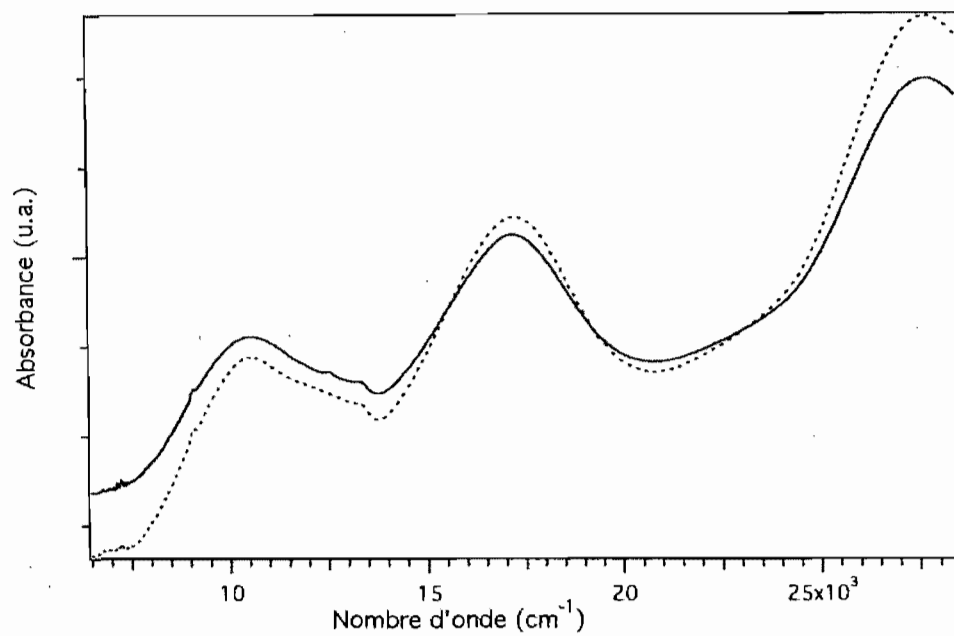


Figure 2.6. Spectres d'absorption pour  $\text{Ni(iz)}_6\text{formate}_2$ , état solide déposé sur plaque en quartz, sur deux spectrophotomètres : Varian Cary i500, trait plein et Varian Cary 5E, en pointillé

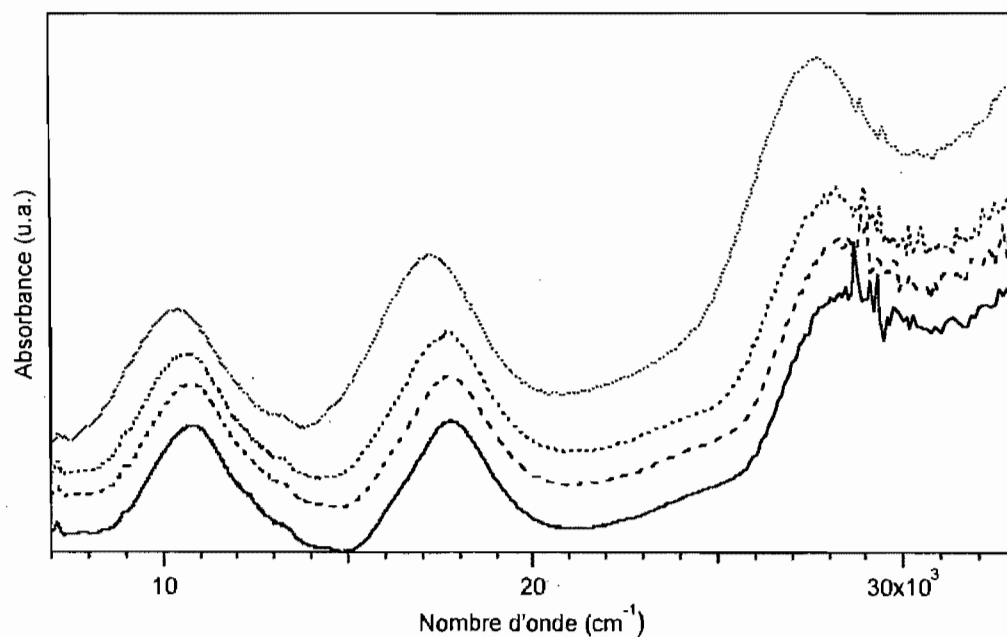


Figure 2.7. Spectres d'absorption pour le cristal  $\text{Ni(iz)}_6\text{formate}_2$  à plusieurs températures : trait plein – 80 K, et, du bas vers haut : 100 K, 175 K et TA

Tableau VII. Positions des bandes d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\text{Ni}(\text{iz})_6\text{formate}_2$  déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.7.

Temp. (K)	$\sigma_1$ cristal ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_2$ solide ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_2$ cristal ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_3$ cristal ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{int}}$ solide ( $\text{cm}^{-1}$ )
293	10350	17190	17640	27760	13180
240	—	17350	—		13040
175	10630	17550	17650	28210	13590
100	10750	17440	17740	28240	14800
80	10780	—	17790	28310	—

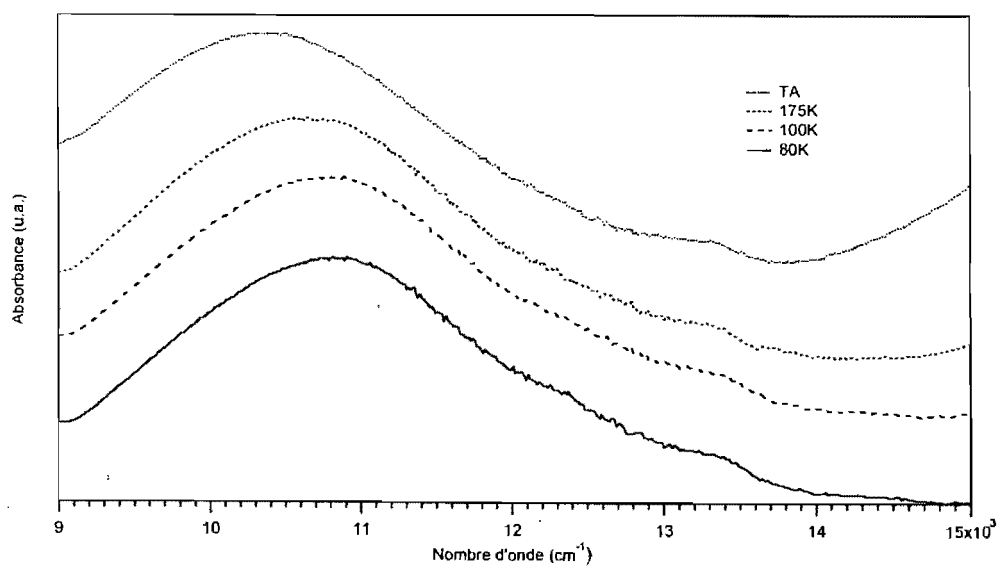


Figure 2.8. La partie entre  $9000$  et  $15000 \text{ cm}^{-1}$  du spectre présenté à la Figure 2.7. La bande interdite est visible à  $13500 \text{ cm}^{-1}$

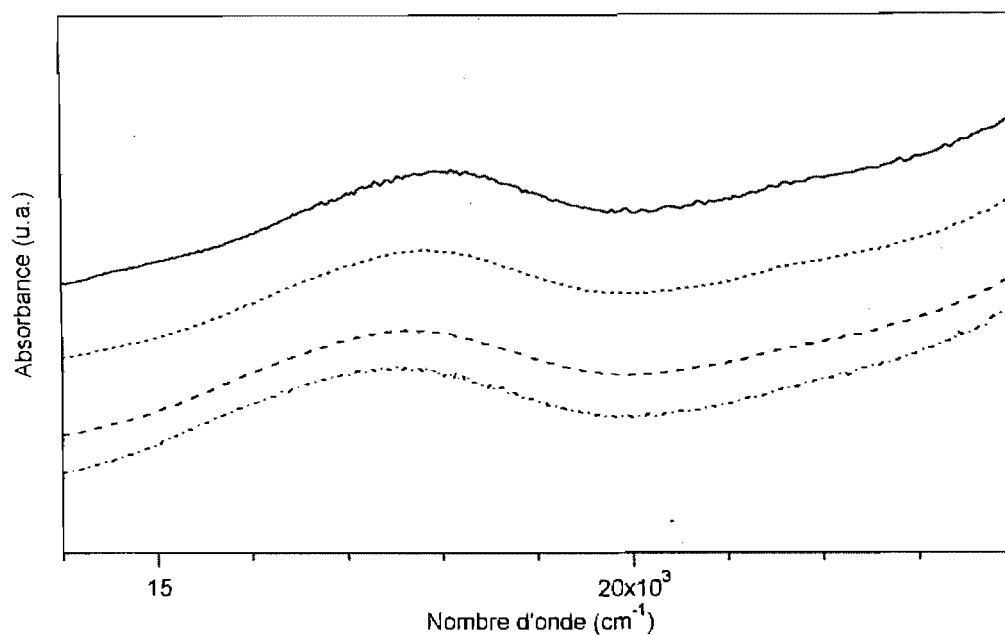


Figure 2.9. Spectres d'absorption pour  $\text{Ni(iz)}_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$  à différentes températures pour la transition  $\sigma_2$ : trait plein : 100 K et après en ordre : 175 K, 240 K et 293 K

Tableau VIII. Positions des bandes d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\text{Ni(iz)}_6(\text{ClCH}_2\text{COO})_2$  déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.9.

Température (K)	$\sigma_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
293	17510
240	17660
175	17840
100	18020

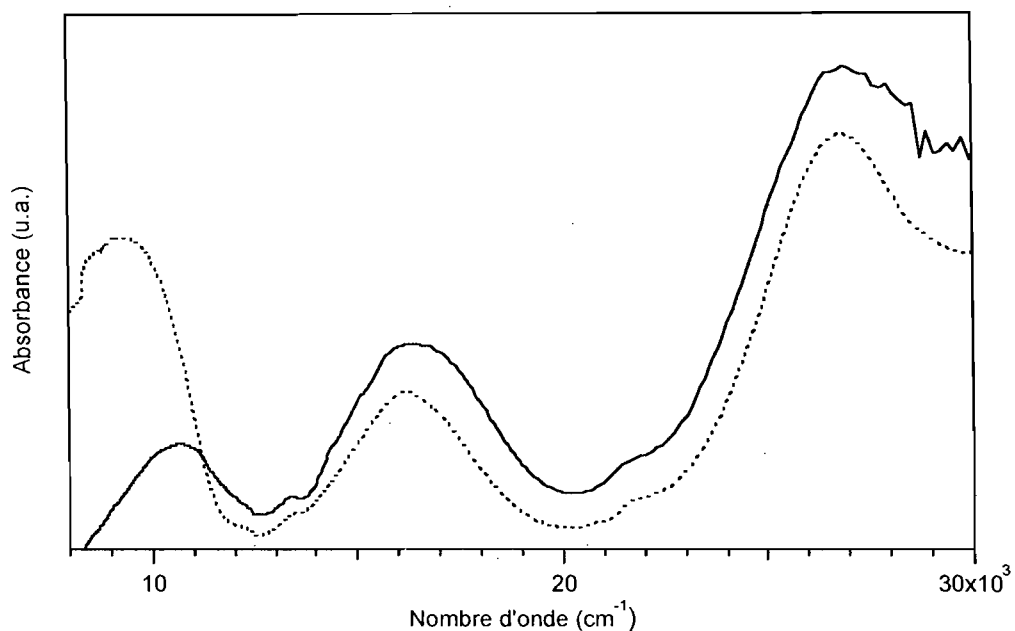


Figure 2.10. Spectres d'absorption pour  $\text{Ni}(\text{Meiz})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à deux températures, 240 K, trait plein et température ambiante, en pointillé

Tableau IX. Positions des bandes d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\text{Ni}(\text{Meiz})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.10.

Température (K)	$\sigma_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{interdite}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
293	9320	16240	26850	12530
240	10630	16410	26940	13460

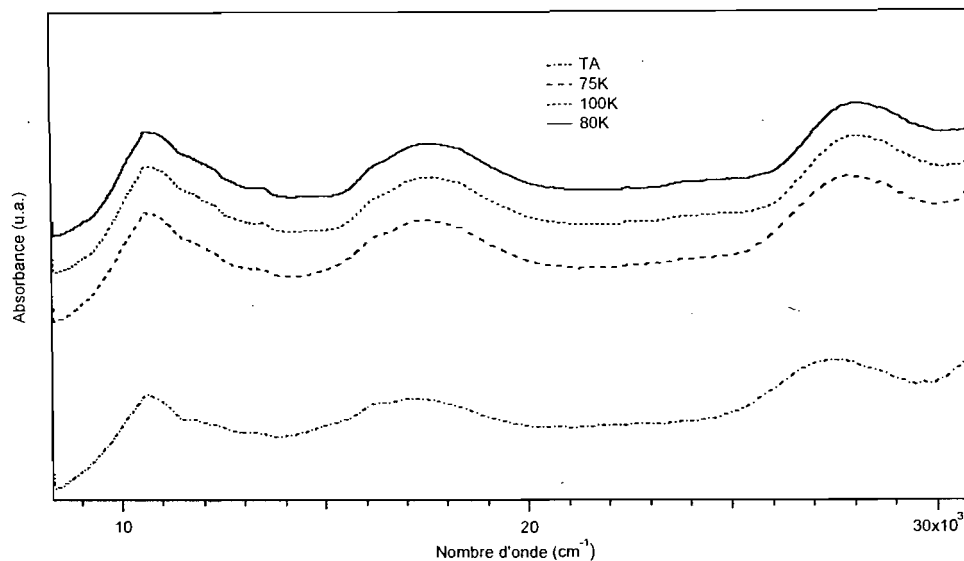


Figure 2.11. Spectres d'absorption du composé  $\text{Ni}(\text{pyrazole})_6(\text{NO}_3)_2$  à l'état solide à plusieurs températures.

Tableau X. Positions des maxima d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\text{Ni}(\text{pyrazole})_6(\text{NO}_3)_2$  déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 2.11.

Température (K)	$\sigma_1(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{interdite}}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_2(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_3(\text{cm}^{-1})$
293	10780	12860	17240	27550
175	10770	13840	17530	27980
100	10800	13940	17650	28160
80	10810	13870	17660	28210



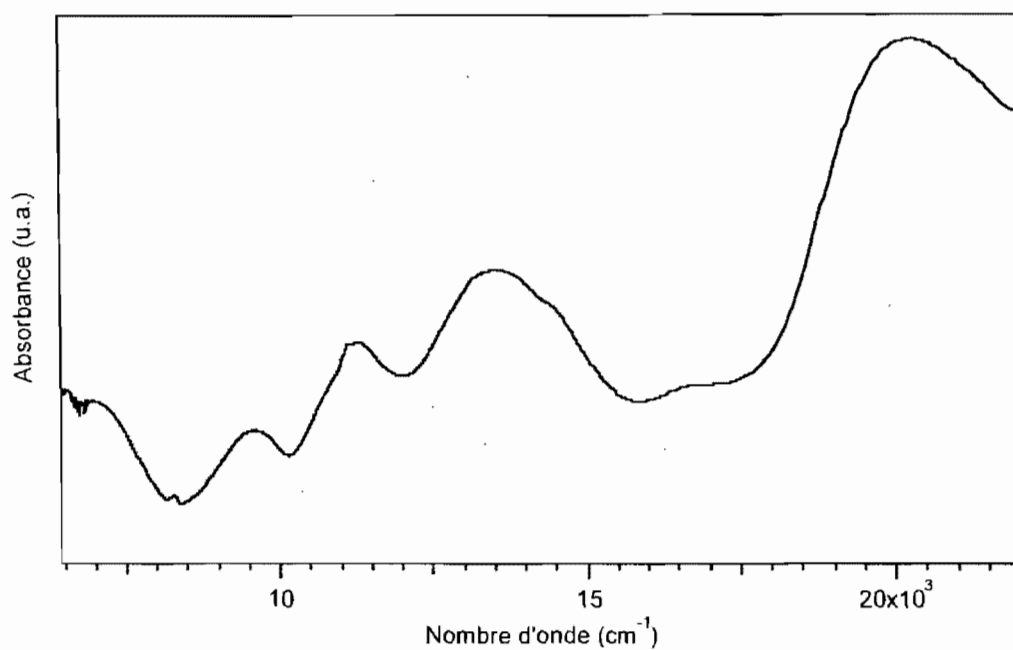


Figure 2.12. Spectre d'absorption à l'état solide pour Ni(pyrazole)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

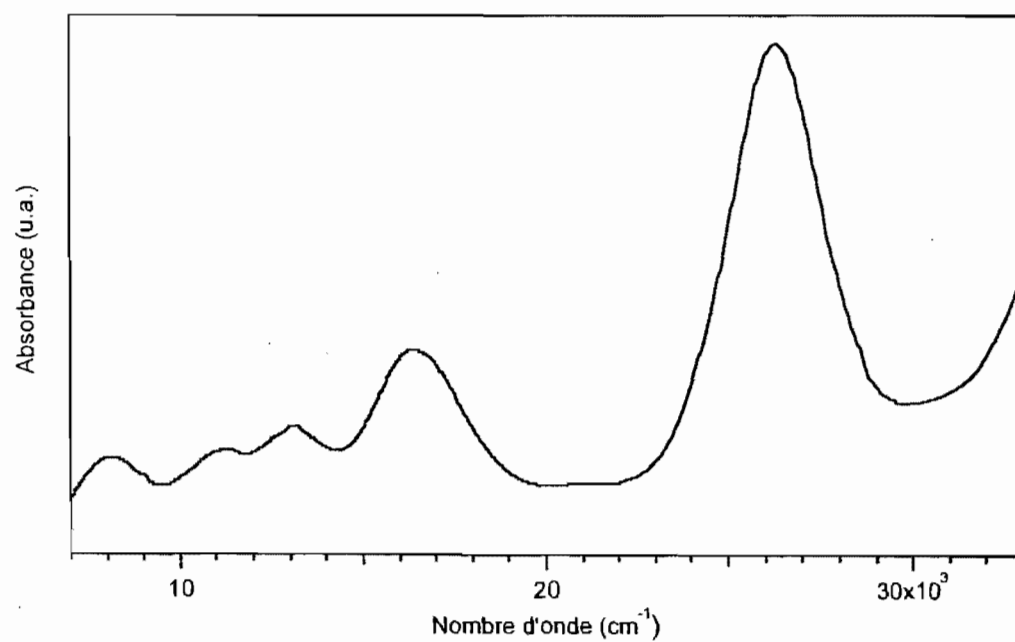


Figure 2.13. Spectre d'absorption à l'état solide pour Ni(pyrazole)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

Composé	1 <sup>ère</sup> transition	2 <sup>ème</sup> transition	3 <sup>ème</sup> transition	4 <sup>ème</sup> transition	5 <sup>ème</sup> transition
Ni(pyrazole) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	6930	9600	11310	13580	20340
Ni(pyrazole) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	8150	11260	13080	16460	26330

Tableau XI. Positions des maxima d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour Ni(pyrazole)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> et Ni(pyrazole)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> déterminées à partir des spectres d'absorption des Figures 2.12 et 2.13

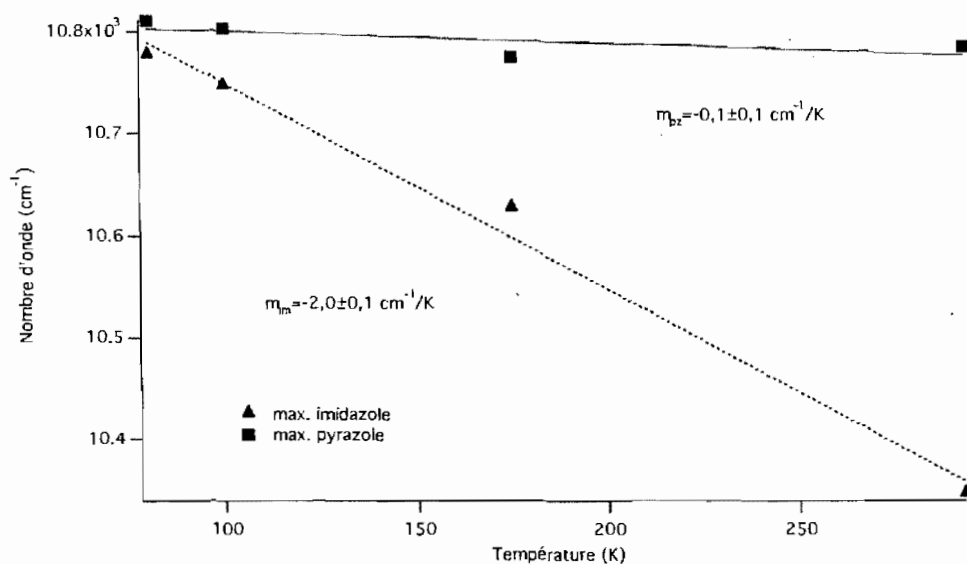


Figure 2.14. Maxima d'absorption des bandes  $\sigma_1$  de Ni(iz)<sub>6</sub>formate<sub>2</sub> et Ni(pyrazole)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en fonction de la température

On peut observer que les deux pentes sont négatives (hypsochromisme) et que la variation de l'énergie pour les complexes avec les ligands pyrazole,  $\sigma_1$ , est plus petite que pour les complexes avec des ligands imidazole.

Le rapport  $m_{im}/m_{pz}$  est de 15,6. L'énergie de la bande d'absorption  $\sigma_1$  montre donc un déplacement beaucoup plus prononcé pour les complexes avec des ligands imidazole que pour le complexe avec des ligands pyrazole.

Comme l'énergie de  $\sigma_1$  est identique à  $10Dq$ , on peut déduire que pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{pyrazole})_6]^{2+}$ , l'énergie de la transition vers l'état  ${}^3T_{2g}$  est moins affectée par la variation de la température. On suppose donc que dans ce complexe, l'abaissement de la température influence moins les liaisons Ni-ligands.

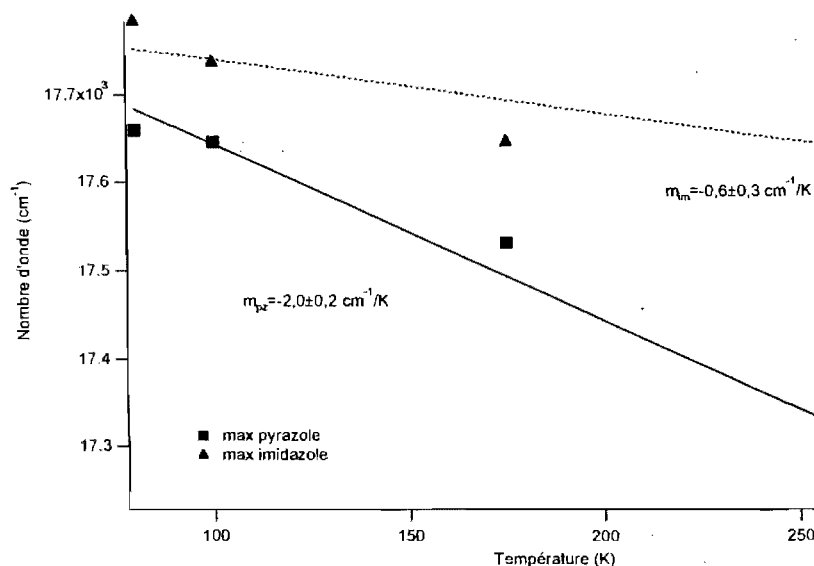


Figure 2.15. Maxima d'absorption des bandes  $\sigma_2$  de  $\text{Ni}(\text{iz})_6\text{formate}_2$  et  $\text{Ni}(\text{pyrazole})_6(\text{NO}_3)_2$  en fonction de la température

Pour la transition  $\sigma_2$ , la variation de l'énergie du maximum pour le complexe d'imidazole qui est plus petite. Le rapport  $m_{\text{im}}/m_{\text{pz}}$  est de 0,3. Pour cette transition, la variation est plus importante pour le complexe avec des ligands pyrazole. La comparaison des Figures 2.15 et 2.16 montre que l'effet de la température est différents pour différentes transitions vers des états excités.

Cette grande variation des énergies de certaines transitions permises par le spin avec la température est surprenante et nous offre une occasion d'explorer une variation expérimentale du paramètre  $\Delta E$  de la Figure 1.5. Nous analyserons les effets de ce changement d'énergie sur l'intensité de transitions interdites à la section suivante.

## 2.7. Modèles théoriques pour plusieurs transitions d'absorption en interaction

Les spectres d'absorption et de réflectivité diffuse présentés dans les sections précédentes nous permettent d'analyser les intensités des bandes d'absorption interdites, tel qu'illustrées par exemple aux Figures 2.7 et 2.8. Les maxima des bandes permises changent de façon significative en fonction de la température, et ce changement a une influence sur les intensités des bandes interdites. Dans cette section, nous présentons des modèles simples, à base de puits d'énergie potentielle couplées tel qu'illustrés à la Figure 1.5, qui permettent de calculer des spectres.

La première approche que nous utilisons est basée sur une équation analytique publiée [11, 34, 36] qui permet un affinement par méthode des moindres carrés, menant à des valeurs numériques ajustées. Cette équation est :

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left( \frac{\beta}{1 - \gamma^2 \alpha \beta} \right) \quad 2.11$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{\omega - \varepsilon_F + i\Gamma}$$

$$\beta = \frac{1}{\omega - \Delta + i\sqrt{\omega_0} \lambda}$$

Le paramètre  $\omega$  décrit le nombre d'onde,  $\varepsilon_F$  est l'énergie de la transition interdite,  $\Delta$  le maximum de la bande permise,  $\omega_0$  la fréquence de vibration des puits d'énergie potentielle harmoniques de la Figure 1.5. Les quantités  $\lambda$  et  $\Gamma$  déterminent la largeur de la bande permise [11, 34, 36]. Les quantités les plus importantes pour notre discussion sont la constante de couplage  $\gamma$  et la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux transitions, correspondant à la différence  $\varepsilon_F - \Delta$ . Le but de ce travail est d'examiner l'évolution de ces deux paramètres obtenus à partir de spectres d'absorption

en fonction de la température. Les résultats expérimentaux résumés aux Figures 2.14 et 2.15 illustrent que la différence d'énergie  $\Delta E$  varie de façon significative.

La première étape de cette analyse est la confirmation que le modèle s'applique de façon quantitative à deux spectres de complexes en solution. Nous avons d'abord étudié les spectres des complexes  $[\text{Ni}(o\text{-phenanthroline})_3]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mesurés en solution en fonction de la température. Nous analysons les systèmes de bandes montrant une transition permise proche à une transition interdite. Les Figures 2.16 et 2.17 présentent quelques résultats de ces calculs. Les spectres calculés avec l'équation 2.11 reproduisent très bien les absorbances expérimentales.

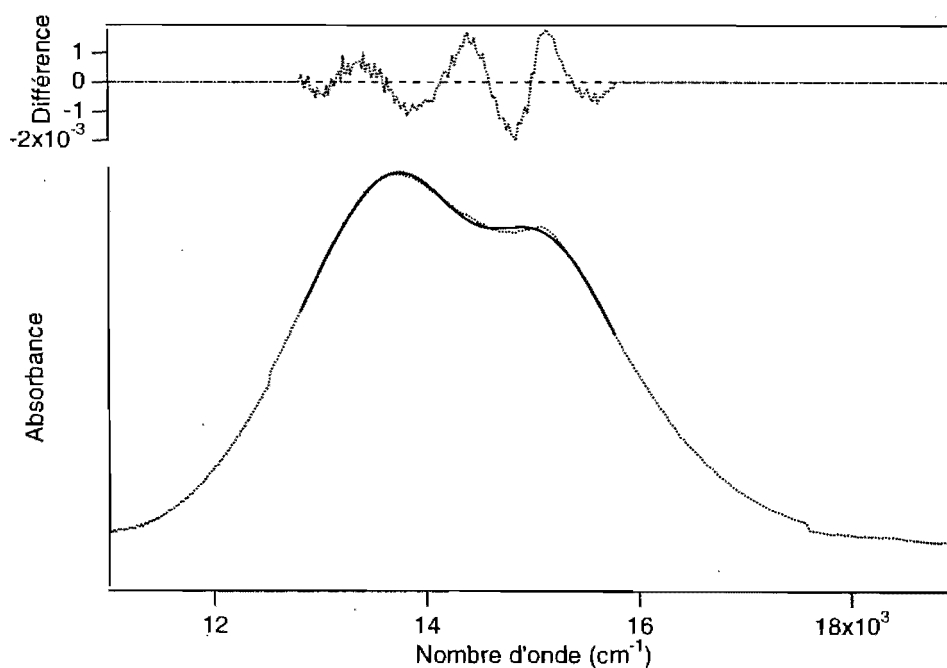


Figure 2.16. Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en solution à 273 K. Le spectre calculé est montré en trait plein et la différence entre l'expérience et le calcul est illustrée en haut du spectre

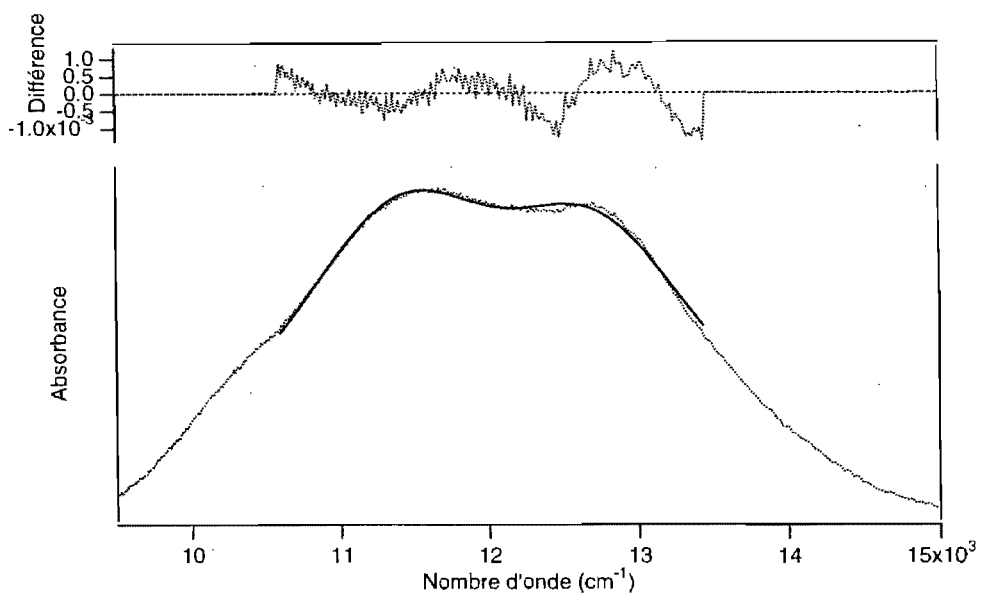


Figure 2.17. Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(o\text{-phenanthroline})_3]^{2+}$  en solution à 273 K. Le spectre calculé est montré en trait plein et la différence entre l'expérience et le calcul est illustrée en haut du spectre

Pour les affinements, nous avons choisi la partie du spectre incluant les maxima des transitions permises et interdites. Le spectre calculé n'est illustré que pour cette partie du spectre dans les Figures 2.16 à 2.19.

La prochaine étape est l'analyse des spectres à l'état solide présentés aux figures 2.8 et 2.11. Ici aussi, l'équation 2.11 a été utilisée et les résultats des calculs sont résumés aux Figures 2.18 et 2.19.

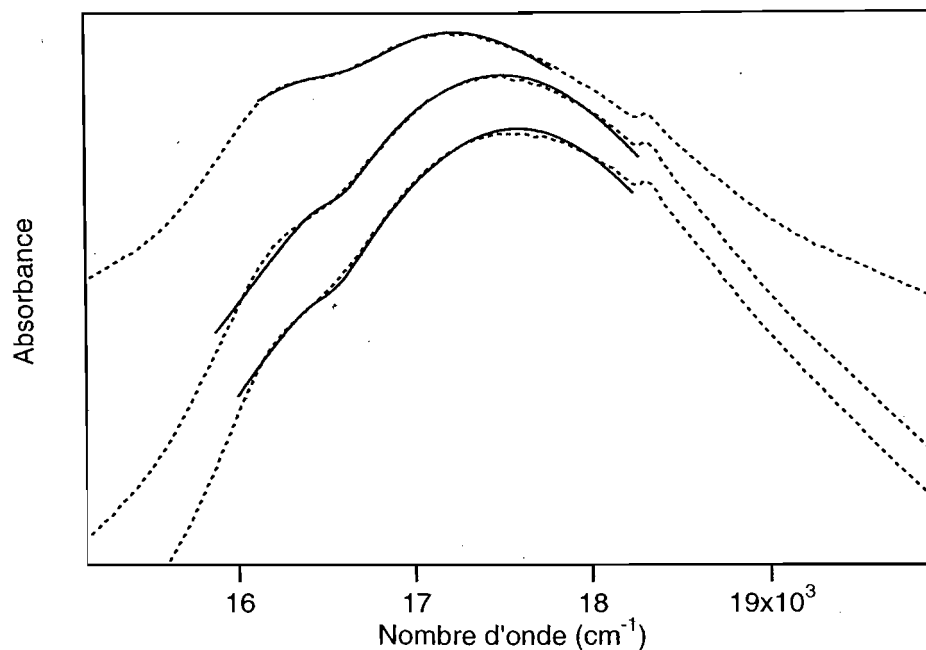


Figure 2.18. Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(\text{pyrazole})_6]^{2+}$  à l'état solide. Les spectres mesurés à 300 K, 175 K et 100 K sont montrés du haut vers le bas. Les spectres calculés sont montrés en trait plein

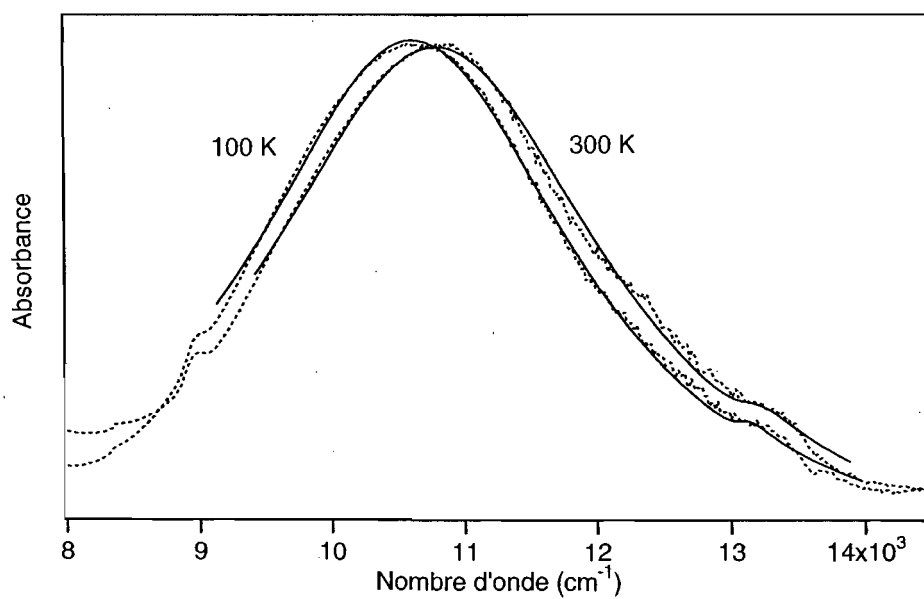


Figure 2.19. Spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(\text{imidazole})_6]^{2+}$  à l'état solide. Les spectres calculés sont montrés en trait plein

L'ensemble de ces résultats illustre une variation intéressante des paramètres  $\gamma$  et  $\Delta E$  déterminés à partir des spectres d'absorption expérimentaux. Les résultats sont résumés à la Figure 2.20.

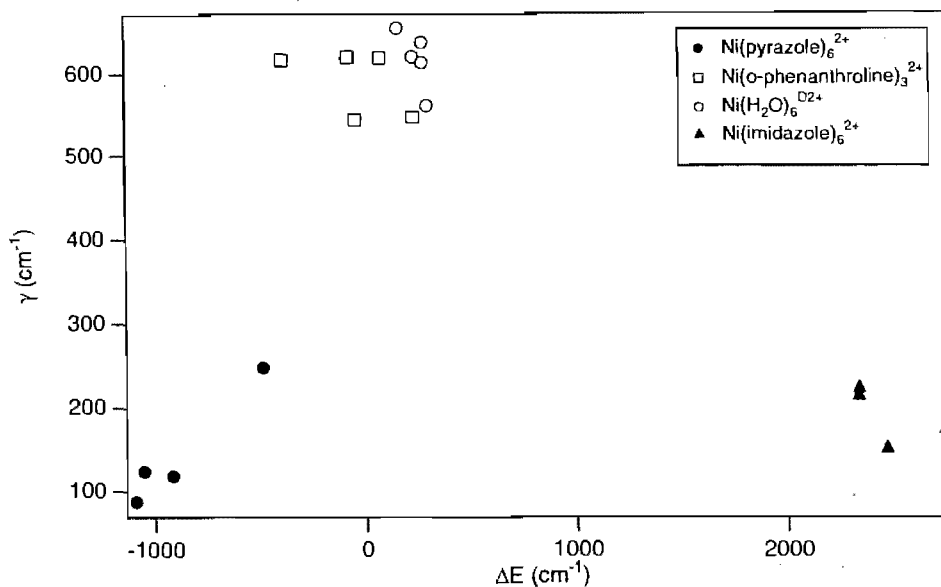


Figure 2.20. Valeurs des paramètres  $\gamma$  et  $\Delta E$  pour les quatre complexes dont les spectres d'absorption sont analysés aux Figures 2.16 à 2.19

Il est évident que le paramètre  $\gamma$  semble varier avec la quantité  $\Delta E$ . La tendance générale est une diminution de  $\gamma$  pour valeurs absolues  $|\Delta E|$  élevées. Cette variation globale est même visible à l'intérieur des séries de spectres en fonction de la température, résultats montrés aux Figures 2.18 et 2.19. Nous constatons donc l'influence du paramètre  $\Delta E$  sur la constante de couplage de chaque composé.

Cette variation de  $\gamma$  en fonction de la différence d'énergie  $\Delta E$  est surprenante et indique un défaut du modèle décrit par l'équation 2.11. Dans une publication récente [33], notre groupe a démontré qu'un modèle réaliste doit inclure plusieurs transitions permises, pas juste une seule comme illustré à la Figure 1.5. Ce modèle se prête très bien à l'analyse des spectres de complexes octaédriques du nickel(II) en solution à température de la pièce. Le constat surprenant de ce travail publié est que la proximité de plusieurs



transitions permises à une bande interdite peut mener à une augmentation ou à une diminution de l'intensité de cette bande faible. Pour une seule transition permise, la situation est très claire : si la différence d'énergie vers la bande interdite diminue, l'intensité augmente [34].

Le but original de ce travail était d'analyser des spectres de complexes du nickel(II) à l'état solide à l'aide de ce modèle théorique. Nous présentons ici un aperçu succinct de l'approche et expliquons pourquoi l'intensité de la bande interdite peut diminuer en présence de plusieurs transitions permises. Dans une première étape, nous comparons deux modèles impliquant deux états excités, situation illustrée à la Figure 1.5. Dans cette figure, l'état final de la transition interdite est  $^1E_g$ , et celui de la transition permise est  $^3T_{2g}$ . Dans la figure, l'état  $^1E_g$  est plus bas en énergie que l'état  $^3T_{2g}$ . Nous examinons cette situation et aussi celle où l'état excité correspondant à l'état final de la transition interdite se trouve à une énergie plus élevée.

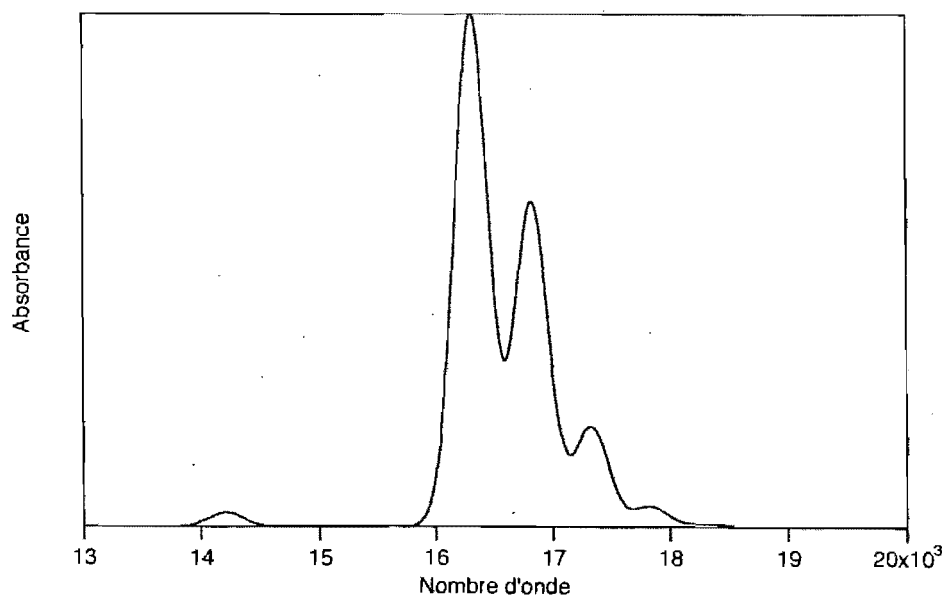


Figure 2.21. Spectre d'absorption calculé pour un modèle du type illustré à la Figure 1.5 – deux états excités

La Figure 2.21 montre le spectre d'absorption calculé pour un modèle du type illustré à la Figure 1.5, c'est-à-dire la transition interdite est à plus

basse énergie que la transition permise. Elle est située à  $14100 \text{ cm}^{-1}$  et la bande permise est située à approximativement  $16500 \text{ cm}^{-1}$  et montre un peu de structure vibronique pour illustrer la raison pour laquelle une bande large est observée.

Ce spectre est calculé à l'aide de la théorie dépendante du temps [35, 36]. L'ingrédient clé de cette approche est le calcul d'une fonction d'autocorrélation, qui contient des composantes pour chaque état électronique. Ces composantes évoluent dans le temps, et ce sont des fonctions avec composantes réelles et imaginaires.

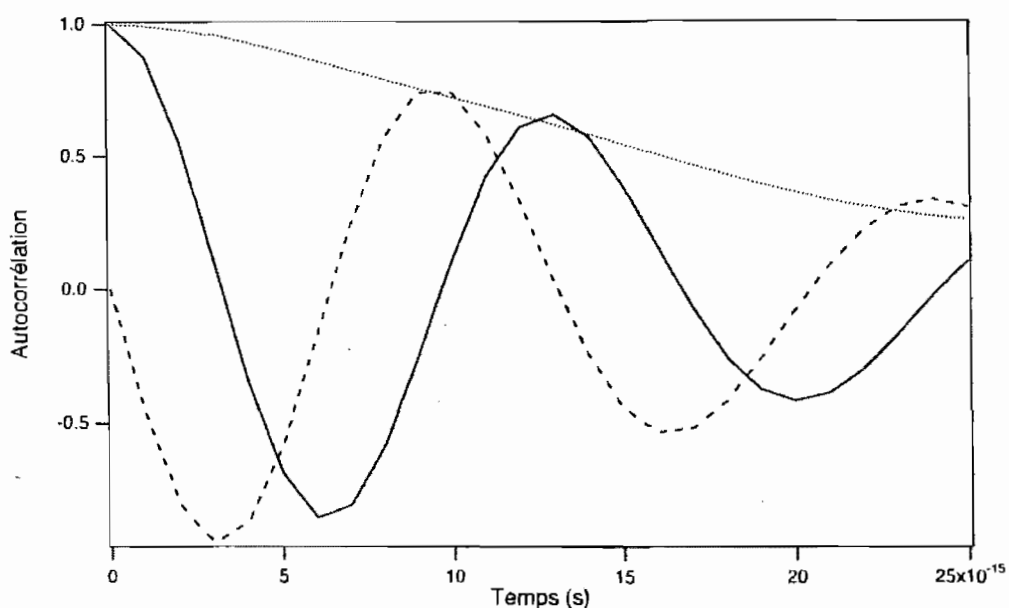


Figure 2.22. La fonction d'autocorrélation pour le spectre calculé montré à la Figure 2.21. L'autocorrélation totale est montrée en trait pointillé fin, sa composante réelle en trait plein et la composante imaginaire en trait pointillé épais.

La Figure 2.22 montre l'autocorrélation totale ainsi que ses composantes réelle et imaginaire pour le début de la propagation dans une fenêtre de 25 fs. À temps zéro, la fonction est réelle, et la composante imaginaire, en pointillé, est zéro. Avec la propagation, des oscillations très rapides de ces composantes sont observées. La valeur absolue, montrée en haut, ne varie que très peu dans cet intervalle de temps.

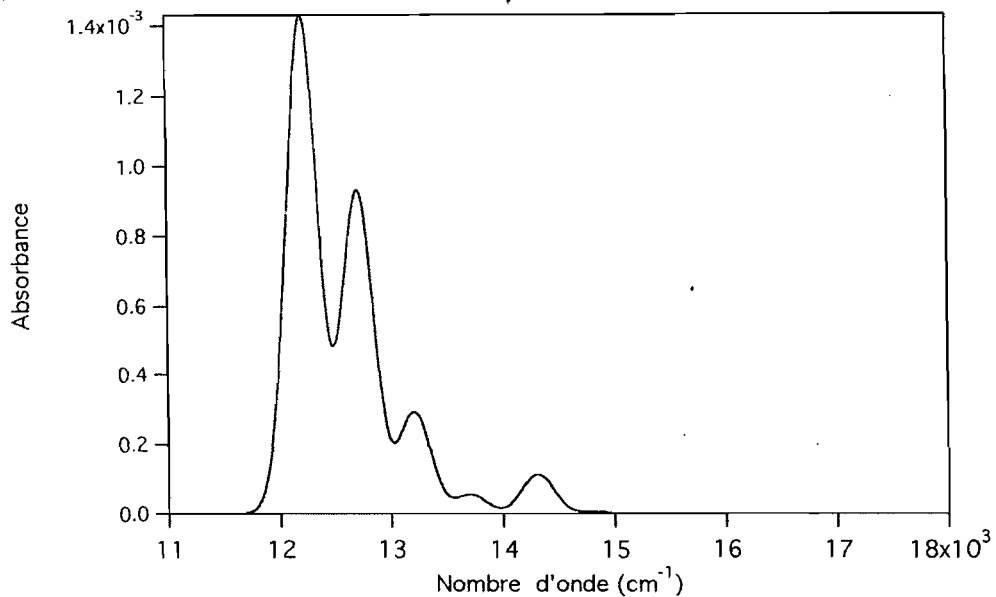


Figure 2.23. Spectre d'absorption pour un modèle à partir du spectre calculé

La Figure 2.23 montre le spectre d'absorption pour un modèle où la transition interdite est située à une énergie plus élevée que la transition permise. Ceci est évident à partir du spectre calculé.

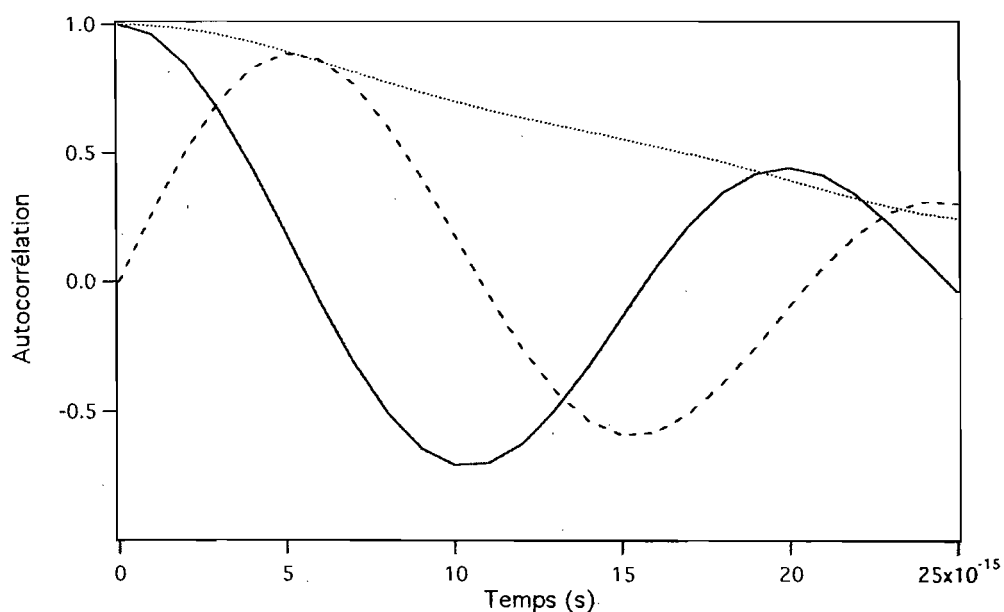


Figure 2.24. L'autocorrélation pour le spectre calculé montré à la Figure 2.23, autocorrélation totale – trait pointillé fin et ses composantes réelle –trait plein et imaginaire – trait pointillé

La Figure 2.24 correspond à la Figure 2.23 et montre l'autocorrélation en fonction du temps. La différence clé est évidente : la composante imaginaire évolue dans la direction opposée. Cette comparaison illustre de façon claire la raison menant à une perte d'intensité d'une transition interdite qui se retrouve entre deux transitions permises.

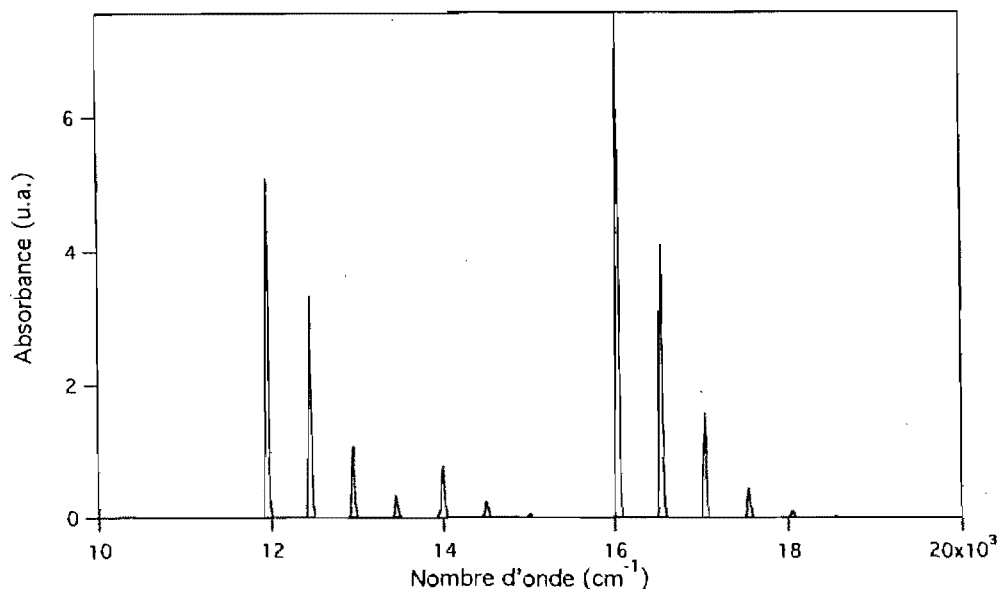


Figure 2.25. Modèle théorique impliquant les deux transitions permises à la fois

Un modèle impliquant les deux transitions permises à la fois mène au spectre montré à la Figure 2.25. On voit très bien que ce spectre n'est pas une simple superposition des spectres des Figures 2.21 et 2.23. Ceci est dû au fait que les parties réelles et imaginaires des fonctions d'autocorrélation sont en interférence. Un travail de modélisation futur devrait être effectué pour analyser les spectres des complexes avec grands déplacements des bandes en fonction de la température, illustrées aux Figures 2.14 et 2.15, où une première étape a été présentée au début de cette section. Ceci sera la première démonstration de ces interférences compliquées pour un seul complexe, les travaux de la référence [33] étant basés sur une comparaison de spectre de solutions de différents complexes.

## CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DU NICKEL(II) EN COORDINATION CINQ

### 3.1. Aperçu sur les composés en coordination cinq

Les complexes présentés dans ce chapitre sont des complexes de coordination cinq de nickel(II) avec le ligand bidentate diphenyle(dipyrazole)méthane (dpdpm). Ces complexes sont intéressants parce qu'ils ressemblent à des complexes en coordination six, où un ligand est très éloigné ou absent. Ce site de coordination peut être occupé, en solution, par une molécule de solvant et la structure revient à un octaèdre. On aperçoit ici le ligand pyrazole, le même ligand que nous avons étudié dans le chapitre 2, lié par un atome d'azote au métal. Ces composés ont été synthétisés et leur structure a été déterminée par Natalie Baho du groupe du Professeur Davit Zargarian [37]. Le comportement spectroscopique de ces composés n'est pas tout à fait clair, étant donné qu'ils peuvent changer de structure facilement. Ici, nous avons étudié trois composés : le  $[(dpdpm)Ni(\mu-Br)Br]_2$ , le  $[(dpdpm)NiBr_2(H_2O)]$ , qui ne contient qu'un seul centre métallique et  $[{(dpdpm)(NCMe)NiBr_2}(AgBr)]_2$  avec quatre centres métalliques.

Les deux premiers composés ont une géométrie de coordination de type pyramide à base carrée et le troisième composé montre une géométrie de coordination de type bipyramide trigonale. Leurs structures sont présentées aux figures suivantes.

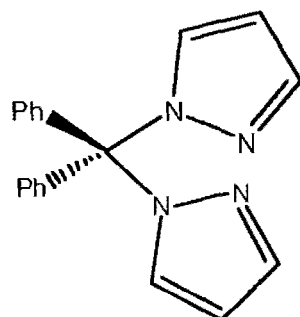


Figure 3.1. Le ligand diphényl(dipyrazole)methane - ddpdm

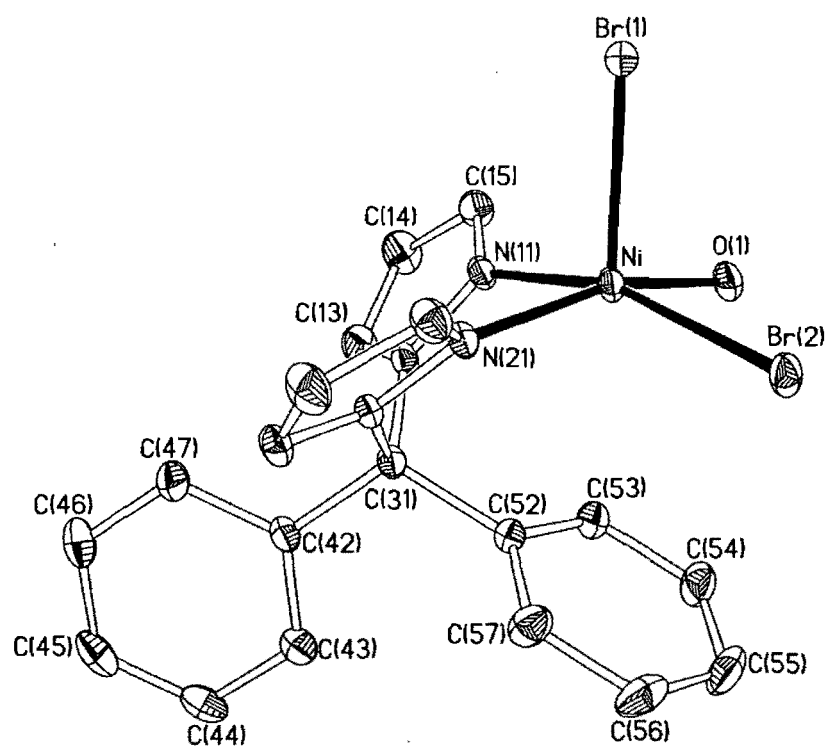


Figure 3.2. Représentation ORTEP pour  $[(\text{ddpdm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$  [37].

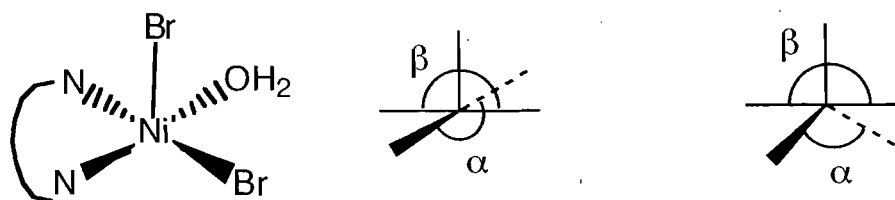


Figure 3.3.  $[(dpdp)NiBr_2(H_2O)]$ . Les angles  $\alpha$  et  $\beta$  de l'équation 3.1 sont illustrés pour la structure pyramidale à base carrée et pour la structure bipyramidale trigonale.

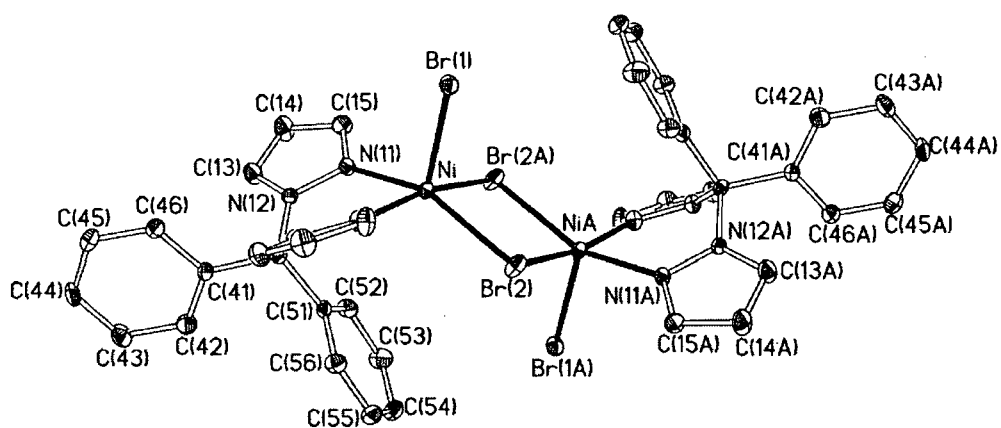


Figure 3.4. Représentation ORTEP pour  $[(dpdp)Ni(\mu-Br)Br_2]$  [37]

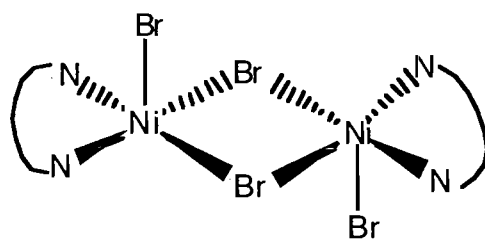


Figure 3.5. Structure schématique du composé  $[(dpdp)Ni(\mu-Br)Br_2]$

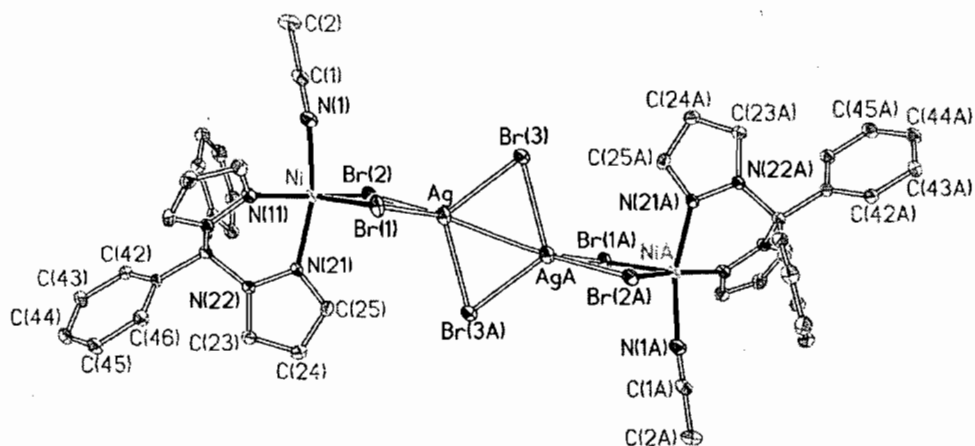


Figure 3.6. Représentation ORTEP pour  $[\{(dpdpm)(NCMe)NiBr_2\}(AgBr)]_2$

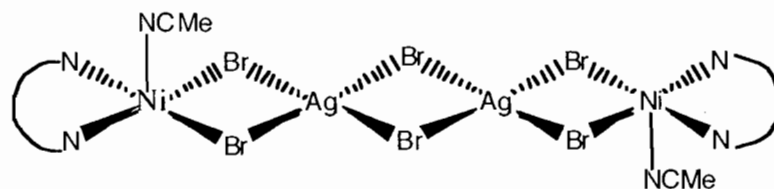


Figure 3.7. Structure schématique du composé  $[\{(dpdpm)(NCMe)NiBr_2\}(AgBr)]_2$

En littérature, le paramètre  $\tau$  a été défini pour déterminer le degré de distorsion entre les deux structures limites, pyramide à base carrée et bipyramide trigonale [40]. Notre groupe a déjà étudié des spectres de quelques composés avec des valeurs  $\tau$  différentes [41]. Pour calculer ce paramètre on utilise la formule suivante :

$$\tau = (\beta - \alpha)/60 \quad 3.1.$$

où  $\beta$  et  $\alpha$  sont les plus grands angles ligand-métal-ligand et  $\beta > \alpha$ , comme illustré à la Figure 3.3. Une valeur de zéro correspond à la structure pyramide à base carré ( $\alpha = \beta = 180^\circ$ ) et une valeur de 1 est attribuée à la structure bipyramide trigonale ( $\alpha = 180^\circ$ ,  $\beta = 120^\circ$ ).



Tableau XII. Angles des liaisons : [(dpdp)Ni( $\mu$ -Br)Br]<sub>2</sub> : 1 ;  
 [(dpdp)NiBr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] : 2 ; [{(dpdp)(NCMe)NiBr<sub>2</sub>}(AgBr)]<sub>2</sub> : 3

Angle (degrés)	1	2	3
N11-Ni-Br1	100.63(9)	97.61(6)	94.67(10)
N11-Ni-Br2	155.82(10)	161.93(6)	165.49(10)
N21-Ni-Br1	93.62(10)	100.06(5)	98.44(10)
N21-Ni-Br2	92.36(10)	94.00(6)	92.77(9)
N11-Ni-N21	85.44(14)	83.83(8)	85.21(13)
N11-Ni-O1	-	85.67(7)	-
N21-Ni-O1	-	160.72(7)	-
N11-Ni-Br2A	90.29(10)	-	-
N21-Ni-Br2A	166.07(10)	-	-
O1-Ni-Br1	-	97.33(5)	-
O1-Ni-Br2	-	90.98(5)	-
Br1-Ni-Br2	103.55(3)	100.43(1)	99.84(3)
Br1-Ni-Br2A	100.21(3)	-	-
Br2-Ni-Br2A	86.11(2)	-	-
Ni-Br2-NiA	93.89(2)	-	-
N1-Ni-N21	-	-	163.79(14)
N1-Ni-N11	-	-	86.37(14)
N1-Ni-Br1	-	-	96.03(11)
N1-Ni-Br2	-	-	91.93(11)

Pour [(dpdp) Ni( $\mu$ — Br)Br]<sub>2</sub>, nous avons obtenu  $\beta = 166,07$  degrés et  $\alpha = 155,82$  degrés. Ces valeurs mènent  $\tau = 0,17$ , une valeur intermédiaire entre les deux structures idéalisées, mais plus proche à la pyramide à base carrée.

Pour  $[(dpdp)NiBr_2(H_2O)]$ , nous déterminons  $\beta = 161,93$  degrés et  $\alpha = 160,72$  degrés et nous obtenons une valeur  $\tau = 0,02$ , une valeur très proche de la structure pyramide à base carrée.

Pour  $\{[(dpdp)(NCMe)NiBr_2](AgBr)_2\}$ , nous obtenons  $\beta = 165,49$  degrés et  $\alpha = 163,79$  degrés et donc une valeur de  $\tau = 0,028$ , encore très proche de la structure d'une pyramide à base carrée.

### 3.2. Structure électronique pour les complexes de nickel(II) en coordination cinq

Les structures le plus souvent rencontrées pour les métaux de transition avec cinq ligands sont la bipyramide trigonale (groupe de symétrie  $D_{3h}$ ) ou la pyramide à base carrée, (groupe de symétrie  $C_{4v}$ ) [38].

La corrélation des étiquettes de symétrie des orbitales d est donnée à la Figure 3.8 .

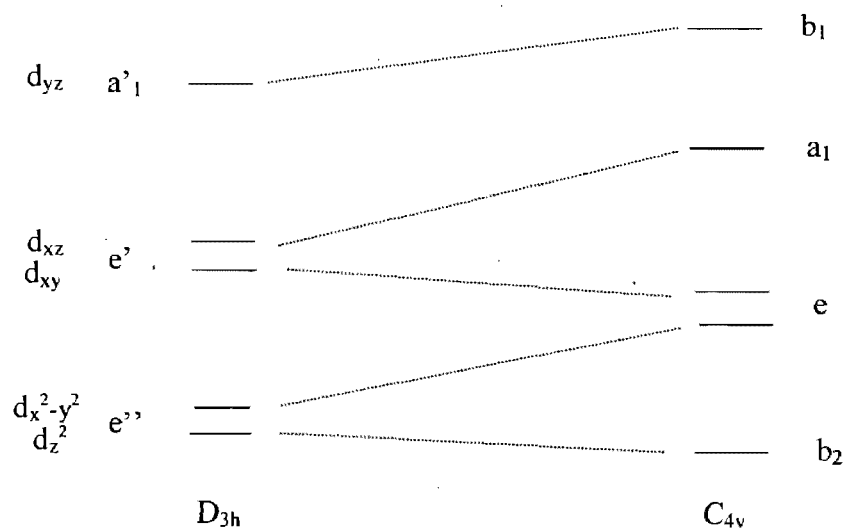


Figure 3.8. Diagramme de corrélation entre les structures bipyramide trigonale, ( $D_{3h}$ ) et pyramidale à base carrée ( $C_{4v}$ )

### 3.3. Modes de vibration

Le nombre de modes de vibration pour une molécule non-linéaire est égal à  $3N-6$ , où  $N$  est le nombre d'atomes. Pour notre cas, dans la première sphère de coordination, le nombre d'atomes est six, et les douze degrés de liberté vibrationnelles mènent à huit modes normaux de vibration pour la structure bipyramidale trigonale et à neuf modes pour la structure pyramidale à base carrée. Ces modes de vibration sont présentés dans les Figures 3.9. et 3.10. Les modes normaux transforment d'après les représentations irréductibles suivantes [39]:

$$D_{3h} : 2A_1' \text{ (Raman)} + 2A_2'' \text{ (IR)} + 3E' \text{ (Raman, IR)} + E'' \text{ (Raman)}$$

$$C_{4v} : 3A_1 \text{ (Raman, IR)} + 2B_1 \text{ (Raman)} + B_2 \text{ (Raman)} + 3E \text{ (Raman, IR)}$$

Pour la bipyramide trigonale, nous nous attendons à six vibrations actives en Raman et à cinq en infrarouge, dont trois coïncident.

Pour la pyramide à base carrée, nous nous attendons à neuf vibrations actives en Raman et à six en infrarouge, dont six coïncident.

Les figures aux pages suivantes illustrent ces vibrations.

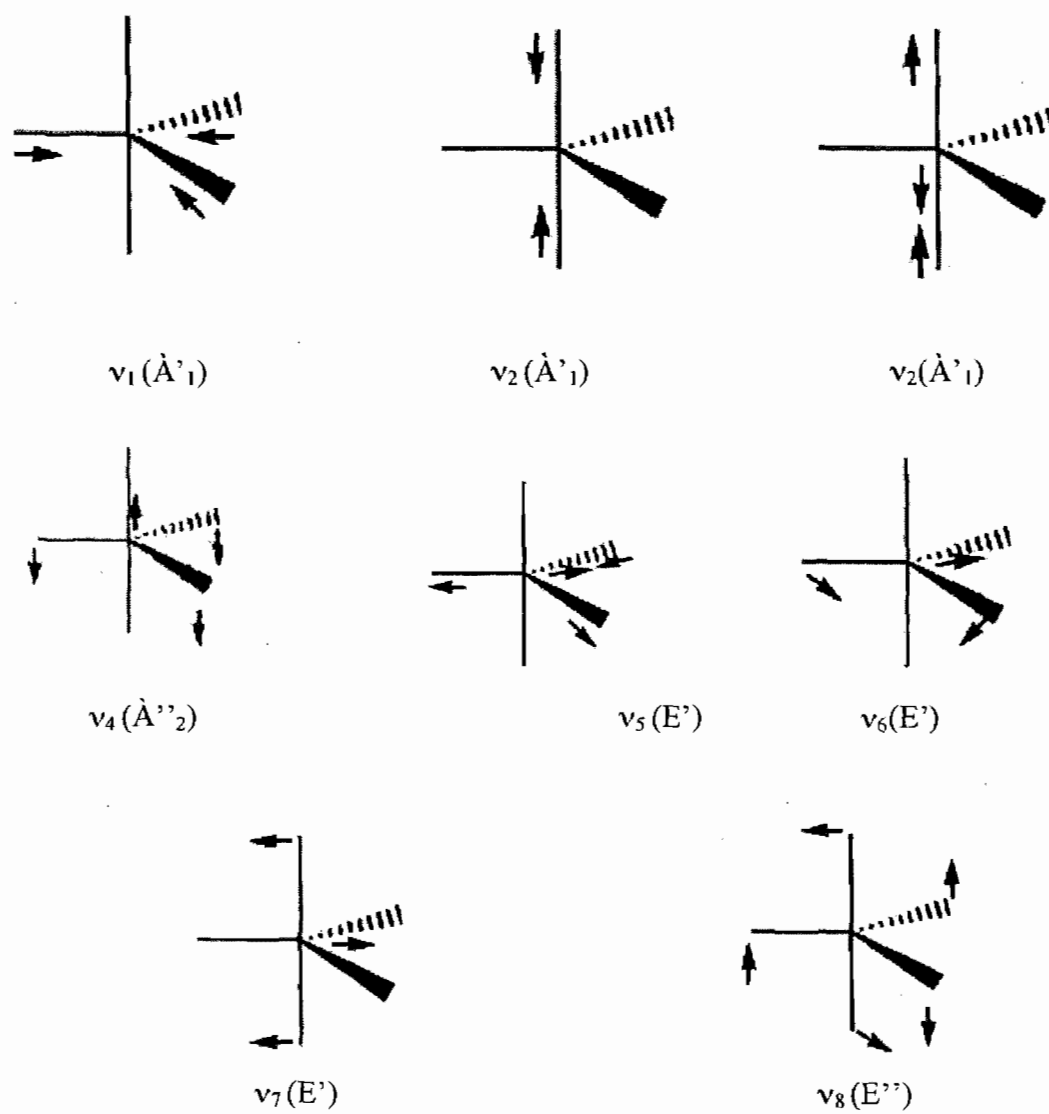


Figure 3.9. Modes normaux de vibration pour une molécule avec une géométrie bipyramide trigonale [38]

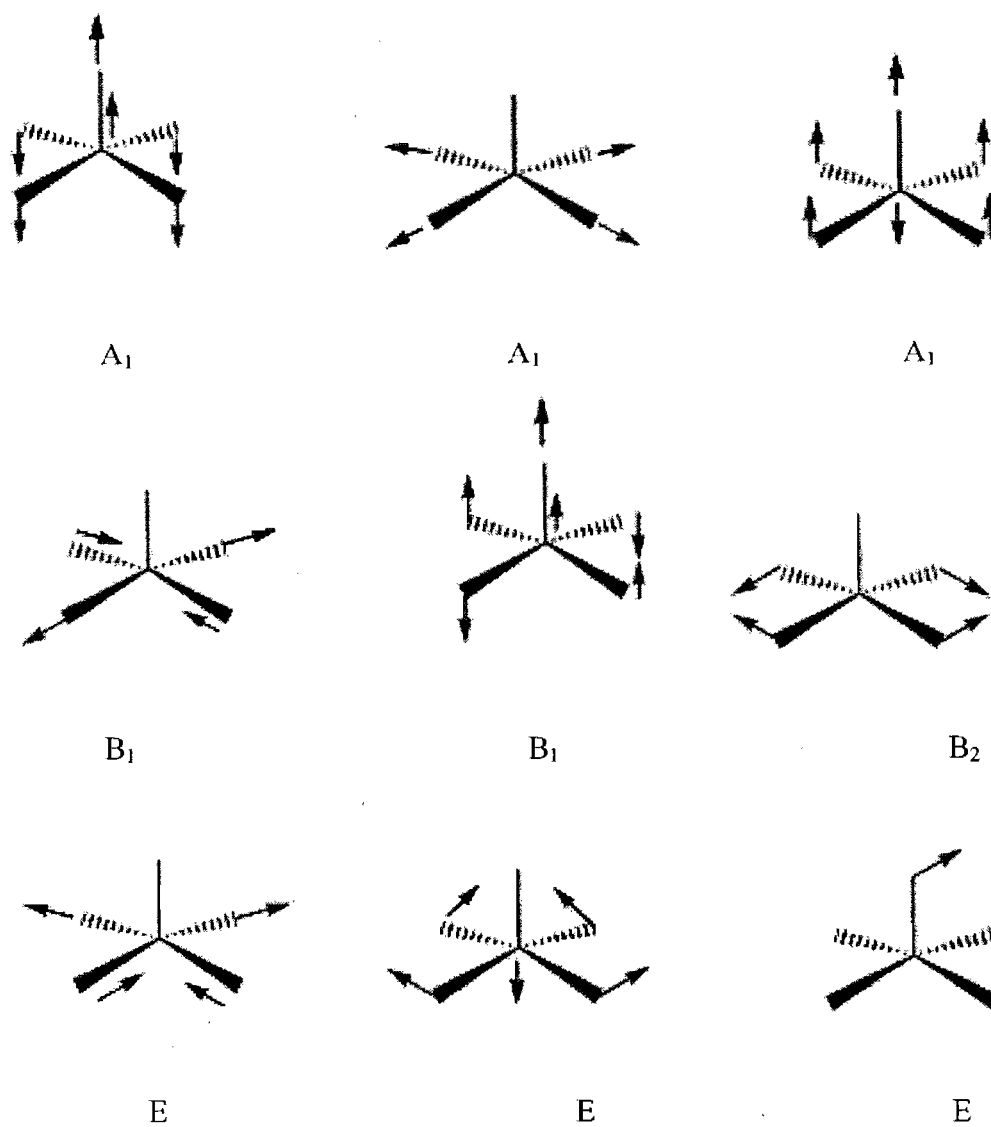


Figure 3.10. Modes normaux de vibration pour une molécule avec une géométrie pyramide à base carrée [38]

### 3.4. Résultats spectroscopiques

#### 3.4.1 Spectroscopie vibrationnelle

Les spectres Raman et IR de ces composés sont très riches, et il nous a été impossible d'attribuer des transitions aux modes de vibration des figures précédentes. Les spectres expérimentaux sont illustrés aux figures suivantes. Tous les spectres Raman ont été mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 782 nm.

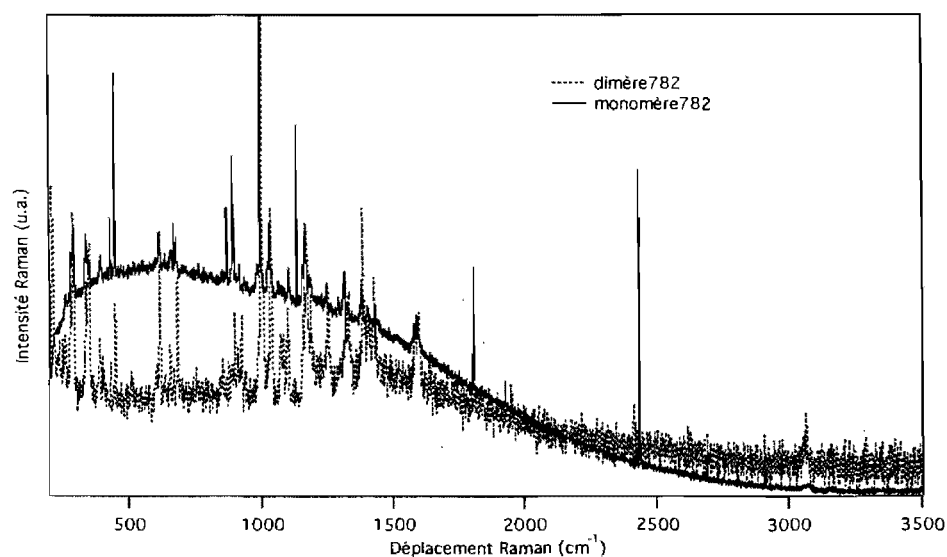


Figure 3.11. Spectres Raman mesurés à la température de pièce pour les complexes : monomère :  $[(dpdpm) NiBr_2(H_2O)]$  et dimère :  $[(dpdpm) Ni(\mu-Br)Br]_2$  avec une longueur d'onde d'excitation de 782 nm

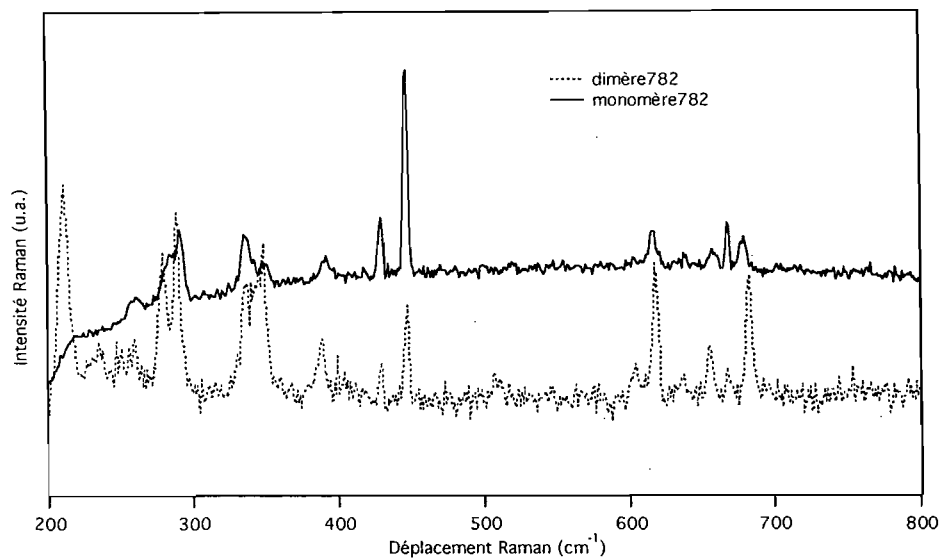


Figure 3.12. Région entre 200 et 800 cm<sup>-1</sup> des spectres Raman mesurés à la température de pièce pour les complexes : monomère : [(dpdp) NiBr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] et dimère : [(dpdp) Ni(μ— Br)Br<sub>2</sub>] avec une longueur d'onde d'excitation de 782 nm

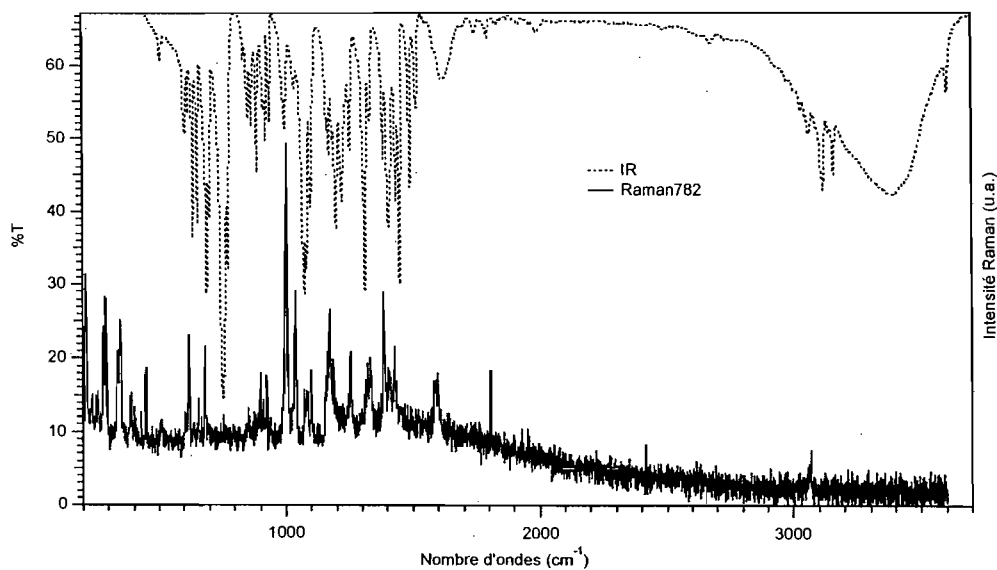


Figure 3.13. Spectres IR et Raman (782 nm) pour monomère : [(dpdp) NiBr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]

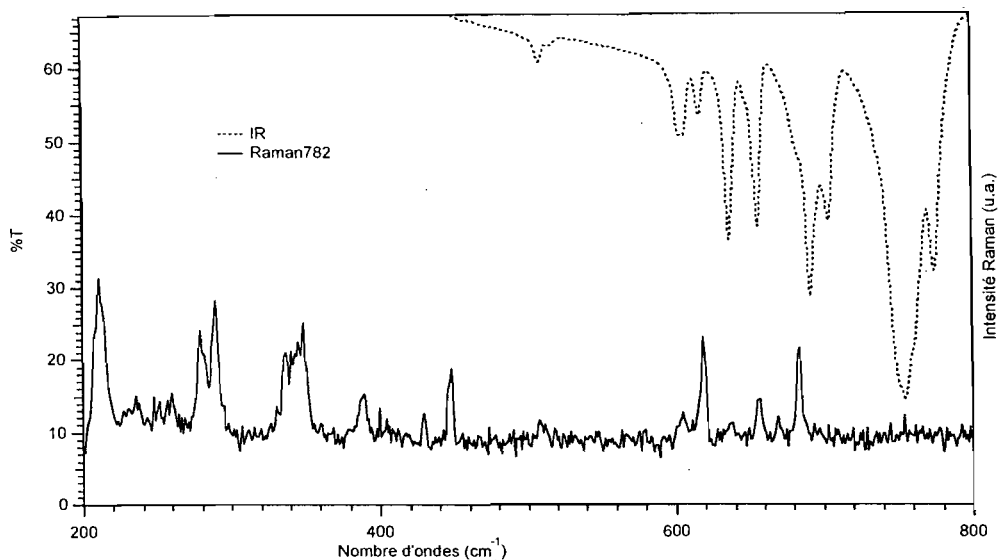


Figure 3.14. Région entre 200 et 800  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IR et Raman mesurés à la température de pièce pour le monomère :  $[(\text{dpdp})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$

### 3.4.2. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption en solution dans différents solvants, montrés dans la littérature, [37], présentent trois bandes larges comme celles qui caractérisent les complexes octaédriques.

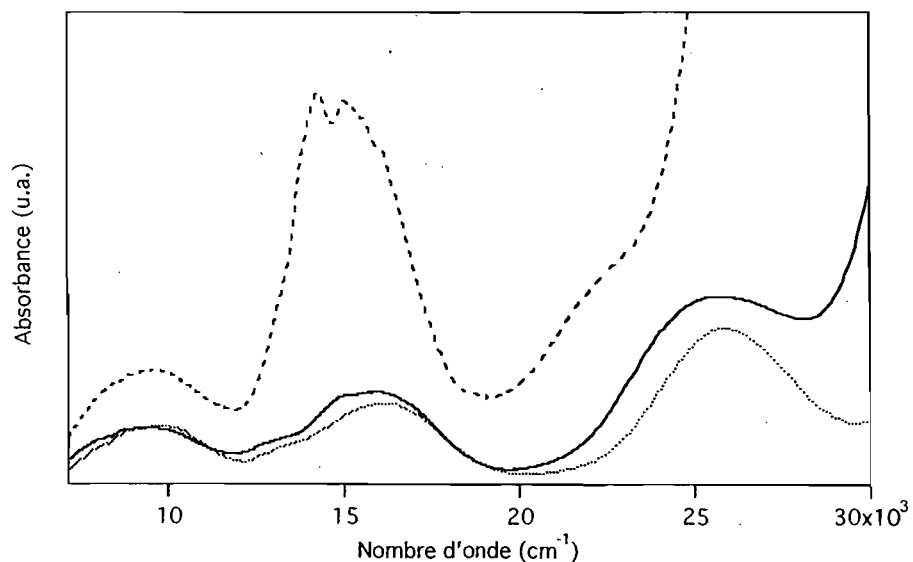


Figure 3.15. Spectres d'absorption du  $[(\text{dpdp})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$  en solution avec différents solvants, trait plein - éthanol, pointillé - méthanol et la ligne discontinue - acétonitrile



Tableau XIII : Positions des maxima d'absorption de la Figure 3.15

Solvant	Max. 1 (cm <sup>-1</sup> )	Max. 2 (cm <sup>-1</sup> )	Max. 3 (cm <sup>-1</sup> )	Max.4 (cm <sup>-1</sup> )
méthanol	9715	-	16130	25900
éthanol	9450	15140	15885	25885
acétonitrile	9750	14320	15155	25710

À l'état solide, sur pastille de quartz, les spectres ont une allure tout à fait différente. Les maxima ne changent presque pas en fonction de la température.

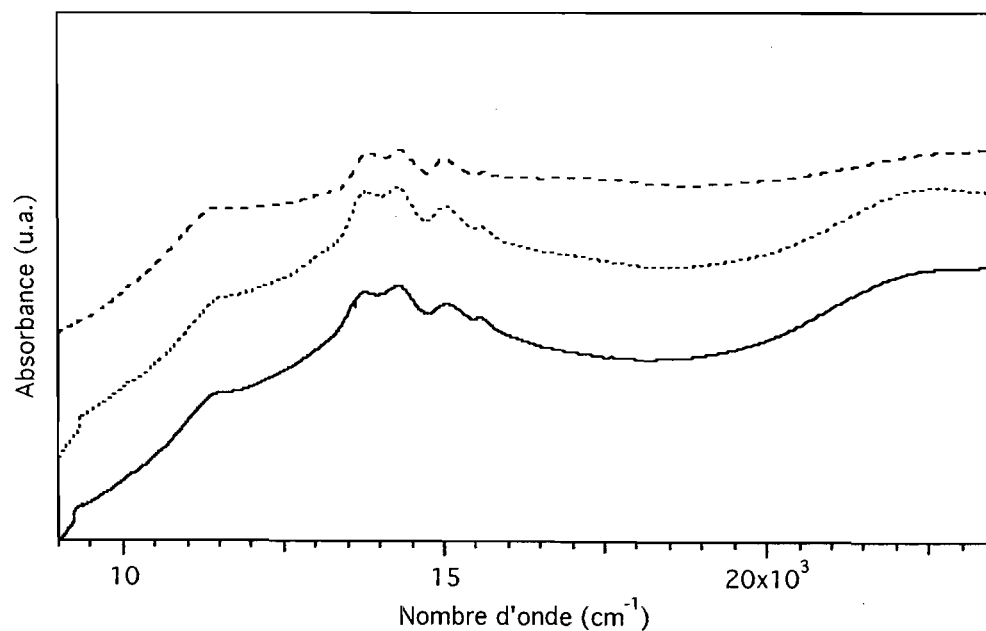


Figure 3.16. Spectres d'absorption à plusieurs températures pour le [(dppm)NiBr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] à l'état solide : température ambiante - trait plein et après en ordre : 200 K et 80 K

Tableau XIV : Positions des maxima d'absorption de la Figure 3.16

Temp. (K)	Max.1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.3 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.4 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.5 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.6 ( $\text{cm}^{-1}$ )
290	11124	13793	14289	15027	15566	21255
245	11061	13806	14286	15043	15556	22693
200	11236	13825	14294	15038	15563	22665
150	11512	13853	14318	15048	15616	
100	11498	13857	14324	15028	15526	
80	11493	13868	14330	15047	15636	21850

### 3.4.3. Spectres de réflectivité diffuse

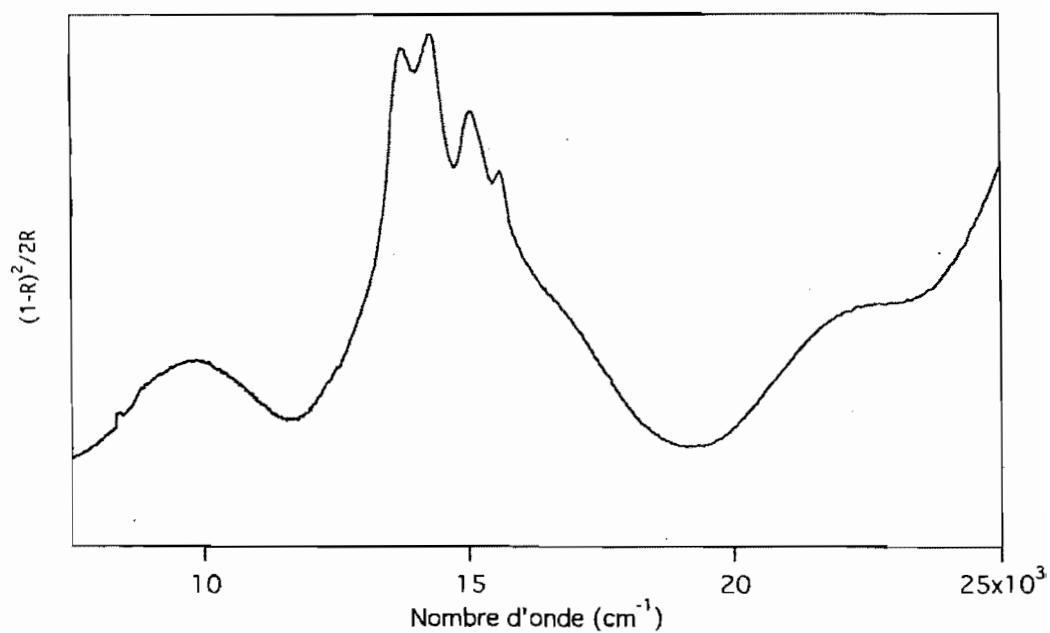
Figure 3.17. Spectre de réflectivité diffuse pour le  $[(\text{dpdpm})\text{NiBr}_2(\text{H}_2\text{O})]$

Tableau XV : Positions des maxima de réflectivité diffuse de la Figure 3.17

Max.1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.3 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.4 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.5 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Max.6 ( $\text{cm}^{-1}$ )
9815	13800	14300	15050	15590	22830

Nous avons calculé les différences entre les quatre pics du milieu. Elles sont de  $500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $750 \text{ cm}^{-1}$  et  $540 \text{ cm}^{-1}$ . Les différences d'énergie entre le deuxième et le troisième et entre le quatrième et le cinquième pic sont presque identiques. Par contre, les intervalles ne sont pas constant et ne correspondent donc pas une simple progression vibronique. Le spectre du ligand n'a pas de bandes dans le domaine des transitions au Tableau XV, comme illustré à la Figure 3.18.

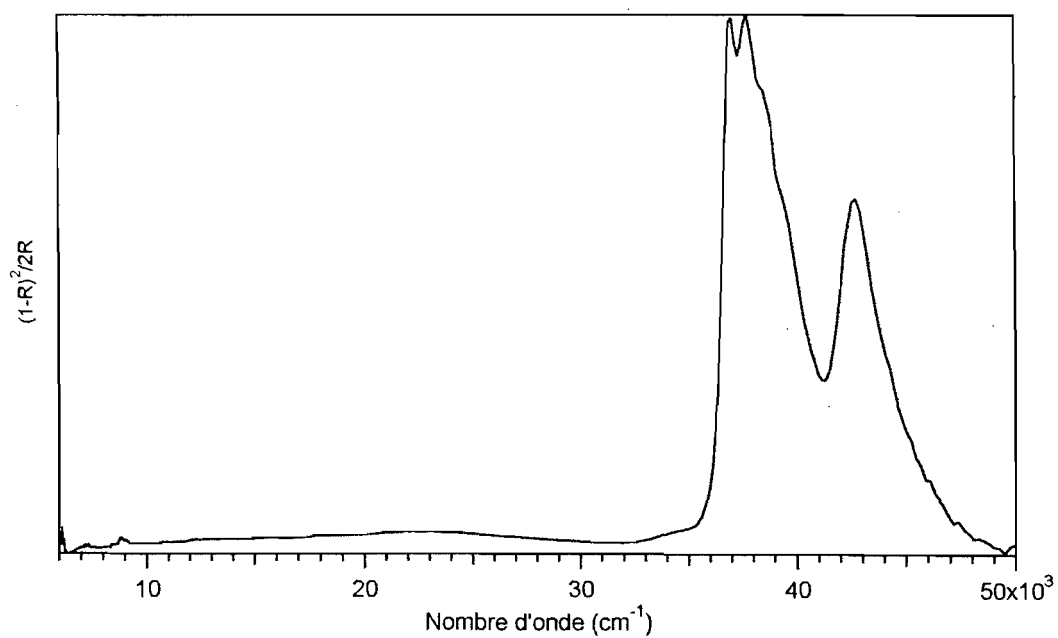


Figure 3.18. Spectre de réflectivité diffuse pour le ligand, dpdpm

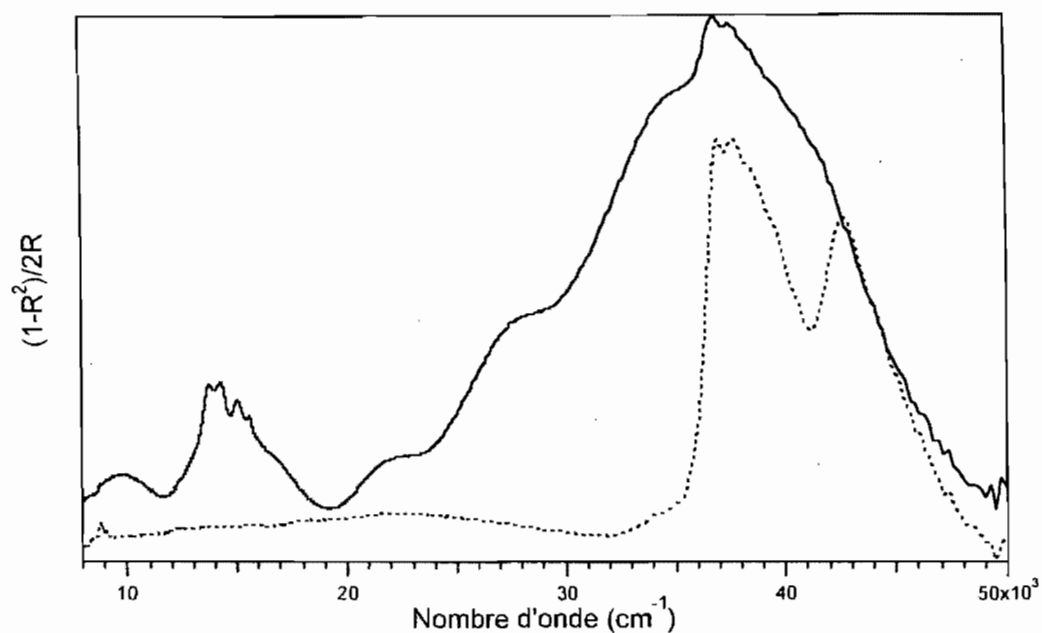


Figure 3.19. Spectres de réflectivité diffuse pour le solide  $[(dpdpn)NiBr_2(H_2O)]$  (trait plein) et pour le ligand (trait pointillé)

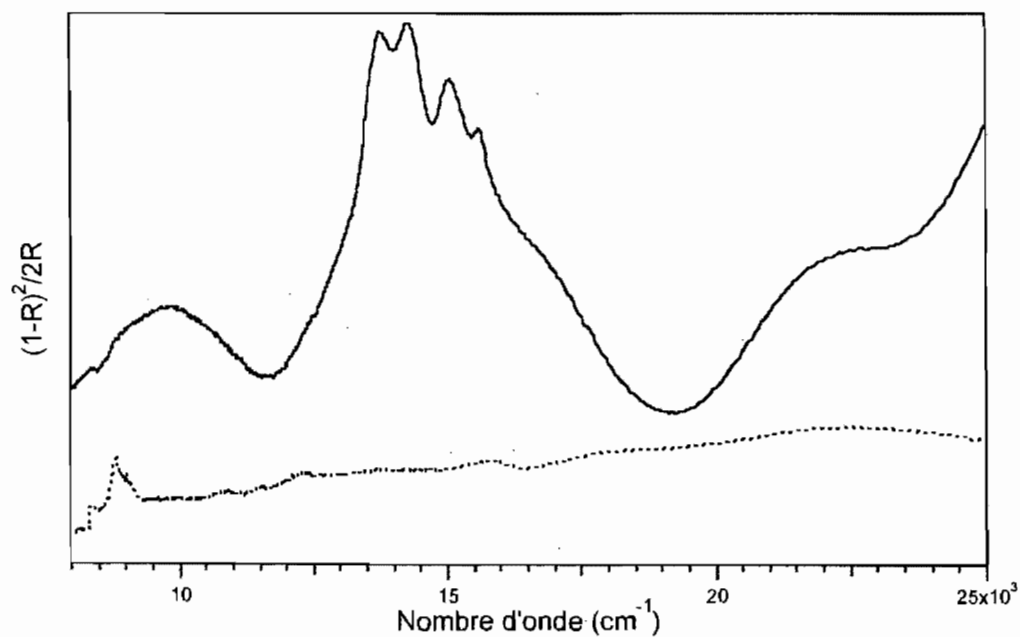


Figure 3.20. Partie à basse énergie du spectre de réflectivité diffuse pour le solide  $[(dpdpn)NiBr_2(H_2O)]$ , trait plein, et pour le ligand, trait pointillé

La comparaison d'un spectre d'absorption en solution à un spectre de réflectivité diffuse est montrée à la Figure 3.17 et les maxima des bandes sont résumés au Tableau XVII. Dans le tableau, la première ligne représente les maxima pour le spectre d'absorption, et la deuxième ligne, les maxima pour le spectre de réflectivité diffuse.

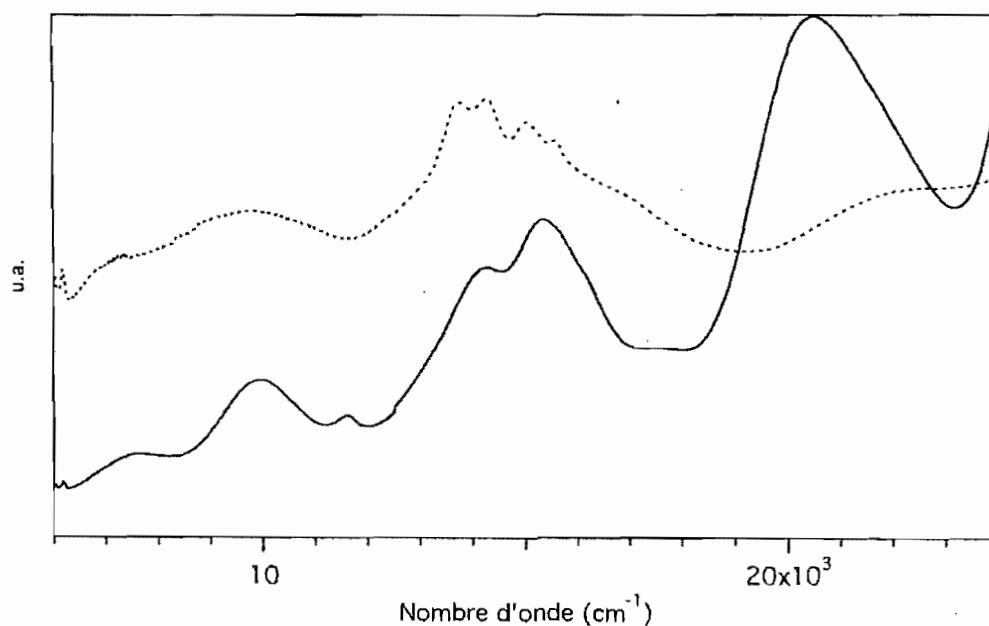


Figure 3.21. Spectres d'absorption en solution d'acétone de  $[(dpdp)NiBr_2(H_2O)]$  - trait plein et de réflectivité diffuse pour  $[(dpdp)NiBr_2(H_2O)]$  - ligne pointillé

Tableau XVI. Positions des maxima de la Figure 3.21. La deuxième ligne du tableau présente les maxima d'absorption, la troisième ligne ceux de réflectivité.

Max.1 ( $cm^{-1}$ )	Max.2 ( $cm^{-1}$ )	Max.3 ( $cm^{-1}$ )	Max.4 ( $cm^{-1}$ )	Max.5 ( $cm^{-1}$ )	Max.6 ( $cm^{-1}$ )	Max.7 ( $cm^{-1}$ )
7660	9980	11600	14280	15380	17500	20570
	9815	13765	14280	15055	15575	22830

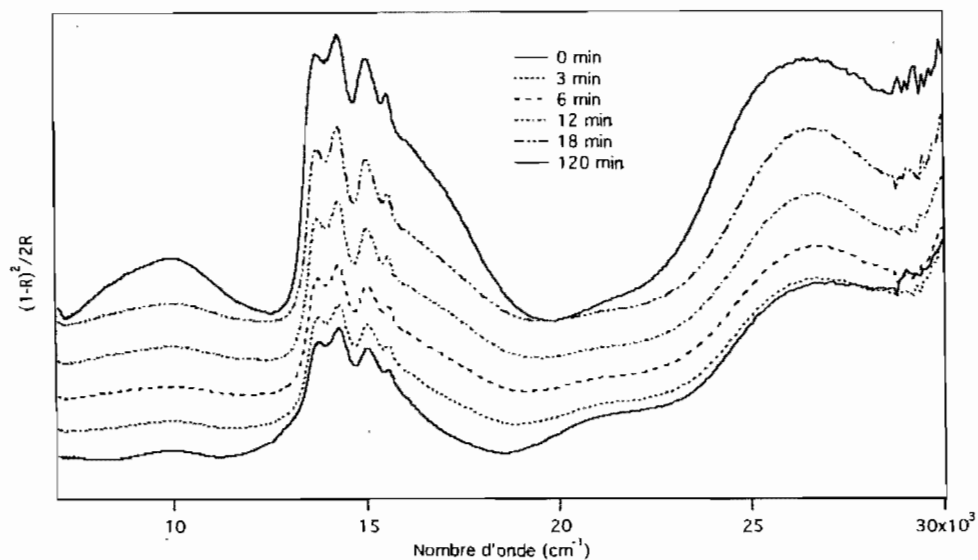


Figure 3.22. Spectres de réflectivité diffuse pour  $[(dpdp)NiBr_2(H_2O)]$ . Le premier spectre en bas, en trait plein, est mesuré immédiatement après l'exposition de l'échantillon à l'air, après, en ordre, à 3 minutes, 6 minutes, 12 minutes, 18 minutes, et, montré en haut en trait plein, après 2 heures.

Ces spectres montrent que le composé en forme poudreuse change à l'air. Les bandes intenses qui apparaissent pourraient être celles d'une espèce tétraédrique.

Le spectre de réflectivité diffuse du composé  $[(dpdp) Ni(\mu-Br)Br]_2$ , après exposition prolongée à l'air, est montré à la Figure 3.23. Ce spectre ressemble à ceux des complexes octaédriques de la section précédente. Les spectres du complexe penta-coordiné sont montrés à la Figure 3.24.

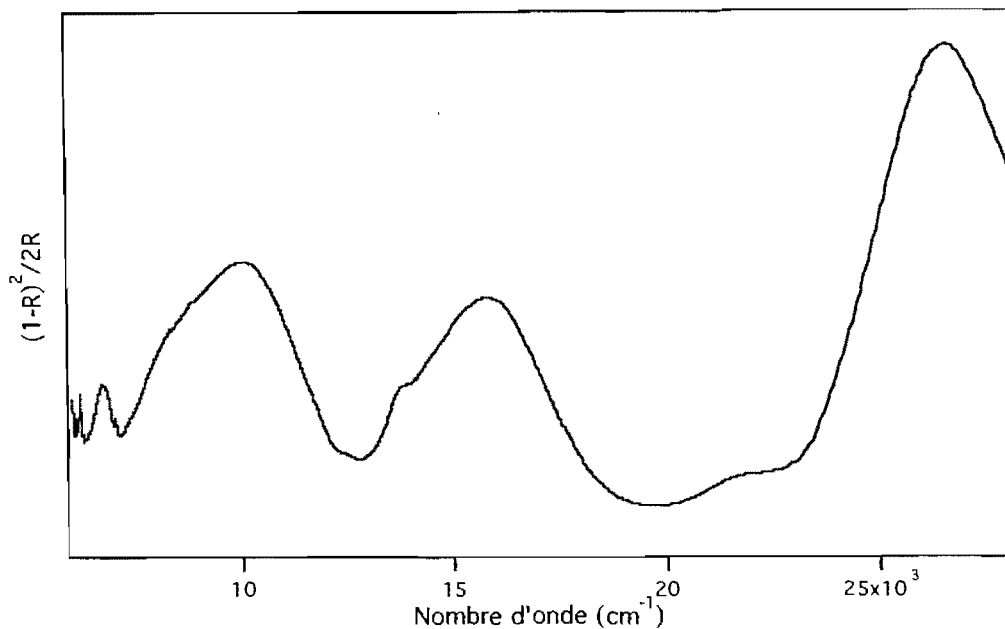


Figure 3.23. Spectre de réflectivité diffuse pour  $[(dpdpm) Ni(\mu-Br)Br]_2$  avec un long temps d'acquisition

Les spectres ont été mesurés en fonction du temps. La Figure 3.24 montre le comportement de  $[(dpdpm) Ni(\mu-Br)Br]_2$  au cours de la première heure. Le spectre en trait plein a été mesuré en début de série et après, les écarts de temps sont indiqués dans la légende. Ici aussi, des changements avec le temps sont évidents et indiquent très probablement des changements de coordination suite à l'ajout d'un sixième ligand. C'est cet effet qui pourrait mener à une utilisation de ces composés comme sonde pour des molécules qui peuvent se coordonner au nickel(II).

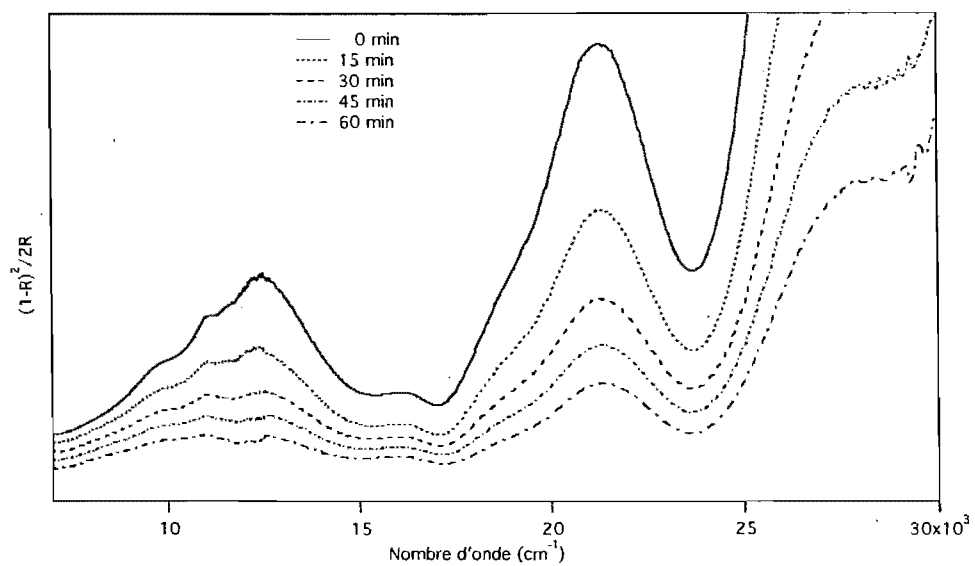


Figure 3.24. Les spectres de réflectivité diffuse pour le composé  $[(dpdpn)Ni(\mu-Br)Br]_2$  pendant la première heure d'acquisition



## 4. CONCLUSIONS

Pour les complexes à nombre de coordination six, nous avons mesuré des spectres d'absorption en solution, à l'état solide à température variable et par réflectivité diffuse à température ambiante. L'analyse des spectres d'absorption a permis d'identifier trois bandes permises par le spin et une bande interdite par le spin. La réflectivité diffuse donne spectres identiques à ceux d'absorption en solution.

Nous avons trouvé que les énergies des maxima des bandes d'absorption permises pour les complexes avec ligands imidazole changent beaucoup plus en fonction de la température que ceux des complexes avec pyrazole. Par contre, l'énergie de la bande interdite ne change pas beaucoup en fonction de la température pour les deux composés. Cette différence expérimentale est un point de départ très intéressant pour une analyse théorique de l'intensité de la bande interdite, parce que cette intensité dépend de la différence d'énergie entre plusieurs transitions permises et la transition interdite.

Les spectres des complexes à nombre de coordination cinq ont des patrons de bandes beaucoup plus compliqués que les complexes octaédriques. La spectroscopie de réflectivité diffuse est fort utile, parce qu'en solution, on se retrouve, d'après le spectre, souvent avec un nombre de coordination six. Au plan pratique, ceci est donc un avantage important de cette technique. Certains composés réagissent à la présence d'humidité atmosphérique.

Le changement du spectre peut être suivi en réflectivité diffuse avec une bonne précision. Ces mesures nous donnent de l'information sur la coordination au sixième site.

Au plan théorique, une analyse complète des spectres doit être faite, par exemple avec le modèle du recouvrement angulaire, qui se prête bien à l'analyse des structures qui ne correspondent pas à une des géométries de

coordination idéale, comme la pyramide à base carrée ou la bipyramide trigonale.

Au plan expérimental, il faut maintenant explorer l'utilisation de ces composés comme sonde pour d'autres molécules que l'eau. Il sera intéressant à explorer dans quelle mesure la variation des ligands peut influencer la coordination au sixième site. Les résultats présentés ici fournissent un ensemble de données de départ pour ces nouvelles recherches.

## Bibliographie

- [1] J. Michael Hollas, *Spectroscopie*, Dunod, Lyon 2003
- [2] H.A. Bethe, *Ann. Phys.* 3, 1929, 133
- [3] E.I. Solomon, A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. 1 et 2, John Wiley, New York, 1999
- [4] J.E. Huheey, E.A Keiter, R.L. Keiter, *Chimie inorganique*, De Boeck &Larcier, Paris, 1996
- [5] F.A. Kettle, *Physico-chimie inorganique*, De Boeck &Larcier, Paris, 1999
- [6] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39, 1963, 1422
- [7] C.E. Schäffer, C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 9, 1965, 410
- [8] C.E. Schäffer, *Theor. Chim. Acta* 4, 1966, 166
- [9] C.E. Schäffer, *Struct. Bond.* 14, 1973, 69
- [10] A. Bencini, D. Gatteschi, *Coord. Chem. Rev.* 60, 1984, 131
- [11] M.C. Nolet, A. Michaud, C.Bain, D. Zargarian, C. Reber, *Photochem. Photobiol.* 82, 2006, 57
- [12] *Compr. Coord. Chem., First Edition, (Pergamon) Vol. I, p. 45*
- [13] A.D. Liehr, C.J. Ballhausen, *Ann. of Phys.* 2, 1959, 134
- [14] P. Kubelka, *J.Opt. Soc. Am.* 38, 1948, 448
- [15] H.G. Hecht, *Appl. Spectrosc.* 34, 1980, 161
- [16] F. Boroumand, J.E. Moser, H. van den Bergh, *Appl. Spectrosc.* 46, 1992, 1874
- [17] M.T. McKenzie, J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* 39, 1985, 408
- [18] J. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, *Anal. Chem.* 79, 2007, 3912
- [19] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12, 1931, 593
- [20] Varian Inc., *Manual for Cary 4E/5E, accessories-applications*

- [21] A. Maslejova, R. Ivanikova, I. Svoboda, B. Papankova, L. Dlhari, D. Miklos, H. Fuess, R. Boca, *Polyhedron* 25, **2006**, 1823
- [22] C.W. Reimann, A. Santoro, A.D. Mighell, *Acta Cryst. B26*, **1970**, 521
- [23] C.W. Reimann, A.D. Mighell, F.A. Mauer, *Acta Cryst.* 23, **1967**, 135
- [24] C.W. Reimann, A. Santoro, *Acta Cryst. B25*, **1969**, 595
- [25] C.W. Reimann, *J. Phys. Chem* 74, **1970**, 561
- [26] J. Ferguson, *Prog. Inorg. Chem.*12, **1970**, 159
- [27] M. Triest, G. Bussière, H. Bélise, C. Reber, *J. Chem. Ed.* 77, **2000**, 670
- [28] J. Landry-Hum, G. Bussière, C. Daniel, C. Reber, *Inorg. Chem.* 40, **2001**, 2595
- [29] A. Santoro, A.D. Mighell, M. Zocchi, C.W. Reimann, *Acta Cryst. B25*, **1969**, 842
- [30] J. Reedijk, P.W.N.M. van Leeuwen, W.L. Groeneveld, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas* 87, **1968**, 129
- [31] W.J. Eilbeck, F. Holmes, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 757
- [32] D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, G.W. Rayner-Canham, *Inorg. Chim. Acta* 3, **1969**, 406
- [33] Gonzalez, E., Rodrigue-Witchel, A., Reber, C., *Coord. Chem. Rev.* 251, **2007**, 351
- [34] Nolet, M.-C., Beaulac, R., Boulanger, A.-M., Reber, C., *Struct. Bond.*, 107, **2004**, 145
- [35] Bussière, G., Reber, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 6306
- [36] Bussière, G., Reber, C., Neuhauser, D., Walter, D. A., Zink, J. I., *J. Phys. Chem. A* 107, **2003**, 1258
- [37] N. Baho, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* 46, **2007**, 7621

- [38] R.G. Pearson, *Symmetry rules for chemical reactions*, John Wiley, New York, **1976**
- [39] H.A. Szymanski, *Raman Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1967**
- [40] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedjik, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [41] B. Larue, L.T. Tran, D. Luneau, C. Reber, *Can. J. Chem.* **81**, **2003**, 1168

## Remerciements

Je ne trouve plus des mots pour remercier à mon directeur de recherche Christian Reber! Toujours patient, toujours présent, toujours proche!

Je vous remercie, Christian, pour m'avoir accepté quand j'avais de la difficulté à trouver un groupe, de m'avoir donné la chance de réaliser ce rêve, autrement impossible! Vous m'avez guidé dans mon chemin scientifique et m'avez soutenu quand je pensais que je ne réussirai jamais. Même quand j'ai fini, vous avez été là pour me donner des conseils sur la recherche d'emploi. Un gros merci!

Je devrais remercier aussi le professeur Davit Zargarian pour son soutien au début et de me faire la connaissance avec Christian.

Merci beaucoup, mon cher collègue et ami, François Baril-Robert! Avec toi, j'ai partagé les joies et les tristesses de la vie étudiante. Tu as su répondre à toutes mes questions, tu m'as aidé quand j'ai eu besoin, tu m'as encouragé! Avec ton esprit vif, les difficultés ont bien passé!

Merci, Alexandre Rodrigue-Witchel, pour ta présence souriante et pour les discussions pertinentes!

Merci, Geneviève Levasseur-Thériault, pour le billet que j'ai trouvé sur mon bureau « Bienvenue dans le groupe Reber ».

Je remercie aussi Margaret Reid, stagiaire de recherche au premier cycle. C'est elle qui a fait la plupart des calculs de la section 2.7.

Merci beaucoup !