

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

**Spectroscopie sous pression de complexes plans carrés de palladium(II)
et de platine(II): effets intra- et intermoléculaires**

par
Geneviève Levasseur-Thériault

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

Novembre 2006
© Geneviève Levasseur-Thériault, 2006



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Spectroscopie sous pression de complexes plans carrés de palladium(II)
et de platine(II): effets intra- et intermoléculaires**

présenté par
Geneviève Levasseur-Thériault

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

.....
Davit Zargarian, président-rapporteur

.....
Christian Reber, directeur de recherche

.....
Frank Schaper, membre du jury

Mémoire accepté le.....

Résumé

Spectroscopie sous pression de complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II): effets intra- et intermoléculaires

L'application d'une pression externe sur certains complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II) apporte des perturbations structurales entraînant des modifications importantes de leurs structures électroniques, notamment une grande augmentation dans l'intensité ainsi qu'un déplacement en énergie de leur luminescence. Un décalage vers le bleu de la bande d'émission est observé lorsque l'effet dominant provient de la compression des liaisons chimiques du complexe. L'utilisation de ligands chélatants dithiocarbamates réduit l'ampleur des déformations structurales observées pour des complexes plans carrés simples de ligands thiocyanates, ce qui se traduit par une augmentation moindre en intensité et un déplacement vers le bleu plus faible. Pour certains complexes, une interaction supplémentaire le long de l'axe perpendiculaire au plan carré prend graduellement de l'importance avec la compression et cause un déplacement spectral vers le rouge. C'est le cas pour le complexe trimétallique de platine(II) et de manganèse(II) ainsi que les complexes de platine(II) d'un ligand cyclique comportant un atome de soufre en position axiale, qui voient leur nombre de coordination augmenter lors de l'application de la pression.

Mots-clés : spectroscopie de luminescence, spectroscopie Raman, spectroscopie sous pression, complexes plans carrés, palladium(II), platine(II).

Summary

Spectroscopy of palladium(II) and platinum(II) square planar complexes under pressure : intra- and intermolecular effects

The application of an external pressure on square planar palladium(II) and platinum(II) complexes brings about structural perturbations and important changes in their electronic properties, such as an increase in the luminescence intensity and a shift in its energy. A blue shift of the emission band is observed when the dominant effect comes from the compression of chemical bonds. The use of chelating dithiocarbamate ligands reduces the structural deformations observed for simple square planar complexes with thiocyanates ligands, resulting in a less dramatic increase in intensity and in a smaller blue shift of the emission maximum. For some complexes, an additional interaction on the axis perpendicular to the plane of the four ligands gradually becomes more important with compression, leading to an increase of their coordination number and a spectral red shift. This is the case for the trimetallic complex of platinum(II) and manganese(II), and for the platinum(II) complexes of a cyclic ligand containing a sulfur atom in the axial position. The research shows a variety of different effects for the square planar coordination geometry.

Keywords : luminescence spectroscopy, Raman spectroscopy, spectroscopy under pressure, square planar complexes, palladium(II), platinum(II).

Table des matières

Résumé.....	iii
Summary.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	x
Liste des abréviations.....	xviii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1 Effets de la pression sur un complexe selon la théorie des orbitales moléculaires.....	2
1.2 Observations spectroscopiques en fonction de la pression.....	6
1.3 Études spectroscopiques des complexes de palladium(II) et de platine(II).....	9
1.3.1 Études spectroscopiques des complexes plans carrés $[M(SCN)_4]^{2-}$ ($M=Pd(II), Pt(II)$).....	10
1.3.2 Études spectroscopiques de composés de palladium(II) et de platine(II) comportant des interactions métal-métal.....	10
1.3.3 Études sous pression de composés où la transition de luminescence est de nature MLCT.....	12
1.3.4 Changements dans la sphère de coordination du métal induits par la pression.....	14
1.3.5 Survol et objectifs de la recherche effectuée.....	15
Chapitre 2 : Partie expérimentale.....	20
2.1 Instrumentation.....	20
2.2 Synthèses des composés.....	22
Chapitre 3 : Spectroscopie des complexes de palladium(II) et de platine(II) avec des ligands chélatants dithiocarbamates.....	28
3.1 Introduction et présentation des complexes.....	28
3.2 Spectroscopie vibrationnelle Raman.....	30
3.3 Résultats spectroscopiques des complexes de palladium(II).....	33
3.3.1 Spectroscopie d'absorption.....	33
3.3.2 Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable.....	37
3.3.3 Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable...	58
3.4 Résultats spectroscopiques des complexes de platine(II).....	58
3.4.1 Spectroscopie d'absorption.....	50
3.4.2 Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable.....	60
3.4.3 Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable...	69
3.5 Discussion des résultats spectroscopiques obtenus pour les complexes et de dithiocarbamates de palladium(II) et de platine(II).....	77

3.5.1 Spectres calculés selon les spectres d'émission à basse température.....	77
3.5.2 Décalage du maximum du spectre de luminescence avec la température: différences entre les complexes de palladium(II) et de platine(II)	83
3.5.3 Spectroscopie électronique et vibrationnelle à pression variable.....	85
Chapitre 4 : Grand décalage vers le rouge de la bande de luminescence provenant du plan carré $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ d'un complexe trimétallique.....	88
4.1 Introduction et présentation du complexe.....	88
4.2 Cristallographie à différentes températures pour le complexe $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	90
4.3 Résultats spectroscopiques pour le complexe $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	91
4.3.1 Spectroscopie vibrationnelle Raman.....	92
4.3.2 Spectroscopie d'absorption	94
4.3.3 Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable	95
4.3.4 Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable...	105
4.4 Discussion des résultats spectroscopiques pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	112
Chapitre 5 : Spectroscopie de complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II) comportant des interactions selon l'axe z.....	122
5.1 Introduction et présentation du complexe.....	122
5.2 Spectroscopie vibrationnelle Raman.....	124
5.3 Résultats spectroscopiques pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	126
5.3.1 Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	126
5.3.2 Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	133
5.4 Résultats spectroscopiques pour les composés $[\text{M}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ (M= Pd(II), Pt(II)), $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	140
5.4.1 Spectroscopie à pression variable des complexes de platine(II) $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$	141
5.4.2 Spectroscopie à pression variable du complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$	144
5.4.3 Spectroscopie à pression variable du complexe de platine(II) $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	147
5.5 Discussion des résultats spectroscopiques obtenus avec les complexes du ligand cyclique ttn.....	150
5.5.1 Transition émissive et calcul d'orbitales moléculaires.....	150
5.5.2 Émission en solution gelée et sous forme cristalline du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	153

<i>5.5.3 Spectroscopie électronique et vibrationnelle à pression variable</i>	154
Chapitre 6 : Conclusion.....	159
Remerciements.....	161
Bibliographie.....	162
Annexe A : Spectre RMN ¹ H du composé [Pt(ttcn)(en)](PF ₆) ₂	168

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Données cristallographiques obtenues pour les composés Pd(PDTC) ₂ et [Pt(ttcn)(en)](PF ₆).....	26
Tableau 2.2 : Paramètres structuraux obtenus pour le composé Pd(PDTC) ₂	27
Tableau 3.1 : Paramètres structuraux des complexes de dithiocarbamates et de thiocyanate de Pd(II) et de Pt(II).	30
Tableau 3.2 : Attribution des pics Raman des complexes étudiés de palladium(II) et platine(II) avec des ligands dithiocarbamates....	33
Tableau 3.3 : Attribution des bandes observées sur les spectres d'absorption pour les complexes de palladium(II) Pd(EDTC) ₂ et Pd(PDTC) ₂ ..	36
Tableau 3.4 : Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(EDTC) ₂ en fonction de la température.....	47
Tableau 3.5: Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(PDTC) ₂ en fonction de la température.....	47
Tableau 3.6 : Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(EDTC) ₂ en fonction de la pression.....	57
Tableau 3.7: Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(PDTC) ₂ en fonction de la pression.....	57
Tableau 3.8: Attribution des bandes observées sur les spectres d'absorption pour les complexes de platine(II) Pt(EDTC) ₂ et Pt(PDTC) ₂	60
Tableau 3.9: Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(PDTC) ₂ en fonction de la température.....	68
Tableau 3.10: Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(PDTC) ₂ en fonction de la température.....	68
Tableau 3.11: Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(EDTC) ₂ en fonction de la pression.....	76
Tableau 3.12: Pentes des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(PDTC) ₂ en fonction de la pression.....	76
Tableau 3.13: Paramètres des spectres calculés ajustés sur les spectres expérimentaux à basse température pour les complexes de	

palladium(II) et de platine(II) dithiocarbamates.....	82
Tableau 4.1 : Paramètres structuraux du composé $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ à différentes températures.....	90
Tableau 4.2 : Attribution des pics Raman du complexe $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	93
Tableau 4.3 : Attribution des bandes observées sur les spectres d'absorption pour le complexe de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	95
Tableau 4.4 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en fonction de la température.....	104
Tableau 4.5 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en fonction de la pression.....	112
Tableau 5.1 : Paramètres structuraux des composés de 1,4,7-Trithiacyclononane (ttcn) de Pd(II) et de Pt(II).....	123
Tableau 5.2 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ en fonction de la température.....	132
Tableau 5.3 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ en fonction de la pression.....	139
Tableau 5.4 : Nature des orbitales HOMO et LUMO et de la transition électronique causant la luminescence des complexes de cette recherche (M= Pd(II), Pt(II)).....	152

Liste des figures

Figure 1.1 : Énergie des orbitales d d'un ion de métal de transition pour un complexe octaédrique et plan carré.....	4
Figure 1.2 : Changements en énergie des orbitales d et du Δ_{oct} d'un complexe octaédrique à l'application d'une pression externe.....	5
Figure 1.3 : Puits d'énergie potentielle des états électroniques fondamental et excité à pression atmosphérique et à haute pression.....	8
Figure 1.4 : Structure schématiques des complexes de diéthylthiocarbamate (EDTC) et de pyrrolidine-N-dithiocarbamate (PDTC); M=Pd(II), Pt(II).....	17
Figure 1.5: Représentation du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	17
Figure 1.6 : Représentation des complexes $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})]^{2+}$, $[\text{M}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ (M = Pd, Pt(II)), $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})]^{2+}$, et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})]^{2+}$	18
Figure 2.1 : Représentation des structures des complexes de Pd(PDTC) ₂ et $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)$ obtenues par cristallographie par diffraction des rayons X.....	25
Figure 3.1 : Structure schématiques des complexes de diéthylthiocarbamate (EDTC) et de pyrrolidine-N-dithiocarbamate (PDTC); M=Pd(II), Pt(II).....	28
Figure 3.2 : Structure cristallographique des composés de pyrrolidine-N-dithiocarbamate (PDTC) de palladium(II) et de platine(II).....	29
Figure 3.3 : Spectres vibrationnels Raman des composés chélates Pd(EDTC) ₂ , Pd(PDTC) ₂ , Pt(EDTC) ₂ et Pt(PDTC) ₂	32
Figure 3.4 : Configurations électroniques de l'état fondamental et des deux premiers états excités pour un complexe d ⁸ plan carré.....	34
Figure 3.5 : Spectre d'absorption du Pd(EDTC) ₂ en solution.....	35
Figure 3.6 : Spectre d'absorption du Pd(EDTC) ₂ sous forme cristalline.....	35
Figure 3.7 : Spectre d'absorption du Pd(PDTC) ₂ en solution.....	36
Figure 3.8 : Spectres de luminescence du Pd(EDTC) ₂ cristallin à différentes températures.....	37

Figure 3.9 : Spectres de luminescence du Pd(PDTC) ₂ cristallin à différentes températures.....	38
Figure 3.10 : Spectre de luminescence du Pd(EDTC) ₂ cristallin à 7 K.....	38
Figure 3.11 : Spectre de luminescence du Pd(PDTC) ₂ cristallin à 6 K.....	39
Figure 3.12: Durée de vie de la luminescence du Pd(PDTC) ₂ en fonction de la température.....	40
Figure 3.13 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le Pd(EDTC) ₂	41
Figure 3.14 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le Pd(PDTC) ₂	41
Figure 3.15 : Spectres Raman à différentes températures du Pd(EDTC) ₂	42
Figure 3.16 : Spectres Raman à différentes températures du Pd(PDTC) ₂	42
Figure 3.17 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pd(EDTC) ₂ et de Pd(PDTC) ₂ pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm ⁻¹	
Figure 3.18 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pd(EDTC) ₂ et de Pd(PDTC) ₂ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm ⁻¹	45
Figure 3.19 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pd(EDTC) ₂ et de Pd(PDTC) ₂ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm ⁻¹	46
Figure 3.20 : Spectres de luminescence du Pd(EDTC) ₂ cristallin à pression variable.....	48
Figure 3.21 : Spectres de luminescence du Pd(PDTC) ₂ cristallin à pression variable.....	49
Figure 3.22 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le Pd(EDTC) ₂	50
Figure 3.23 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le Pd(PDTC) ₂	50
Figure 3.24 : Largeur de la bande de luminescence en fonction de la température et de la pression pour le Pd(EDTC) ₂	51

Figure 3.25 : Largeur de la bande de luminescence en fonction de la température et de la pression pour le Pd(PDTC) ₂	51
Figure 3.26 : Spectres Raman à différentes pressions du Pd(EDTC) ₂	52
Figure 3.27 : Spectres Raman à différentes pressions du Pd(PDTC) ₂	53
Figure 3.28 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pd(EDTC) ₂ et de Pd(PDTC) ₂ pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm ⁻¹	54
Figure 3.29 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pd(EDTC) ₂ et de Pd(PDTC) ₂ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm ⁻¹	55
Figure 3.30 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pd(EDTC) ₂ et de Pd(PDTC) ₂ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm ⁻¹	56
Figure 3.31 : Spectre d'absorption du Pt(EDTC) ₂ en solution.....	58
Figure 3.32 : Spectre d'absorption du Pt(PDTC) ₂ en solution.....	59
Figure 3.33 : Spectres de luminescence du Pt(EDTC) ₂ cristallin à différentes températures.....	60
Figure 3.34 : Spectres de luminescence du Pt(PDTC) ₂ cristallin à différentes températures.....	61
Figure 3.35 : Spectre de luminescence du Pt(EDTC) ₂ cristallin à 15 K.....	61
Figure 3.36 : Durée de vie de la luminescence du Pt(PDTC) ₂ en fonction de la température.....	62
Figure 3.37 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le Pt(EDTC) ₂	63
Figure 3.38 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le Pt(PDTC) ₂	63
Figure 3.39 : Spectres Raman à différentes températures du Pt(EDTC) ₂	64
Figure 3.40 : Spectres Raman à différentes températures du Pt(PDTC) ₂	64
Figure 3.41 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pt(EDTC) ₂ et de Pt(PDTC) ₂ pour la région des	

spectres vibrationnels de 100 à 500 cm^{-1}	65
Figure 3.42 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1}	66
Figure 3.43 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm^{-1}	67
Figure 3.44 : Spectres de luminescence du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ à pression variable.....	69
Figure 3.45 : Spectres de luminescence du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ à pression variable.....	70
Figure 3.46 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$	70
Figure 3.47 : Largeur de la bande de luminescence en fonction de la température et de la pression pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$	71
Figure 3.48 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$	71
Figure 3.49 : Spectres Raman à différentes pressions du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$	72
Figure 3.50 : Spectres Raman à différentes pressions du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$	72
Figure 3.51 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm^{-1}	73
Figure 3.52 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1}	74
Figure 3.53 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 1400 cm^{-1}	75
Figure 3.54 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT pour $\text{M}(\text{EDTC})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) : orbitales HOMO et LUMO.	78
Figure 3.55 : Spectres de luminescence expérimental à 7 K et calculé pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$	80
Figure 3.56 : Spectres de luminescence expérimental à 6 K et calculé pour le	

Pd(PDTC) ₂	80
Figure 3.57 : Spectre de luminescence expérimental à 6 K et calculé pour le Pt(EDTC) ₂	81
Figure 4.1 : Représentation du {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ }.....	88
Figure 4.2 : Représentation de la maille cristallographique du {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ }.....	89
Figure 4.3 : Spectre vibrationnel Raman {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ }.....	92
Figure 4.4 : Spectres vibrationnels Raman des composés a) (n-Bu ₄ N) ₂ Pt(SCN) ₄ et b) {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ }	94
Figure 4.5 : Spectre d'absorption du {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } en solution.....	95
Figure 4.6 : Spectres de luminescence du {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } cristallin à différentes températures.....	96
Figure 4.7: Durée de vie de la luminescence du {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } en fonction de la température	97
Figure 4.8 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ }.....	98
Figure 4.9 : Spectres Raman à différentes températures du {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ }.....	99
Figure 4.10 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } pour la région des spectres vibrationnels de 150 à 500 cm ⁻¹	100
Figure 4.11: Déplacements Raman en fonction de la température pour le {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm ⁻¹	101
Figure 4.12 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1500 cm ⁻¹	102
Figure 4.13 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le {Pt(SCN) ₂ [(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy) ₂] ₂ } pour la région des	

spectres vibrationnels de 1500 à 2250 cm^{-1}	103
Figure 4.14 : Spectres de luminescence du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ cristallin à différentes pressions.....	106
Figure 4.15 : Spectres de luminescence normalisés du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ à différentes pressions	107
Figure 4.16 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	107
Figure 4.17 : Spectres Raman à différentes pressions du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	108
Figure 4.18 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 150 à 500 cm^{-1}	109
Figure 4.19 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 550 à 850 cm^{-1}	110
Figure 4.20 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1300 cm^{-1}	111
Figure 4.21 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT : orbitales HOMO et LUMO.....	115
Figure 4.22 : Environnement du platine(II) central dans le cristal de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$	117
Figure 4.23: Énergies des orbitales $d_{x^2-y^2}$ (LUMO), $d_{xy/yz}$ (HOMO) et d_{z^2} pour un complexe de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ calculées par DFT en fonction de la distance entre le platine(II) et les protons de deux pyridines.....	119
Figure 5.1 : Représentation des complexes $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})]^{2+}$, $[\text{M}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$), $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})]^{2+}$ et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})]^{2+}$	123
Figure 5.2 : Spectres vibrationnels Raman des composés de 1,4,7-Trithiacyclononane (ttcn) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	125
Figure 5.3 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ cristallin à différentes températures.....	127

Figure 5.4 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$	127
Figure 5.5 : Spectres Raman à différentes températures du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$	128
Figure 5.6 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm^{-1}	129
Figure 5.7 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1}	130
Figure 5.8 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm^{-1}	131
Figure 5.9 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ cristallin à différentes pressions.....	133
Figure 5.10 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	134
Figure 5.11 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	135
Figure 5.12 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 150 à 500 cm^{-1}	136
Figure 5.13 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1}	137
Figure 5.14 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le $[\text{Pd}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm^{-1}	138
Figure 5.15 : Spectre d'absorption du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ en solution	140
Figure 5.16 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ à différentes pressions.	141
Figure 5.17 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$	142

Figure 5.18 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ cristallin à différentes pressions.....	142
Figure 5.19 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$	143
Figure 5.20 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$	143
Figure 5.21 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$...	144
Figure 5.22 : Spectres de luminescence du $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ cristallin à différentes pressions.....	145
Figure 5.23 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$	146
Figure 5.24 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ pour la région de 155 à 420 cm^{-1}	147
Figure 5.25 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ cristallin à différentes pressions.....	148
Figure 5.26 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	148
Figure 5.27 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ pour la région de 150 à 510 cm^{-1}	149
Figure 5.28 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT pour $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})]^{2+}$: orbitales HOMO et LUMO.....	151
Figure 5.29: Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT pour $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$: orbitales HOMO et LUMO.....	151

Liste des abréviations

$^1A_{1g}, ^1E_g, ^3E_g$	étiquettes des états électroniques
Γ	largeur d'une transition vibronique, donnée en cm^{-1}
Δ_{oct}	paramètre du champ des ligands octaédrique
$\Delta_{\text{P-C}}$	écart énergétique entre la HOMO et la LUMO d'un complexe plan carré
ΔQ	écart le long d'une coordonnée Q entre les puits d'énergie potentielle à l'état fondamental et excité
ϵ	absorptivité molaire dont les unités sont $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
λ_{rubis}	longueur d'onde d'émission de la ligne R du rubis
$\lambda_{\text{rubisPatm}}$	longueur d'onde d'émission de la ligne R du rubis à pression atmosphérique (694.2 kbar)
$\mu\text{-SCN}$	ligand thiocyanate pontant entre deux métaux
ν_1, ν_2, etc	énergies de transitions électroniques ou vibrationnelles
$\sigma/\sigma^*, \pi/\pi^*$	types de liaisons chimiques, liantes ou antiliantes(*)
a_{1g}, b_{1g}, b_{2g}	étiquettes de symétrie de vibrations métal-ligands
bpy	bipyridine
Bu	butyle
CCD	type de détecteur (<i>Charge Coupled Device</i>)
CN^-	cyanate
d-d	transition électronique se produisant dans les orbitales d d'un métal
D_{4h}	symbole pour le groupe ponctuel d'un plan carré ou d'un octaèdre allongé ou comprimé
DAC	cellule à presses de diamant (<i>Diamond Anvil Cell</i>)
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
dicnq	6,7-dicyanodipyridoquinoxaline
dmg	diméthylglyoxime
DMSO	diméthylsulfoxyde
dpg	diphénylgyoxime

e_g, t_{2g}	étiquette de symétrie des orbitales d
E_0	écart d'énergie entre les puits d'énergie potentielle des états fondamental et excité
E_{act}	barrière énergétique pour que la désexcitation non-radiative ait lieu à partir du minimum de l'état excité
E_{max}	énergie au maximum de la bande d'absorption ou de luminescence exprimée en cm^{-1}
EDTC	diéthylthiocarbamate
en	éthylènediamine
HOMO	orbitale occupée la plus haute en énergie (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
L	ligand
LC	transition électronique localisé sur les ligands (<i>Ligand Centered</i>)
LUMO	orbitale inoccupée la plus basse en énergie (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
M	métal
M	molarité, exprimée en moles par litre
MLCT	transition électronique de transfert de charge métal-ligand (<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>)
$n-Bu_4N$	tétrabutylammonium
Nd :YAG	laser pulsé de type Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (<i>neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i>)
niox	1,2-cyclohexanedione dioxime
O _h	symbole pour le groupe ponctuel d'un octaèdre
PDTC	pyrrolidine-N-dithiocarbamate
Ph	phényle
Q	axe d'une coordonnée normale représentant un mode vibrationnel
SCN ⁻ , NCS	thiocyanate (lié par le soufre, par l'azote)
T _d	symbole pour le groupe ponctuel d'un tétraèdre
ttn	1,4,7-trithiacyclononane
u.a.	unités arbitraires

UV	ultraviolet, région du spectre électromagnétique comprise entre 390 et 180 nm
X	halogénure

Chapitre 1: Introduction

Les pigments minéraux sont utilisés depuis l'émergence de l'intelligence humaine dans un but esthétique et d'expression artistique. Les composés de métaux se retrouvent dans une panoplie infinie de couleurs, qu'ils soient trouvés dans la nature ou synthétisés en laboratoire de chimie inorganique. Plusieurs matériaux composés de métaux faisant partie des éléments de transition du tableau périodique sont très colorés, et certains d'entre eux, considérés comme précieux ou semi-précieux, sont utilisés en joaillerie. Par exemple, la couleur bourgogne du rubis provient des ions de chrome(III) intercalés dans une structure d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , alors que le saphir bleu doit sa couleur à la présence de fer(III) et de titane(III) dans un réseau de même nature.¹⁻³

L'observation de la couleur provient d'une interaction entre la lumière environnante et la matière étudiée. En effet, un composé possède la couleur complémentaire à celle de la couleur de la lumière qu'il absorbe, il paraîtra orange s'il absorbe davantage la lumière bleue et réfléchit toutes les autres longueurs d'onde. La lumière absorbée par la substance est utilisée sous forme d'énergie pour exciter des électrons. Ainsi, l'énergie de la lumière absorbée peut être reliée de manière quantitative à la différence d'énergie entre des états électroniques d'un composé. En chimie inorganique, la différence énergétique entre l'état fondamental du matériau et ses premiers états électroniques excités correspond souvent à des longueurs d'onde dans le domaine de la lumière visible, ce qui explique que notre œil détecte une couleur vive chez la plupart de ces composés.

Les propriétés optiques d'un matériau sont dictées par les interactions physiques et chimiques auxquelles sont soumises les particules qui le composent. Certaines perturbations, même mineures, du précaire équilibre régnant entre les différentes forces du système entraînent des changements dans ses propriétés électroniques pouvant se traduire par des changements dans les propriétés optiques.

L'application d'une pression externe³⁻¹³ est un moyen efficace pour perturber d'une manière continue un matériau, puisqu'elle impose graduellement un changement au niveau structural selon la pression croissante appliquée. La spectroscopie électronique et vibrationnelle permettent de caractériser les changements dans les propriétés électroniques du système, car l'énergie des transitions et la forme des bandes propres à celles-ci peuvent être suivies avec précision et ensuite corrélées avec les paramètres structuraux des molécules.

Il sera question dans ce mémoire d'explorer les changements dans la structure électronique de complexes de métaux de transition provenant de perturbations structurales induites par l'application de pression ainsi que par les variations de température. Ces changements dans l'environnement des centres métalliques se traduisent par des différences dans les propriétés optiques, notamment dans la luminescence des composés étudiés. Les changements dans la luminescence des complexes seront étudiés en détail et la spectroscopie vibrationnelle sera employée pour cerner les changements structuraux engendrés au sein des cristaux. En effet, les composés seront étudiés à l'état solide car cette phase n'implique pas de désordre comme en solution et la structure précise des complexes est accessible par cristallographie. De plus, des effets intermoléculaires provenant du regroupement de plusieurs molécules en réseau cristallin sont à envisager.

1.1 Effets de la pression sur un complexe selon la théorie des orbitales moléculaires

Les complexes étudiés au cours de mes études à la maîtrise possèdent des structures simples et de symétrie élevée, ce qui permet de mieux cerner les modes de vibration des molécules et de visualiser les effets de la compression. Une symétrie simple permet d'utiliser la théorie des orbitales moléculaires^{9,10,12} et du champ des ligands^{3,9,11} pour expliquer les propriétés spectroscopiques observées. En effet, la

théorie du champ des ligands permet de déterminer les états électroniques d'un complexe d'une symétrie donnée, ce qui est utile pour comprendre les transitions électroniques observées en spectroscopie ainsi que les liaisons chimiques de coordination.

La théorie des orbitales moléculaire implique que les transitions électroniques se produisent lorsqu'un électron voyage entre différentes orbitales électroniques, représentant différentes zones spatiales d'un complexe à différentes énergies. Une transition d'absorption se produit lorsqu'un électron de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) absorbe une énergie suffisante pour faire le saut à l'orbitale moléculaire suivante, soit l'orbitale inoccupée la plus basse en énergie (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Une fois l'électron promu dans la LUMO, il peut retomber dans la HOMO en perdant son énergie de manière radiative (émission) ou non-radiative (par des vibrations). La spectroscopie d'émission, ou de luminescence, ainsi que la spectroscopie vibrationnelle Raman à température et pression variables seront les techniques les plus utilisées pour cette recherche.

L'effet d'une pression externe sur les orbitales d d'un métal se trouvant au centre d'un complexe inorganique peut être visualisé plus simplement en commençant par considérer un complexe octaédrique (symétrie O_h) selon la théorie du champ des ligands. Les orbitales d d'un ion métallique libre sont dites dégénérées car elles possèdent toutes la même énergie. Elles sont toutes déstabilisées de la même manière lorsque le métal est placé dans un champ de ligands anionique sphériques, puisqu'il y a répulsion entre les électrons qui les peuplent et ceux des ligands. Lorsque le métal se trouve dans un champ de ligands octaédrique, soit au centre de six ligands placés sur les axes x, y, et z, elles se scindent en plusieurs niveaux d'énergie. Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, de symétrie e_g , sont déstabilisées par la formation du complexe octaédrique ML_6 alors que les orbitales de symétrie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) seront stabilisées, tel qu'illustré à la figure 1.1. L'écart Δ_{ocl} entre les deux niveaux représente l'énergie requise pour la promotion d'un électron des niveaux d'énergie t_{2g}

aux e_g , et varie proportionnellement à la force du champ des ligands. Ce phénomène est à l'origine des couleurs vives souvent obtenues pour les composés de métaux de transition, car l'énergie des transitions d-d se trouve souvent dans les régions de l'ultraviolet et du visible du spectre électromagnétique. L'énergie des photons absorbés peut être connue précisément grâce à la spectroscopie d'absorption qui montre en abscisse les énergies des différentes transitions induite par un faisceau lumineux.

Pour déterminer l'arrangement des orbitales d d'un complexe plan carré tel que ceux étudiés au cours de cette recherche, il s'agit de visualiser les deux ligands situés en z s'éloigner à l'infini, ce qui donne lieu aux niveaux énergétiques montrés à droite de la figure 1.1 pour des complexes de platine(II) et de palladium(II) (de configuration électronique d^8) tels qu'étudiés dans ce mémoire. Notons que l'orbitale d_{xy} est très rapprochée en énergie des niveaux dégénérés d_{xz} et d_{yz} , et que leur ordre peut être inversé selon le type de complexes dont il est question. L'ordre de la figure 1.1 a été déterminé à l'aide de sources dans la littérature traitant de complexes de palladium(II) et de platine(II) avec des ligands halogénures, et confirmé par des calculs théoriques, tel qu'il sera vu aux chapitres 3 à 5.¹⁴⁻¹⁶

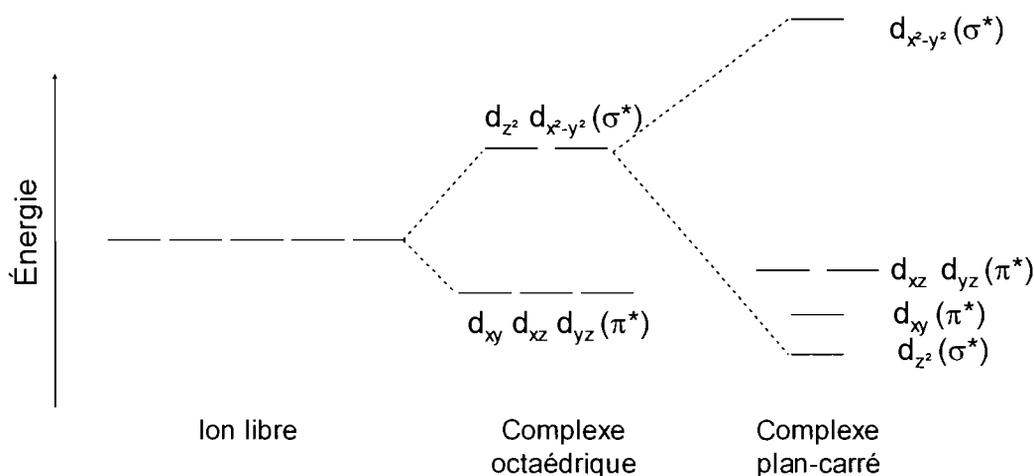


Figure 1.1 : Énergie des orbitales d d'un ion de métal de transition pour un complexe octaédrique et plan carré. L'axe z est perpendiculaire au plan xy formé par les quatre ligands du plan carré.

L'application d'une pression externe sur un complexe octaédrique rapproche tous les ligands du centre métallique, ce qui a pour effet d'augmenter la force du champ des ligands, donc de séparer davantage les niveaux d'énergie e_g des t_{2g} , augmentant le Δ_{oct} et produisant un décalage vers les plus hautes énergies (vers le bleu) de la bande d'absorption ou d'émission correspondante. La figure 1.2 montre l'augmentation de la différence d'énergie Δ_{oct} lors de l'application d'une pression externe, ainsi que la déstabilisation relative des niveaux e_g et t_{2g} . En effet, les niveaux e_g , qui forment des combinaisons linéaires hors-phase (σ^*) avec les orbitales des six ligands, seront beaucoup plus déstabilisées par la pression appliquée car leur contrepartie en phase (σ) sont grandement favorisées par le rapprochement des ligands et le recouvrement orbitalaire accru qui en découle. Les orbitales t_{2g} , quant à elles, sont des orbitales dont les lobes sont interaxiaux et forment des combinaisons linéaires hors-phase (π^*), avec les orbitales des ligands. Ces interactions moins fortes seront moins affectées par l'application de pression, montrant une plus petite déstabilisation. Ainsi, la plupart des complexes montrent un décalage vers le bleu de leur émission et de leur absorption avec la pression, autant les complexes octaédrique, plan carré (voir l'ordre énergétique des orbitales à la figure 1.1) ou d'autres géométries.^{4,6,7,9-11,13,20}

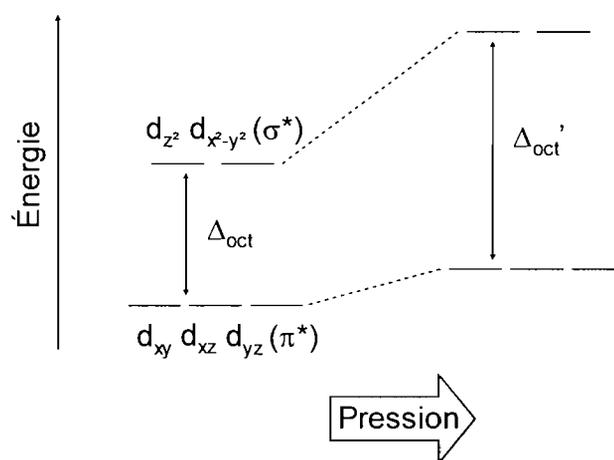


Figure 1.2 : Changements en énergie des orbitales d et du Δ_{oct} d'un complexe octaédrique à l'application d'une pression externe.

L'application d'une pression réduit le volume de l'échantillon, donc raccourcit les distances entre les atomes d'un composé, ce qui mène à un nouvel équilibre entre les différentes forces intra- et intermoléculaires. Au niveau spectroscopique, cela peut se traduire par une modification de l'intensité, de l'énergie, de la largeur ou de la forme de la bande d'émission, ou même par un changement complet des propriétés optiques. Plusieurs études ont été faites sur des complexes de métaux de transition (par exemple des complexes octaédriques d⁶ de fer(II), comme dans l'étude faite par Fisher et Drickamer¹⁸) où l'application de pression amenait une perturbation structurale suffisante pour changer le spin du complexe (*spin-crossover*).²¹⁻²³ Les groupes de Drickamer et de Ferraro ont étudié des complexes de cuivre(II),^{9,21-26} de nickel(II) et de cobalt(II)^{17,27} où la compression menait à une nouvelle géométrie de l'état fondamental. Dans certains cas, le composé passait d'une géométrie proche du plan carré parfait (D_{4h}) à une nouvelle géométrie s'approchant du tétraèdre (T_d), et les réarrangements des énergies relatives des orbitales d du métal et de la nature des orbitales HOMO et LUMO amenaient de nouvelles propriétés optiques. Ce changement spectral induit par la compression est désigné par le terme *piézo-chromisme*, car il peut amener un changement notable dans la couleur du matériau.

1.2 Observations spectroscopiques en fonction de la pression

Dans cette recherche, ce sont principalement les propriétés d'émission en fonction de la pression qui seront examinées car elles présentent des comportements particuliers et révélateurs. De manière générale, un spectre de luminescence est composé d'une bande dont la largeur dépend proportionnellement de l'ampleur des différences structurales entre l'état fondamental et l'état excité.^{3,9,12,28-30} Ainsi, un spectre montrant une bande large indique un grand déplacement du minimum du puits d'énergie potentielle de l'état émissif selon plusieurs modes vibrationnels métal-ligand. Cela signifie qu'à l'état excité, les liaisons chimiques montrent des différences en longueur, donc en force, et les angles peuvent être affectés lors de la

transition électronique. Ces changements en longueur ou en angle de liaisons lors de la transition sont parfois visibles sur le spectre par un relief appelé *progression vibronique*, où une série de petites bosses ou pics à intervalles réguliers sont visibles à la surface de la bande de luminescence (ou d'absorption, où le phénomène peut également être observé).^{12,28-31} L'intervalle énergétique entre ces pics correspond à un ou plusieurs modes vibrationnels qui sont stimulés lors de la transition électronique. Un exemple de spectre résolu sera montré au chapitre 3. Le modèle des puits d'énergie potentielle de la figure 1.3 permet de visualiser ces effets et d'établir des paramètres permettant tirer de l'information structurale à partir d'un spectre d'émission.

Dans ce modèle des puits d'énergie potentielle, l'application de pression cause un déplacement du puits de l'état fondamental le long des coordonnées normales Q correspondants aux modes vibrationnels d'élongation.¹² Lors de la transition électronique à pression ambiante, l'électron voyage entre les orbitales HOMO et LUMO qui représentent différentes régions dans l'espace. Par exemple, dans un cas de transition d'absorption d-d d'un complexe octaédrique, un électron se trouvant dans les niveaux t_{2g} (ne participant pas à la coordination ou formant des orbitales moléculaires π^* avec les ligands si une telle interaction est possible) est projeté dans un niveau σ^* amenant un affaiblissement et une élongation des liaisons métal-ligands. Cette différence est symbolisée par l'écart ΔQ entre les puits d'énergie potentielle à l'état fondamental et excité le long d'une coordonnée Q représentant un mode vibrationnel métal-ligand. Lors de l'application d'une pression externe, les distances intra- et intermoléculaires sont réduites et les forces des liaisons sont amplifiées, ce qui cause un mouvement des puits le long des coordonnées normales Q représentant les élongations métal-ligands.¹² La différence ΔQ entre les minima des puits d'énergie de l'état fondamental et de l'état excité sera modifiée, devenant plus petite dans le cas de la transition d-d énoncée en exemple. Cette différence ΔQ plus petite à haute pression signifie également une structure moins perturbée lors de la transition, ce qui est compatible avec un raccourcissement et un renforcement des liaisons. Un suivi des bandes Raman en fonction de la pression permet de connaître le

changement en énergie des modes vibrationnels de l'état fondamental avec la pression ainsi que d'observer, s'il y a lieu, des changements structuraux majeurs qui causeront un changement important dans le relief du spectre Raman.

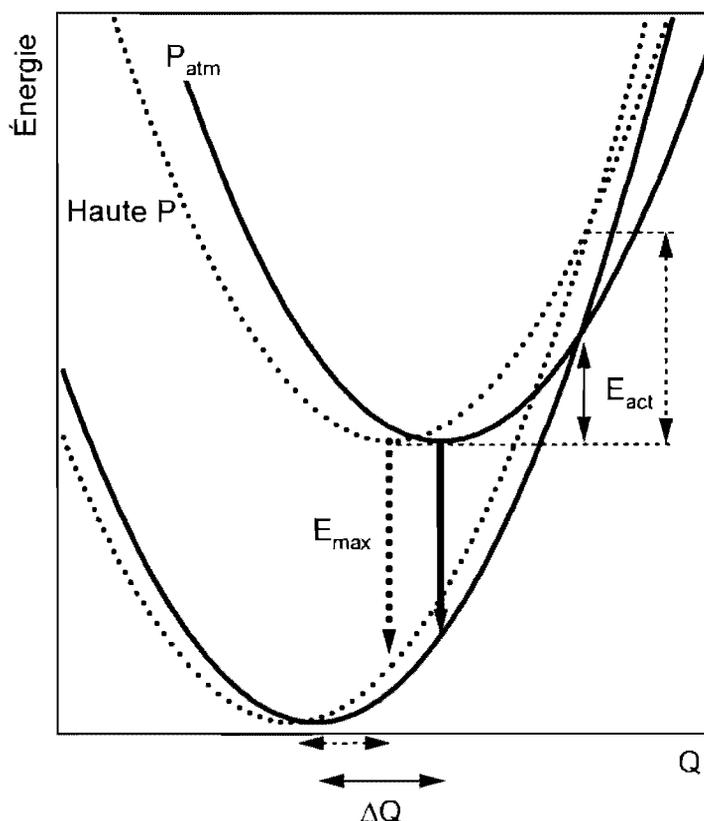


Figure 1.3 : Puits d'énergie potentielle des états électroniques fondamental (en bas) et excité (en haut) à pression atmosphérique (traits pleins) et à haute pression (traits pointillés) et paramètres utiles : Q est l'axe d'une coordonnée normale d'un mode vibrationnel donné, ΔQ l'écart selon l'axe Q entre les deux puits d'énergie potentielle des états fondamental et excité, E_{max} est l'énergie du maximum de la bande de luminescence ou d'absorption, E_{act} est la barrière d'activation pour la désactivation non-radiative.

La figure 1.3 montre schématiquement la différence entre l'énergie d'activation E_{act} à pression ambiante et à haute pression. Cette énergie E_{act} correspond à une barrière à surmonter, à partir du minimum de l'état excité, pour que la désexcitation non-radiative ait lieu.^{10,12} À haute pression, il est donc attendu que la

barrière E_{act} plus haute rend les processus non-radiatifs moins efficaces. Sous un autre angle, la compression amenant des distorsions pouvant abaisser la symétrie du système, il est attendu que les transitions interdites (comme les d-d) deviennent davantage permises. Ces deux approches prédisent une plus grande intensité de la luminescence à haute pression, ce qui a été reporté dans la littérature.^{12,30,31}

1.3 Études spectroscopiques des complexes de palladium(II) et de platine(II)

Les complexes étudiés ici possèdent des structures simples de symétrie plane carrée. Parmi les systèmes montrant des comportements particuliers lors de l'application d'une pression, des complexes de symétrie D_{4h} (plane carrée) de palladium(II) et de platine(II) avec divers ligands ont fait l'objet de différentes études^{12,28,30-46} montrant une panoplie d'effets spectroscopiques. La présente recherche révèle de nouveaux comportements sous l'application de pression pour des complexes de ce type.

La spectroscopie des complexes de palladium(II) et de platine(II) a déjà été étudiée par plusieurs groupes de recherche, notamment en observant les variations des propriétés optiques apportées soit par des changements de ligands ou par la modification de ceux-ci en faisant varier leurs groupes substituants; soit en modifiant l'environnement des chromophores (solvant, contre-ion, complexes voisins).^{33,47-71} Ces explorations permettent d'observer l'influence de petits changements de géométrie sur la structure électronique, les puits d'énergie potentielle ainsi que l'équilibre entre les processus radiatifs et non-radiatifs lors de la désexcitation. L'application de pression change de manière graduelle la force du champ des ligands ainsi que les paramètres structuraux des composés, permettant une modélisation plus continue et ajustable de ces effets qu'un changement de ligands.

1.3.1 : Études spectroscopiques des complexes plans carrés [M(SCN)₄]²⁻ (M=Pd(II), Pt(II))

Les travaux de John Grey^{12,31,32} sont l'inspiration principale de la présente recherche, puisqu'ils traitent de complexes plans carrés simples [M(SCN)₄]²⁻ (M=Pd(II), Pt(II)). Les effets spectroscopiques d'une application de pression à ces complexes sont bien documentés et contiennent beaucoup d'information sur la structure électronique et les modes vibrationnels permettant de retracer les paramètres des puits de potentiel (voir figure 1.3). Tout d'abord, l'intensité de l'émission provenant de la transition d-d de ces complexes montre une vertigineuse augmentation en intensité lors de l'application de pression, soit jusqu'à 3 ordres de grandeur plus intense pour la luminescence du (*n*-Bu₄N)₂Pd(SCN)₄.^{30,31} La bande de luminescence montre des déplacements non négligeables de +29 et +24 cm⁻¹/kbar pour les complexes analogues de palladium(II) et platine(II), respectivement.^{30,31} Le chapitre 3 du présent mémoire traite de nouveaux exemples de complexes de palladium(II) et de platine(II) montrant un comportement similaire. Ces phénomènes de décalage vers le bleu et d'augmentation en intensité peuvent être expliqués par l'augmentation de l'énergie E_{act} et de l'énergie de l'état excité dans le modèle des puits d'énergie potentielle de la figure 1.3.

1.3.2 : Études spectroscopiques de composés de palladium(II) et de platine(II) comportant des interactions métal-métal

Bien qu'aucun composé de cette étude ne présente d'interaction métal-métal, il est nécessaire de considérer ce type d'effet parmi la panoplie des effets intermoléculaires induits par la pression pouvant être observée. En effet, certains composés de palladium(II) et de platine(II) montrent des variations induites par la pression encore plus importantes, allant même jusqu'à changer graduellement de couleur en fonction de la pression, ce qui leur confère des applications en tant qu'indicateurs de pression.^{33-35,37-41,43-45,54,72} Les composés montrant un tel

piézochromisme sont formés de complexes où l'empilement cristallin est dit *en colonne*, ce qui signifie que les complexes plans carrés sont empilés les uns sur les autres le long de l'axe z , formant ainsi une suite de colonnes parallèles dans le cristal. Dans ce type de composés, l'empilement est suffisamment serré pour que se crée une interaction en z entre les centres métalliques, étant donné le recouvrement des orbitales d_{z^2} des métaux. La transition observée en émission correspond à une transition entre une orbitale moléculaire HOMO de nature $5d_{z^2}$ du platine(II) (symétrie a_{1g}) et une LUMO constituée des orbitales $6p_z$ du platine(II) (symétrie a_{2u}).^{33-35,37,38,40,44,45,73,74} En appliquant une pression, la HOMO augmente en énergie étant donnée la répulsion entre les orbitales d_{z^2} voisines, alors que la LUMO diminue en énergie puisqu'elle est stabilisée par le recouvrement orbitalaire accru entre les orbitales $6p_z$ voisines. Cette réduction de l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO engendre un grand décalage vers le rouge de la bande d'émission ou d'absorption correspondante.^{33-35,37-41,43-45,54,72}

De tels résultats ont été obtenus pour des complexes $M_x[Pt(CN)_4] \cdot n H_2O$ par l'équipe de Gliemann,^{32,33,35,43,45,54,55} montrant de forts décalages vers le rouge de -115 à $-320 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ de la bande d'émission, selon les contre-ions M^{x+} localisés entre les complexes de $[Pt(CN)_4]^{2-}$ mais non vis-à-vis les ions de platine(II). Cette émission correspond à la transition impliquant la HOMO $5d_{z^2}$ du platine(II) et la LUMO, qui est un mélange de l'orbitale $6p_z$ du Pt(II) et des orbitales π^* des ligands CN^- . La distance entre les ions de platine(II) est déduite en comparant l'énergie de la bande d'émission d'un complexe donné sous pression avec la gamme des énergies obtenues aux conditions ambiantes en faisant varier le contre-ion, avec des complexes de $[Pt(CN)_4]^{2-}$ de structure connue. Pour le $Na_2[Pt(CN)_4] \cdot 3 H_2O$, l'énergie de la bande d'émission décroît avec la pression jusqu'à coïncider vers 38 kbar avec celle du $Ca[Pt(CN)_4] \cdot 5 H_2O$ à pression ambiante. La distance Pt-Pt est de 3.67 Å à pression atmosphérique pour le composé aux contre-ions de Na^+ , et on considère qu'à 38 kbar elle doit correspondre à la distance Pt-Pt dans le composé au contre-ion Ca^{2+} , soit 3.38 Å.

Des observations similaires ont été faites par différents groupes de recherche pour les complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II) comportant des ligands chélatants comme la diméthylglyoxime (dmg), la diphénylgyoxime (dpg) et la 1,2-cyclohexanedione dioxime (niox). Ces complexes possèdent également un empilement en colonne et ont montré des décalages spectraux importants avec l'application d'une pression.^{34,37-41,44} En effet, Shirotani et son équipe ont obtenu des grands décalages vers le rouge de la bande d'absorption correspondant à la transition $5d_{z^2}-6p_z$ pour le platine(II), ou $4d_{z^2}-5p_z$ pour le palladium(II) avec la pression. Les valeurs de ces décalages sont de -230 et -130 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ et $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ respectivement,^{40,44} de -300 à -199 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour $\text{Pt}(\text{dpg})_2$ et $\text{Pd}(\text{dpg})_2$,^{39,40} et de -117 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour $\text{Pd}(\text{niox})_2$.⁴⁰ Dans le cas du $\text{Pt}(\text{dmg})_2$, la détermination de la structure à des pressions allant jusqu'à 65 kbar a montré de manière claire le rétrécissement des paramètres de la maille cristallographique et le rapprochement des noyaux métalliques qui en découle. La distance entre deux ions de platine(II) de complexes voisins passe de 3.29 à 2.9 Å entre la pression atmosphérique et 50 kbar.⁴⁴ Les mesures de résistivité du matériau révèlent également qu'il est possible d'engendrer de la conductivité de ce matériau semi-conducteur par l'application d'une pression. Cela peut être expliqué par la disparition de l'écart énergétique entre la bande de valence (occupée) formée des orbitales $5d_{z^2}$ et la bande de conduction (vide) composée des $6p_z$ des métaux voisins lorsque la pression rapproche suffisamment les métaux.⁴⁴

1.3.3 : Études sous pression de composés où la transition de luminescence est de nature MLCT

La spectroscopie de complexes de palladium(II) et de platine(II) comportant des ligands de type diimine (comme la bipyridine) a été étudiée par plusieurs équipes de recherche en faisant varier les substituants ou les autres ligands présents.^{47-50,53,56,58-71,75} Les états électroniques changent avec la nature des ligands utilisés, et les spectres d'émission peuvent être attribués à des transitions électroniques de type d-d,

des transferts de charge métal-ligand ou des transitions intra-ligands selon le complexe synthétisé. Il sera davantage question de systèmes cristallins à l'état solide (plutôt qu'en solution ou en solution gelée) puisque les études spectroscopiques faites dans cette phase suscitent un plus grand intérêt lorsque le but est de comprendre la relation entre structure, forces intra- et intermoléculaires et propriétés optiques.

Afin de démontrer que des interactions intermoléculaires peuvent influencer la structure électronique d'un système, il est approprié d'examiner le cas d'un complexe $[\text{Pt}(\text{dincq})\text{Cl}_2]$ (dincq = 6,7-dicyanodipyridoquinoline)⁷⁰ qui présente un empilement en zigzag, ce qui signifie que les ions de platine(II) ne sont pas empilés le long d'un axe, mais se retrouvent décalés entre deux couches de ligands cycliques. Dans ce système, les systèmes π des ligands interagissent par leur empilement. De plus, l'orbitale d_{z^2} du métal interagit avec celles des autres métaux voisins, et également avec une partie du ligand dincq de ses voisins immédiats. Ces interactions π - π , d_{z^2} - d_{z^2} et d_{z^2} - π occasionnent une durée de vie de luminescence plus courte, puisque la proximité des cycles aromatiques permet facilement une désexcitation non-radiative par des vibrations à travers tout le système de ligands. La luminescence de ce système, appelé excimère, est décalée vers le rouge de 1200 cm^{-1} par rapport à celle du monomère correspondant. Elle est attribuée à un transfert de charge MLCT provenant de la transition $d_{z^2} \leftarrow \pi^*$ (ligands cycliques). Le polymorphisme parfois présent pour ce type de complexes cause un changement dans l'émission. Dans l'autre polymorphe, de structure inconnue, une deuxième bande d'émission apparaît, attribuée à une transition intraligand de type $\pi\pi^*$. Cette particularité doit provenir d'interactions π - π plus fortes et d'interactions Pt-Pt plus faibles dans le deuxième polymorphe, causant une baisse en énergie de la transition $\pi\pi^*$, qui devient ainsi compétitive avec la MLCT. Ici, les transitions d-d n'entrent pas en jeu car les orbitales des ligands sont beaucoup plus basses en énergie que la $d_{x^2-y^2}$ qui est σ^* et donc très déstabilisée.

Au niveau de la spectroscopie électronique sous pression, des travaux effectués sur le complexe $[\text{Pt}(2,2'\text{-bipyridine})\text{Cl}_2]$ par le groupe de Güdel ont révélé

un piézochromisme important faisant passer de manière réversible le composé rouge à une forme jaune à haute pression.³⁶ La bande de luminescence imputable à la transition de transfert de charge $d_{z^2} \leftarrow \pi^*(bpy)$ montre un décalage vers le rouge de $-158 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ entre la pression atmosphérique et 17.5 kbar. Cette transformation est due à une transition de phase, où les complexes plans carrés se réorganisent pour former un nouveau réseau cristallin. Dans la forme rouge, caractéristique de la pression ambiante, les complexes plans carrés de platine(II) sont empilés en colonne à 3.45 Å de distance l'un de l'autre d'une manière analogue aux complexes de $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ et de $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ discutés précédemment. L'application de pression cause un rapprochement des ions de platine(II), jusqu'à une distance de 3.25 Å. Si l'effet de pression est similaire, cet exemple diffère des cas des autres composés à structure en colonne par la nature MLCT de la transition. Il est important de mentionner ici que le complexe en solution, par l'absence de cet empilement, ne possède pas les mêmes états électroniques et l'émission provient plutôt d'une transition d-d.^{58,64} En phase solide, la LUMO est distribuée sur les ligands bipyridines car elle est suffisamment stabilisée pour se retrouver en dessous de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dans l'ordre énergétique. La LUMO est de forte composition métallique dans les composés $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ et de $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ vus plus haut. Ainsi, la valeur plus faible du décalage vers le rouge des complexes avec des ligands bipyridines comparativement à certains composés de $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ est expliquée par la sensibilité moindre de la LUMO de type π^* à être stabilisée par la pression.

1.3.4: Changements dans la sphère de coordination du métal induits par la pression

Une étude récente⁴⁶ faite par Heines et al. sur les composés de palladium(II) $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4] \cdot \text{I}_2$ (où X = I, Br, Cl) ayant initialement un nombre de coordination de quatre en géométrie plane carrée voient leur centre métallique s'oxyder en palladium(IV) sous l'influence d'une pression. De plus, ils prennent une géométrie plus proche de l'octaèdre en incorporant deux atomes d'iode dans leur sphère de

coordination, formant les composés $\text{Cs}_2[\text{PdX}_4\text{I}_2]$ (où $\text{X} = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$). Les ligands supplémentaires sont initialement sous forme I_2 , et la liaison entre les deux atomes d'iodes se brise lors de la coordination au palladium(II). Cette transition de phase commence à se produire vers 19 kbar pour $\text{X}=\text{I}^-$, vers 78 kbar pour $\text{X} = \text{Br}^-$ et au-delà de 170 kbar pour $\text{X} = \text{Cl}^-$. Les transformations sont suivies par diffraction des rayons X et spectroscopie vibrationnelle Raman polarisée, et elles sont modélisées à l'aide de calculs DFT. Pour le $\text{Cs}_2[\text{PdI}_4] \cdot \text{I}_2$, les distances entre les ions de palladium(II) et les atomes d'iode non-coordonnés au métal à pression ambiante passent de 3.25 Å à 2.9 Å au-delà de 25 kbar, alors que les distances palladium(II)-iode du plan carré initiales sont moins compressibles et passent de 2.6 Å à 2.55 Å. Les deux autres composés d'halogénures montrent des variations similaires de leurs distances lors de la transition de phase. Les spectres Raman du $\text{Cs}_2[\text{PdBr}_4] \cdot \text{I}_2$ montrent que le mode de vibration associé à l'élongation totalement symétrique des I_2 se déplace vers les plus basses énergies et s'élargit, ce qui est la conséquence de l'interaction affaiblie entre les deux atomes d'iode. Les fréquences vibrationnelles associées aux élongations et aux cisaillements du plan carré $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ se déplacent quant à eux vers les plus hautes énergies, ce qui est l'effet combiné de deux facteurs : l'oxydation du métal de palladium(II) en palladium(IV) qui augmente l'énergie des vibrations, et l'augmentation du nombre de coordination du métal de quatre à six (de plan carré à octaèdre) qui a l'effet inverse sur les bandes Raman. Ici, l'effet de la réaction d'oxydo-réduction a plus d'importance en spectroscopie Raman que le changement du nombre de coordination. Il y a également des dédoublements dans les bandes de vibration métal-ligands, causés par la symétrie plus basse de l'octaèdre par rapport au plan carré.

1.3.5 : Survol et objectifs de la recherche effectuée

Il sera question dans cette recherche d'étudier trois différents systèmes dans différentes conditions de température et de pression, tous composés de complexes plans carrés de platine(II) ou de palladium(II) comportant des ligands coordonnés au

métal par des atomes de soufre. Les spectres de luminescence obtenus à basse température montrant de la résolution permettent d'identifier les modes vibrationnels stimulés par la transition, selon le modèle des puits d'énergie potentielle. La spectroscopie d'absorption, les mesures des durées de vie de luminescence et la comparaison avec des résultats de la littérature permettent d'attribuer les transitions observées. La spectroscopie en fonction de la température révèle un déplacement de la bande d'émission allant dans des directions opposées selon la nature du métal central (palladium(II) ou platine(II)). La spectroscopie de luminescence et vibrationnelle en fonction de la pression des trois types de composés révèle des comportements nouveaux et inattendus qui seront expliqués par l'influence des effets intra- ou intermoléculaires.

Cette recherche traite premièrement, dans le chapitre 3, des complexes comportant des ligands chélatants dithiocarbamates S_2CNR_2 liés au palladium(II) ou au platine(II) par le soufre (voir figure 1.4). Ces composés montrent une grande variation dans l'intensité et l'énergie de leur luminescence (montrant un décalage vers le bleu d'environ $+10 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) lorsque soumis à une pression, à l'instar des complexes de thiocyanate (SCN^-), un ligand de nature analogue, dont l'étude extensive a été effectuée.^{12,30-32} Il est attendu que le remplacement des ligands monodentates par des ligands chélatants réduise et modifie les déformations structurales induites par la pression appliquée. Outre cet effet, la géométrie particulière des complexes didentates amène des propriétés électroniques différentes de celles des thiocyanates, et les changements apportés par la pression ou la variation de température sont plus complexes à interpréter. La spectroscopie des différents composés synthétisés permet de comparer l'influence de ces variables sur leur structure électronique.

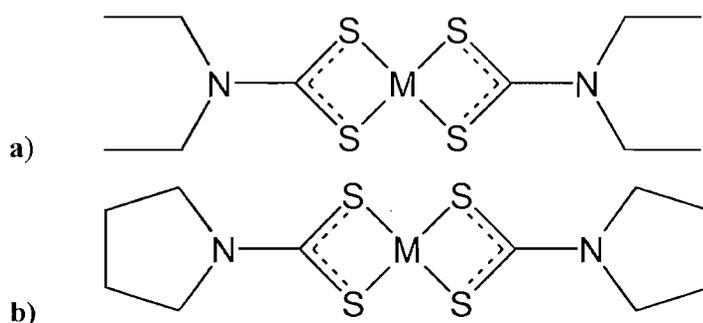


Figure 1.4 : Structure schématiques des complexes discutés au chapitre 3 : **a)** complexes de diéthylthiocarbamate (EDTC) et **b)** de pyrrolidine-N-dithiocarbamate (PDTC); M=Pd(II), Pt(II).

Les deux autres types de complexes étudiés montrent l'influence d'une interaction en direction perpendiculaire au plan du complexe (appelée axe z) amplifiée par l'application de pression sur le plan carré central. Le chapitre 4 présente le cas du complexe trimétallique $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{-Mn}(\text{NCS})(\text{bpy})_2]_2\}$ (voir figure 1.5), où il se produit une interaction induite par la pression entre un plan carré $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et des liaisons C-H avec les cycles aromatiques des ligands bipyridines (bpy) des complexes voisins. Il s'ensuit un grand décalage vers le rouge de $-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour la bande de luminescence d-d, valeur s'approchant de celles obtenues pour les structures en colonnes de $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. L'étude spectroscopique de ce composé a fait l'objet d'une communication dans *Inorganic Chemistry*.⁷²

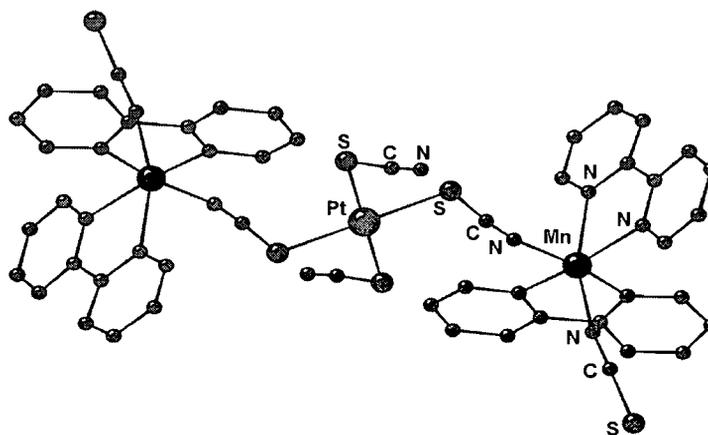


Figure 1.5 : Représentation du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$, discuté au chapitre 4.

Au chapitre 5 se trouvent les résultats obtenus avec les derniers composés étudiés, qui possèdent quant à eux une structure de type pyramide à base carrée très allongée aux conditions ambiantes, où un atome de soufre se situe au-dessus du plan carré formé d'un ion de platine(II) ou de palladium(II), d'un ligand bipyridine et de deux atomes de soufre appartenant au ligand cyclique 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn) (voir figure 1.6). Les complexes $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (ligand thioéther avec seulement deux atomes de soufre).⁷⁶

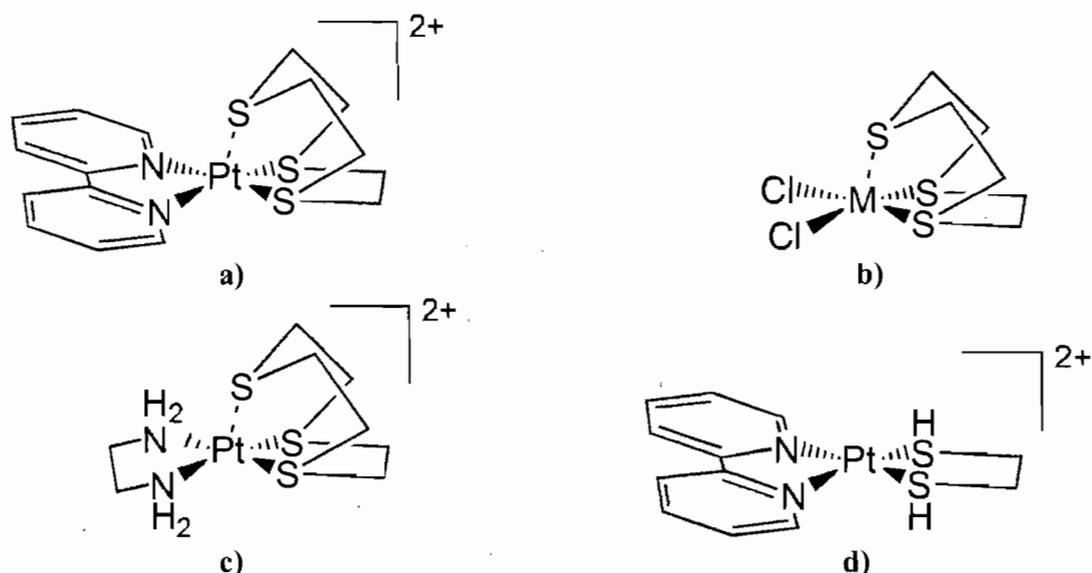


Figure 1.6 : Représentation des complexes étudiés au chapitre 5 : a) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})]^{2+}$, b) $[\text{M}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}(\text{II})$), c) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})]^{2+}$, d) $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})]^{2+}$.

Les complexes de platine(II) du ligand ttcn de cette famille montrent des déplacements de l'émission vers le rouge d'environ $-20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, alors que le $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ et le complexe de palladium(II) montrent un décalage vers le bleu d'environ $+5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Ce chapitre révèle également que le $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, dont la luminescence provient d'une transition de transfert de charge MLCT,⁷⁶ est le seul de ces composés qui présente une pré-résonance induite par la compression dans une des bandes Raman attribuée à un mode de vibration métal-ligand. Cette dernière partie termine cette étude de comportements sous

pression très variés de complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II) avec des ligands de soufre qui montrent une panoplie d'effets spectroscopiques différents pouvant être interprétés en terme des forces intra- et intermoléculaires présentes dans un matériau.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1 Instrumentation pour les mesures spectroscopiques

Les spectres de luminescence des échantillons solides ont été enregistrés en utilisant le système de microscopie Raman 3000 de Renishaw. Cet appareil est équipé d'un détecteur de type CCD (*Charge Coupled Device*) qui permet l'acquisition spectrale dans le domaine du visible. Les raies d'excitation du laser à argon utilisées pour les complexes étudiés sont de 488 ou 514.5 nm, et il s'agissait de faire converger la raie sur l'échantillon cristallin à l'aide du microscope, puis de recueillir la luminescence émise. Les spectres Raman des échantillons cristallins ont été mesurés à l'aide de ce même système Renishaw en utilisant la raie à 785 nm d'un laser à diode comme source d'excitation. Les spectromètres et les procédures de correction du signal ont été décrits auparavant.^{30,77}

La spectroscopie dépendante de la température est effectuée à l'aide de différents cryostats à azote et hélium liquide, ces derniers permettant d'atteindre une température minimale d'environ 77 K (azote) et 5 K (hélium).

Les spectres d'absorption des complexes en solution et sous forme cristalline ont été pris avec un spectrophotomètre à double faisceau UV-Visible Cary 5E de Varian.

Les durées de vie de la luminescence des cristaux ont été mesurées en utilisant la raie à 532 nm d'un laser pulsé Nd:YAG. La lumière émise par l'échantillon est dispersée par un monochromateur 0.5 m (Spex 500M, réseau de 600 lignes/mm) puis détectée par un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R928) et un oscilloscope.

Les spectres Raman et de luminescence à pression variable sont enregistrés en couplant le microscope Renishaw 3000 décrit ci-haut à une cellule à presses en diamant (DAC) de High-Pressure Diamond Optics. Une pression hydrostatique uniforme est assurée par la présence de Nujol dans la cavité de la cellule, dans lequel baigne l'échantillon microcristallin. La description de la cellule peut être retrouvée dans la littérature.^{9,10} L'étalonnage de la pression est possible grâce à l'ajout de rubis dans la cavité, car son émission caractéristique voit sa longueur d'onde varier avec la pression selon une relation connue. En effet, la ligne R d'émission du rubis suit la relation suivante¹⁰ en fonction de la pression P (en kbar) :

$$P = [(\lambda_{\text{rubis}}/\lambda_{\text{rubisPatm}})^5 - 1] * 3808$$

où la longueur d'onde de la bande du rubis λ_{rubis} est exprimée en nanomètres et où $\lambda_{\text{rubisPatm}}$ représente la position du pic du rubis à pression atmosphérique et est de 694.2 nm. Cette relation est valide avec $\pm 10\%$ d'erreur pour des pressions allant jusqu'à environ 160 kbar,¹⁰ mais la presse à diamant utilisée ne permet pas d'aller à de telles pressions. Les mesures prises lors de cette recherche ne vont pas au-delà de 50 kbar.

Les calculs *ab initio* sont effectués sur le logiciel Gaussian 2001 de la compagnie Gaussian en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ.⁷⁸

2.2 Synthèse des composés

Les composés didentates de palladium(II) et de platine(II) étudiés au chapitre 3, soient les $M(\text{EDTC})_2$ et $M(\text{PDTC})_2$ (où EDTC = diéthylthiocarbamate et PDTC = pyrrolidine-N-dithiocarbamate), ont été synthétisés à partir d'une solution du sel PtCl_2 ou PdCl_2 hydraté (provenant de Sigma-Aldrich, comme tous les réactifs de départ et les solvants de cette recherche) dans un minimum de diméthylsulfoxyde (DMSO) à laquelle a été ajoutée en quantité stoechiométrique une solution éthanolique des sels alcalins $\text{Na}(\text{EDTC})_2$ et $\text{NH}_4(\text{PDTC})_2$ (Sigma-Aldrich). La poudre obtenue immédiatement, de couleur jaune clair pour les composés de platine et orange pour ceux de palladium, a été filtrée et lavée à l'éther. Des monocristaux ont ensuite été obtenus suite à l'évaporation lente d'une solution du complexe dans l'acétone ou le dichlorométhane (pour $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ seulement). Les lavages des cristaux ont été faits à l'éther diéthylique. Le rendement des synthèses n'a pas été mesuré avec précision, mais une quantité suffisante aux analyses spectroscopiques était obtenue dans tous les cas. L'analyse élémentaire, effectuée par le Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal, donne les pourcentages (théorique/trouvé) suivants pour $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$: C 29.81/29.97%, H 5.00/5.03%, N 6.95/6.86%, et S 31.77/28.51%; pour $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$: C 30.11/30.03%, H 4.04/3.92%, N 5.14/6.77%, et S 32.15/29.72%; pour $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$: C 24.43/24.55%, H 4.10/4.07%, N 5.70/5.63%, et S 26.09/25.89%; et pour $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$: C 24.63/23.57%, H 3.31/3.09%, N 5.75/5.21%, et S 26.31/24.22%. L'écart entre les valeurs calculées et obtenues provient du fait que la méthode est moins fiable pour les composés comportant plus de 25% de soufre, ce qui est le cas des complexes de dithiocarbamates vus ici.

La structure cristallographique du composé $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$, absente de la littérature, a pu être déterminée par diffraction des rayons X, tel que détaillée aux tableaux 2.1 et 2.2. Les détails de l'appareil utilisé se trouvent au tableau 2.1. La structure obtenue indique que les réactifs de départ de la synthèse ne sont plus

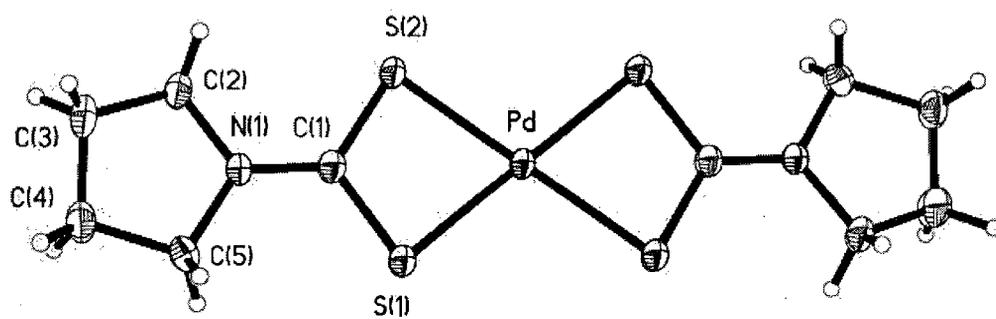
présents dans le produit final, ce que l'analyse élémentaire ne montrait pas avec certitude, ce qui prouve la pureté satisfaisante du cristal. Une détermination de la maille a été effectuée pour le composé $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$, montrant une structure en feuillets similaire à celle de son analogue de platine(II), ainsi que pour le $\text{Pt}(\text{ETDC})_2$, qui montrait une structure orthogonale tel que prévu par la littérature.⁸⁶⁻⁸⁸ Les détails ne sont pas montrés ici car la résolution de la structure n'a pas été terminée. La pureté des composés peut également être démontrée par les résultats spectroscopiques Raman en fonction de la température présentés dans chacun des chapitres pour tous les composés étudiés dans cette recherche. Le fait que les spectres restent inchangés avec la variation de température et qu'il n'y a pas d'apparition ou de disparition de bandes ou de changements brusques en intensité montre que les composés sont suffisamment purs pour les études effectuées.

Le composé trimétallique $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{-Mn}(\text{NCS})(\text{bpy})_2]_2\}$ a été synthétisé au laboratoire de Dominique Luneau (Université de Lyon I). Les détails de la synthèse et les paramètres de la maille cristallographique ont fait l'objet d'une communication publiée.⁷²

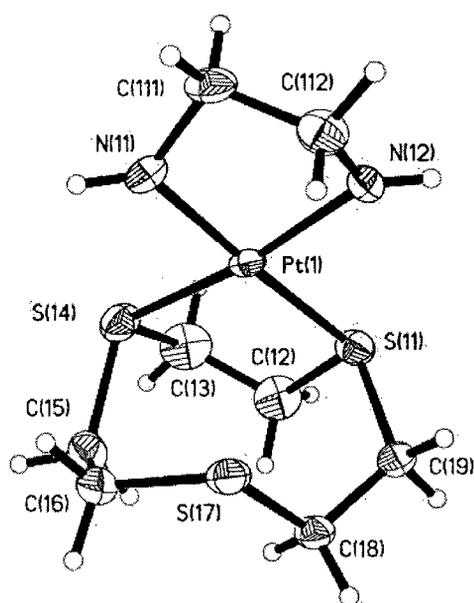
Pour la dernière partie de cette étude, la synthèse du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ et du $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ ont été effectuées par le laboratoire de William B. Connick (University of Cincinnati) selon les méthodes de la littérature.^{76,79,80} Les paramètres cristallographiques détaillés pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ peuvent être consultés.^{74,77,78} Les méthodes pour la synthèse et la cristallisation des composés $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ proviennent également de la littérature.⁸¹⁻⁸³ L'analyse élémentaire du $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ est concluante, avec les pourcentages (théorique/trouvé) suivants : C 20.1/20.08%, H 3.4/3.22% et S 26.9/26.10%.

Le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)$, quant à lui, a été obtenu à partir du mélange de deux solutions de $\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2$ (dont la synthèse provient de la littérature)⁸⁴ et de 1,4,7-triathiacyclononane dans un mélange 1:1:1 d'eau distillée, de méthanol et d'acétonitrile. Le mélange réactionnel a été chauffé à reflux dans une atmosphère

d'azote pour 3.5 heures. Après l'ajout d'un excès de NH_4PF_6 et la concentration du mélange par 2/3, le mélange a été placé au réfrigérateur pour la nuit, donnant lieu à une première précipitation de NH_4PF_6 . Après filtration de ce précipité, des cristaux orange du produit attendu sont obtenus suite à une évaporation lente du filtrat. Les cristaux ont ensuite été lavés à l'éthanol froid et à l'éther diéthylique. Le rendement était plutôt faible (61%), indiquant qu'une optimisation de la méthode de synthèse pourrait être appropriée, mais les études spectroscopiques nécessaires à cette étude ne requerraient qu'une petite quantité de produit. Le spectre RMN ^1H du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)$ en solution de CD_3CN se trouve à l'annexe A et présente une structure complexe de forme similaire et dans la même région de décalage (3.2-2.8 ppm) que les spectres de la littérature pour $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)^{76}$ (3.30-3.05 ppm) et $[\text{Pd}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)^{79}$ (3.71-3.62). Le spectre RMN ^1H du $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ne montre qu'un seul pic étant donné la rotation du ligand à trois atomes de soufre ttcn (cette fluxionnalité sera discutée davantage au chapitre 5), mais il se trouve à une valeur de décalage de 3.3 ppm,⁸¹ soit très proche du multiplet du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)$. Ces études RMN démontrent de la coordination du ligand ttcn au métal. L'analyse élémentaire est satisfaisante, avec les pourcentages (théorique/trouvé) suivants : C 13.28/13.99%, H 2.51/2.20%, N 3.87/3.78%, et S 13.30/13.73%. La structure cristallographique (voir tableaux 2.1 et 2.3) montre davantage la pureté du produit obtenu.



a)



b)

Figure 2.1 : Représentation des structures des complexes de a) Pd(PDTC)₂ et b) [Pt(ttcn)(en)](PF₆) obtenues par cristallographie par diffraction des rayons X.

Composé	Pd(PDTC) ₂	[Pt(ttcn)(en)](PF ₆)
Formule	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Pd S ₄	C ₈ H ₁₈ N ₂ Pt S ₃ , 2(PF ₆)
Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	398.89	723.45
Apparence du cristal	Aiguilles jaunes	Morceaux oranges
Dimension du cristal (mm)	0.20 x 0.08 x 0.08	0.20 x 0.15 x 0.09
Symétrie	Triclinique	Orthorhombique
Groupe spatial	P-1	Pbca
<i>a</i> (Å)	6.3196(5)	16.9954(5)
<i>b</i> (Å)	7.6239(7)	12.3930(4)
<i>c</i> (Å)	7.7668(6)	39.3660(10)
α (deg)	74.639(4)	90.00
β (deg)	81.068(4)	90.00
γ (deg)	87.523(4)	90.00
Volume (Å ³)	356.46(5)	8291.4(4)
Z	1	16
<i>D</i> (calc.) (g cm ⁻³)	1.858	2.318
Diffractomètre	Brucker Microstar	Brucker Smart 2000
Température (K)	220(2)	293(2)
λ	1.54178	1.54178
μ, mm ⁻¹	15.804	17.970
Type de balayage	ω scan	ω scan
F(000)	200	5504
Θ _{max} , deg	41.61	71.99
<i>h, k, l</i>	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -48 ≤ <i>l</i> ≤ 48
Réflexions utilisées (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	1111	8145
Absorption	<i>Multi-scan</i>	<i>Multi-scan</i>
Correction	SADABS	SADABS
<i>T</i> (min, max)	0.1500, 0.3300	0.1900, 0.5800
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ² , tous)	0.0380, 0.0999	0.0468, 0.1196
GOF (<i>goodness of fit</i>)	1.054	0.994

Tableau 2.1 : Données cristallographiques obtenues pour les composés Pd(PDTC)₂ et [Pt(ttcn)(en)](PF₆).

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (deg)
Pd-S1	2.3234(11)	S1-Pd-S1	180
Pd-S2	2.3337(10)	S1-Pd-S2	104.34(4)
S1-C1	1.716(4)	S1-Pd-S2	75.66(4)
S2-C1	1.720(5)	S2-Pd-S2	179.999(1)
N1-C1	1.323(6)	C1-S1-Pd	86.14(17)
N1-C2	1.468(6)	C1-S2-Pd	85.72(16)
N1-C5	1.473(6)	C1-N1-C2	124.0(4)
C2-C3	1.472(7)	C1-N1-C5	123.8(4)
C3-C4	1.487(8)	C2-N1-C5	112.1(4)
C4-C5	1.512(6)	N1-C1-S1	123.0(4)
		N1-C1-S2	124.5(3)
		S1-C1-S2	112.5(3)
		N1-C2-C3	103.9(4)
		C2-C3-C4	108.0(4)
		C3-C4-C5	106.6(4)
		N1-C5-C4	104.0(4)

Tableau 2.2 : Paramètres structuraux obtenus pour le composé Pd(PDTC)₂.

Atomes	Distances (Å)		Atomes	Angles (deg)	
	Complexe 1	Complexe 2		Complexe 1	Complexe 2
Pt1-N12	2.058(6)	2.074(5)	N12-Pt1-N11	82.1(2)	82.6(2)
Pt1-N11	2.082(6)	2.085(5)	N12-Pt1-S14	172.30(18)	174.35(17)
Pt1-S14	2.2586(19)	2.2553(17)	N11-Pt1-S14	94.03(19)	92.83(17)
Pt1-S11	2.2657(18)	2.2645(15)	N12-Pt1-S11	94.12(18)	94.12(15)
S11-C19	1.809(7)	1.807(8)	N11-Pt1-S11	176.19(18)	175.17(16)
S11-C12	1.831(9)	1.816(8)	S14-Pt1-S11	89.78(7)	90.25(6)
C12-C13	1.511(14)	1.490(11)	C19-S11-C12	103.0(4)	107.8(4)
C13-S14	1.832(10)	1.845(7)	C19-S11-Pt1	104.1(2)	106.4(2)
S14-C15	1.839(9)	1.810(8)	C12-S11-Pt1	104.9(3)	102.5(3)
C15-C16	1.486(13)	1.496(12)	C13-C12-S11	112.9(7)	115.4(5)
C16-S17	1.802(8)	1.818(9)	C12-C13-S14	111.8(7)	110.4(5)
S17-C18	1.808(7)	1.836(9)	C13-S14-C15	100.5(5)	102.8(4)
C18-C19	1.509(9)	1.507(13)	C13-S14-Pt1	101.7(3)	105.6(2)
N11-C111	1.491(9)	1.478(8)	C15-S14-Pt1	108.6(3)	105.0(2)
N12-C112	1.484(10)	1.498(8)	C16-C15-S14	116.9(6)	117.9(6)
C111-C112	1.489(11)	1.503(10)	C15-C16-S17	119.7(6)	118.7(6)
			C16-S17-C18	105.0(4)	102.2(4)
			C19-C18-S17	115.6(5)	115.4(6)
			C18-C19-S11	118.6(5)	120.8(5)
			C111-N11-Pt1	109.7(4)	108.9(4)
			C112-N12-Pt1	109.4(5)	107.5(4)
			N11-C111-C112	107.9(6)	106.7(5)
			N12-C112-C111	108.4(6)	108.3(5)

Tableau 2.3 : Paramètres structuraux obtenus pour le composé [Pt(tcn)(en)](PF₆), dont la maille comporte deux complexes. Les paramètres des ions (PF₆)²⁻ ne sont pas indiqués.

Chapitre 3: Spectroscopie des complexes de palladium(II) et de platine(II) avec des ligands chélatants dithiocarbamates

3.1 Introduction et présentation des complexes

Les complexes étudiés dans ce chapitre ont une conformation plane carrée et comportent un ion métallique de palladium(II) ou de platine(II) de configuration électronique d^8 . Les ligands didentates utilisés sont des dithiocarbamates de charge -1 liés au métal par deux atomes de soufre. Les deux ligands employés sont de nature semblable, ne différant que par les groupements alkyles liés à l'azote, éloignés du plan carré MS_4 central. Dans le cas du diéthylthiocarbamate (EDTC), les deux segments éthyles se placent de manière perpendiculaire relativement au plan formé par les quatre atomes de soufre : un segment se positionne vers le haut alors que l'autre se place vers le bas.⁸⁶⁻⁸⁸

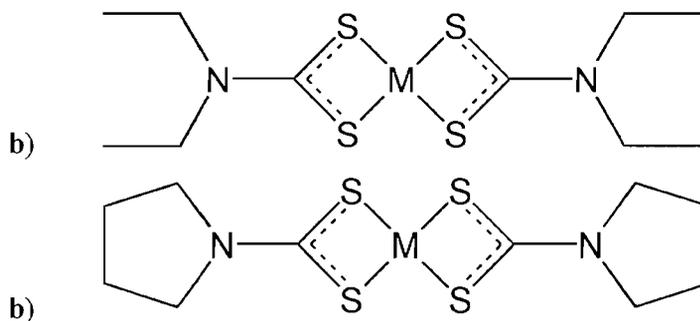


Figure 3.1 : Structure schématiques des complexes a) de diéthylthiocarbamate (EDTC) et b) de pyrrolidine-N-dithiocarbamate (PDTC); M=Pd(II), Pt(II).

La structure cristalline des complexes de diéthylthiocarbamate (EDTC) indique que les molécules sont placées de manière orthogonale⁸⁶⁻⁸⁹ alors que les complexes de pyrrolidine-N-dithiocarbamate (PDTC) montrent une structure en feuillets (voir figure 3.2) où les complexes sont empilés mais où les centres métalliques sont décalés et ne peuvent ainsi donner lieu à une structure en colonnes

comme dans le $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ et d'autres composés simples^{32,33,35,43,45,54,55} ou des chélates comme les complexes de diméthylglyoxime (dmg), de diphénylglyoxime (dpg) ou de 1,2-cyclohexanedione dioxime (niox) mentionnés au chapitre I.^{34,37-41,44}

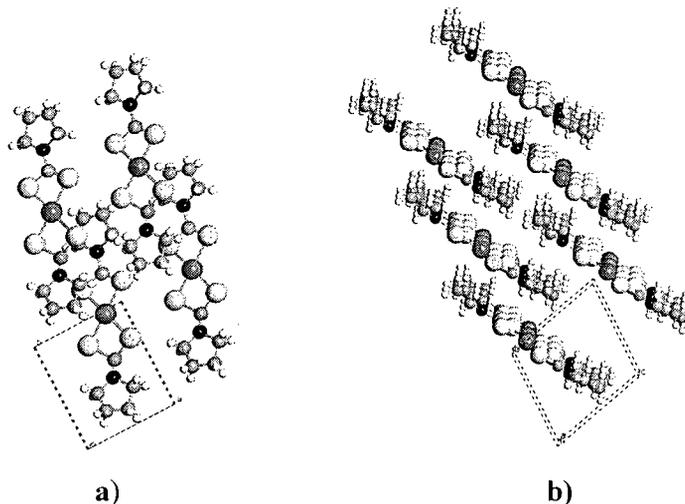


Figure 3.2 : Structure cristallographique du composé $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ selon les points de vue a) selon l'axe z et b) dans le plan du complexe plan carré.

Les paramètres structuraux des différents complexes de dithiocarbamates étudiés dont la structure a été caractérisée par diffraction des rayons X se trouvent dans le tableau 3.1,⁸⁶⁻⁸⁹ accompagnés des paramètres de quelques complexes de thiocyanate. Pour tous les complexes d'EDTC et de PDTC, l'angle S-M-S est d'environ 75° à 76° . Dans certains complexes de géométrie plane carrée presque idéale, comme les complexes de thiocyanates $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$, l'angle s'approche davantage de 90° (83.7° à 89.5°). L'angle S-C-S du ligand chélatant est de 109° à $111,5^\circ$.

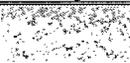
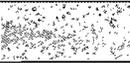
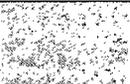
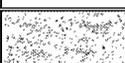
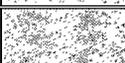
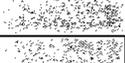
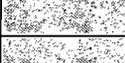
	M-S ₁ /S ₂ (Å)	S ₁ /S ₂ -C ₁ (Å)	C ₁ -N (Å)	S ₁ -M-S ₂ (deg)	S ₁ -C ₁ -S ₂ (deg)	C ₂ -N-C ₃ (deg)	C-S-M (deg)
Pd(EDTC) ₂	2.3180(6)	1.718(3)	1.312(3)	75.5(1)	111.5(1)	121.5(2)	
Pt(EDTC) ₂	2.314(3)/ 2.321(2)	1.738(8)/ 1.728(7)	1.296(8)	75.2(1)	109.3(4)	116.7(6)	
Pd(PDTC) ₂ *	2.3234(11)/ 2.3337(11)	1.716(4)/ 1.720(4)	1.323(6)	75.66(4)	104.34(4)	112.1(4)	
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ Pd(SCN) ₄	2.3333(7)/ 2.3331(7)	1.676(2)/ 1.678(2)	1.151(3)	89.47(3)			109.60(8)/ 109.37(8)
K ₂ Pd (SCN) ₄	2.312/ 2.392 (± 0.009)	1.68 (± 0.05)	1.15 (± 0.05)	83.7 (± 0.3)			109 (± 1.5)
K ₂ Pt (SCN) ₄	2.311(2)/ 2.331(2)	1.686(2)/ 1.665(2)	1.175(10)	84.1(9)			109.4(3)/ 104.5(3)

Tableau 3.1 : Paramètres structuraux des complexes de dithiocarbamates⁸⁶⁻⁸⁹ et de thiocyanate de Pd(II) et de Pt(II).⁹⁰⁻⁹² Le symbole * indique que la structure a été résolue avec le complexe synthétisé au laboratoire.

Les complexes de thiocyanate (*n*-Bu₄N)₂M(SCN)₄ (M = Pd(II), Pt(II)), dont l'étude extensive a été effectuée par Grey et al.,^{30,31} se caractérisent par la quasi-perfection du plan carré central, car tout le complexe est coplanaire. Ce n'est pas le cas de certains autres composés de thiocyanate comme les K₂M(SCN)₄ (M = Pd, Pt) (voir tableau 3.1) où les ligands sortent du plan MS₄ et causent une perte de symétrie.^{90,91} Pour ce composé, la symétrie globale s'éloigne du groupe D_{4h}, tout comme pour les complexes de dithiocarbamates faisant l'objet de cette recherche.

3.2 Spectroscopie vibrationnelle Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser les modes vibrationnels d'un système donné, et ainsi de connaître et de comparer la force des liaisons chimiques présentes dans la molécule. Les spectres Raman à l'état solide des complexes de dithiocarbamates de platine(II) et de palladium(II) sont présentés à la figure 3.3. On y retrouve la portion à basse énergie des spectres des quatre composés (Pd(EDTC)₂, Pd(PDTC)₂, Pt(EDTC)₂ et Pt(PDTC)₂), où se manifestent les vibrations métal-ligands ainsi que la plupart des vibrations au sein des ligands.

L'attribution des modes de vibration les plus pertinents dans cette étude est présentée au tableau 3.4, et se fait à partir de comparaison à des systèmes similaires provenant de la littérature^{30,93} et est supportée par des calculs théoriques DFT.⁷⁸ L'accent est mis sur les vibrations se produisant à proximité du métal central, d'où provient la transition électronique de luminescence dont le comportement sera étudié plus loin. Au premier coup d'œil, il est possible de remarquer une grande similarité dans le nombre, l'énergie et l'intensité des bandes pour les deux complexes d'un même ligand. Le changement de métal cause un déplacement en énergie des bandes, de la manière indiquée au tableau 3.2.

Les trois bandes les plus basses en fréquence sont attribuées aux vibrations métal-soufre et sont à plus haute énergie pour les complexes de platine(II) que pour ceux de palladium(II), ce qui indique une force de liaison plus grande. Cet effet, observé pour les deux types de ligands, était également présent dans les complexes de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$).³⁰ Le cisaillement S-C-S suit la même tendance, mais lorsqu'on s'éloigne davantage du centre MS_4 , soit au niveau des cisaillements N-C-S et des elongations C-S, la tendance inverse est observée.

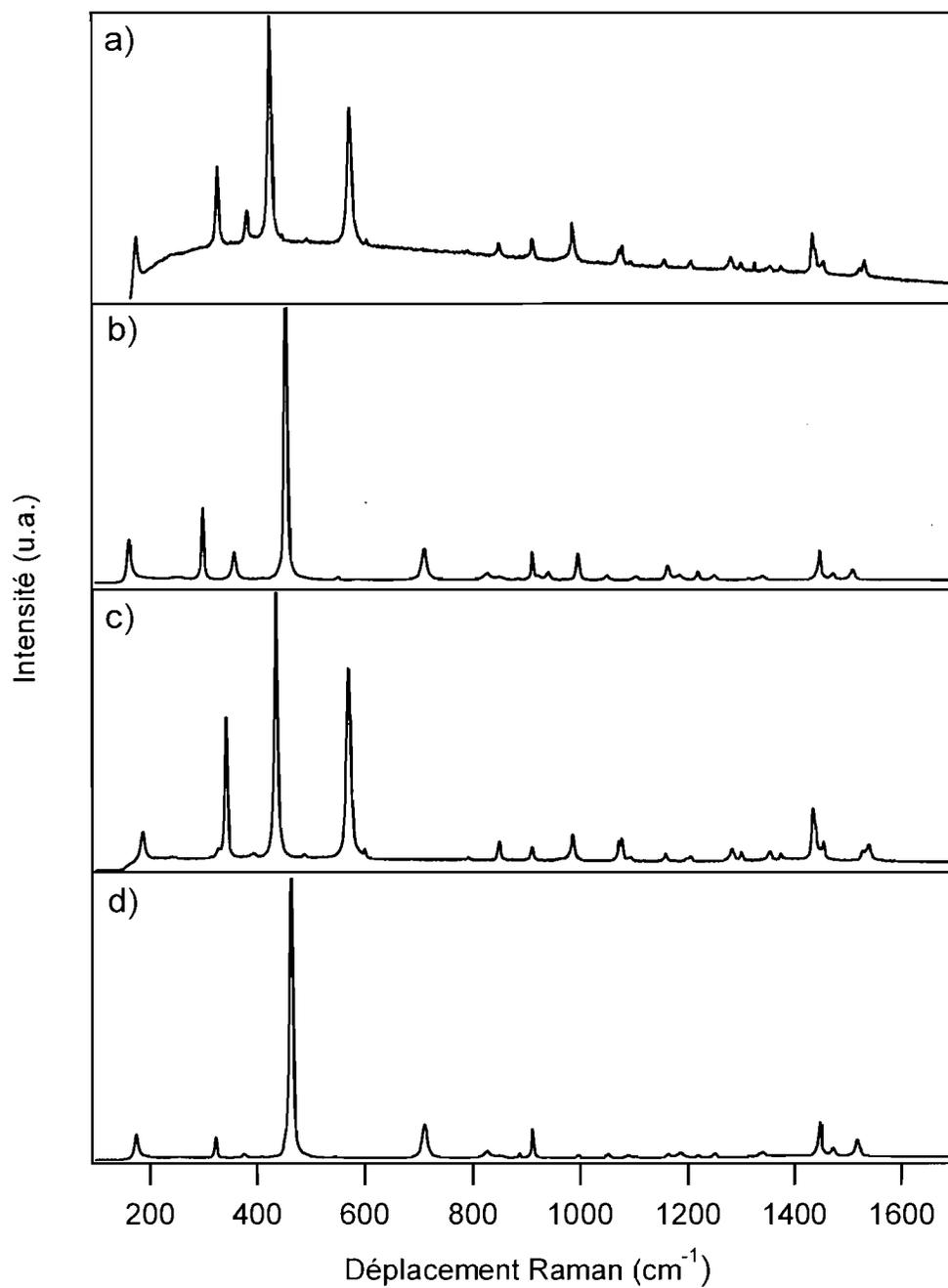


Figure 3.3 : Spectres vibrationnels Raman des composés chélates a) Pd(EDTC)₂, b) Pd(PDTC)₂, c) Pt(EDTC)₂ et d) Pt(PDTC)₂ obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm.

Mode vibrationnel	Pd(EDTC) ₂	Pd(PDTC) ₂	Pt(EDTC) ₂	Pt(PDTC) ₂
Cisaillement M-S ₄ (~b _{2g})	175.7	162.2	188.5	175.3
Élongation non-totalement symétrique M-S ₄ (~b _{1g})	326.7	299.7	343.0	322.8
Élongation symétrique M-S ₄ (~a _{1g})	381.8	358.2	393.7	375.4
Cisaillement S-C-S	424.9	454.7	435.7	464.1
Cisaillement N-C-S dans le plan	493.1	551.1	488.9	545.4
Cisaillement N-C-S hors du plan	572.6	587.2	570.3	586.5
Élongation C-S	800-900			
Élongation C-N	2100			

Tableau 3.2 : Attribution des pics Raman des complexes étudiés de palladium(II) et platine(II) avec des ligands dithiocarbamates. Les étiquettes de symétrie utilisées sont celle d'un complexe D_{4h}. Les valeurs numériques correspondent aux énergies des modes vibrationnels et sont en cm⁻¹.

3.3 Résultats spectroscopiques des complexes de palladium(II)

Dans cette section sont présentés les divers résultats obtenus en spectroscopie électronique d'absorption et de luminescence pour les complexes de palladium(II). Les résultats provenant de la spectroscopie vibrationnelle Raman à température et pression variables sont également exposés, dans le but d'analyser les perturbations structurales induites par le refroidissement et l'application de pression sur les deux complexes de palladium(II) dithiocarbamates, soit le Pd(EDTC)₂ et le Pd(PDTC)₂.

3.3.1 : Spectroscopie d'absorption

Pour un complexe plan carré de configuration électronique d⁸, comme les complexes de palladium(II) et de platine(II) présentés ici, les orbitales d du métal central se scindent de la manière indiquée à la figure 3.4 et les huit électrons se placent dans les orbitales les plus faibles en énergie. L'orbitale d_{x²-y²} reste vide, et

constitue ainsi la LUMO du système, alors que la HOMO est l'une des orbitales d interaxiales. Les transitions électroniques d-d représentées à la figure 3.4 sont interdites par la règle de Laporte, elles auront donc une faible intensité sur les spectres d'absorption des composés par rapport aux transferts de charge MLCT et aux transitions se produisant à l'intérieur des ligands (LC).

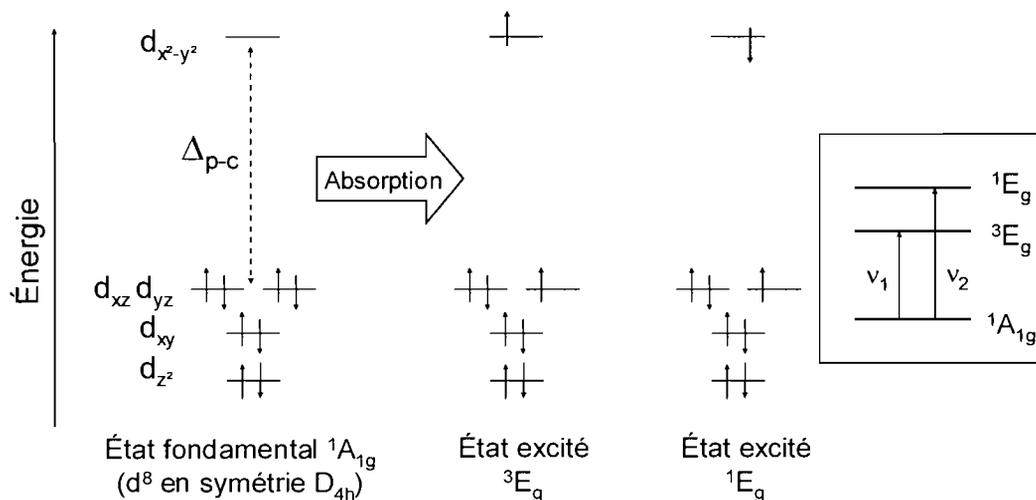


Figure 3.4 : Configurations électroniques de l'état fondamental et des deux premiers états excités pour un complexe de palladium(II) ou de platine(II) en coordination plan carré et schéma de leurs énergies relatives (à droite).

La transition d'absorption d-d permise par le spin $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ (symbolisée par ν_2) est d'intensité (absorptivité molaire ϵ) et d'énergie supérieures à celle interdite par le spin $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ (ν_1). Pour le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$,³⁰ la transition électronique vers le triplet est située à 16450 cm^{-1} et montre une absorptivité molaire autour de $10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, alors que la transition singulet-singulet se trouve vers 18950 cm^{-1} et dépasse $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ en intensité. La première bande de transfert de charge MLCT, beaucoup plus intense ($\epsilon > 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), est présente vers 29000 cm^{-1} .³⁰ Les spectres des deux complexes de palladium(II) sont présentés aux figures 3.5, 3.6 ($\text{Pd}(\text{EDTC})_2$) et 3.7 ($\text{Pd}(\text{PDTC})_2$). Le récapitulatif des informations tirées de ces spectres et l'attribution des bandes se trouvent dans le tableau 3.5.

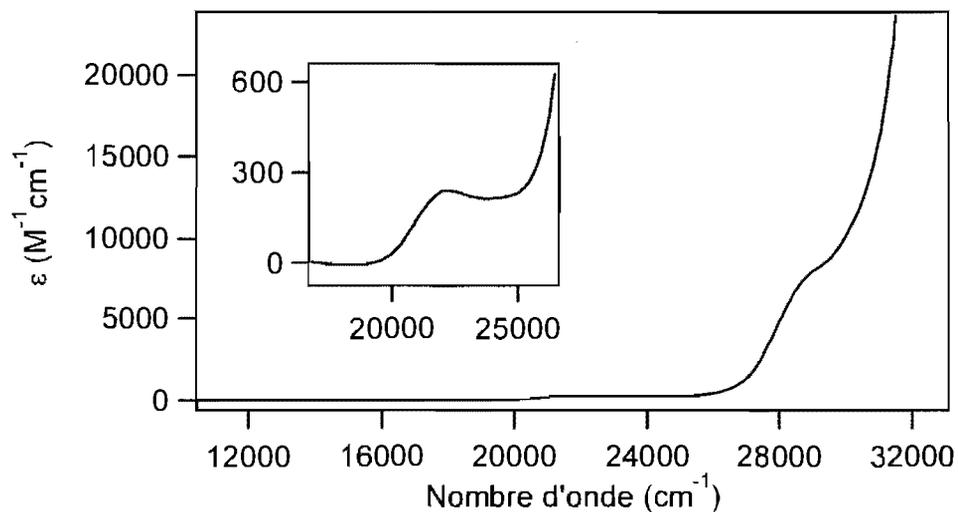


Figure 3.5 : Spectre d'absorption du Pd(EDTC)₂ en solution dans le chloroforme (la concentration est de 1.39×10^{-4} M).

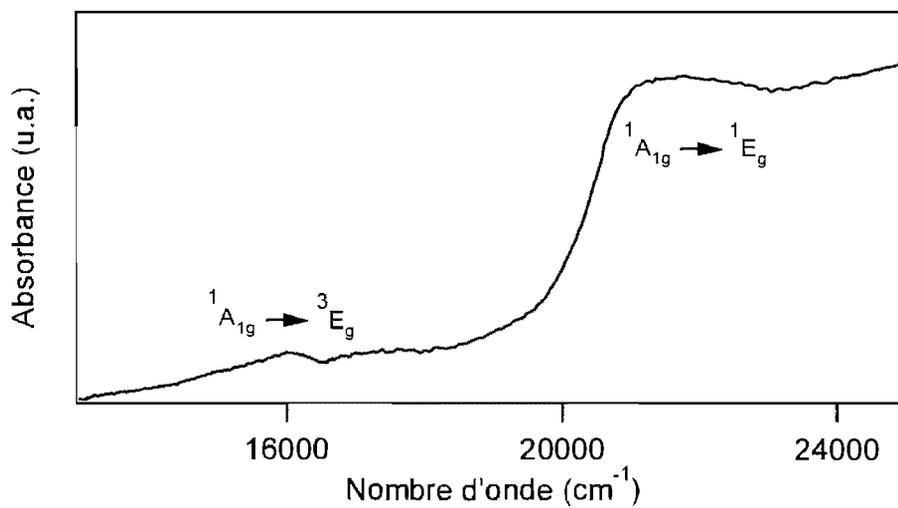


Figure 3.6 : Spectre d'absorption du Pd(EDTC)₂ sous forme cristalline à 5 K.

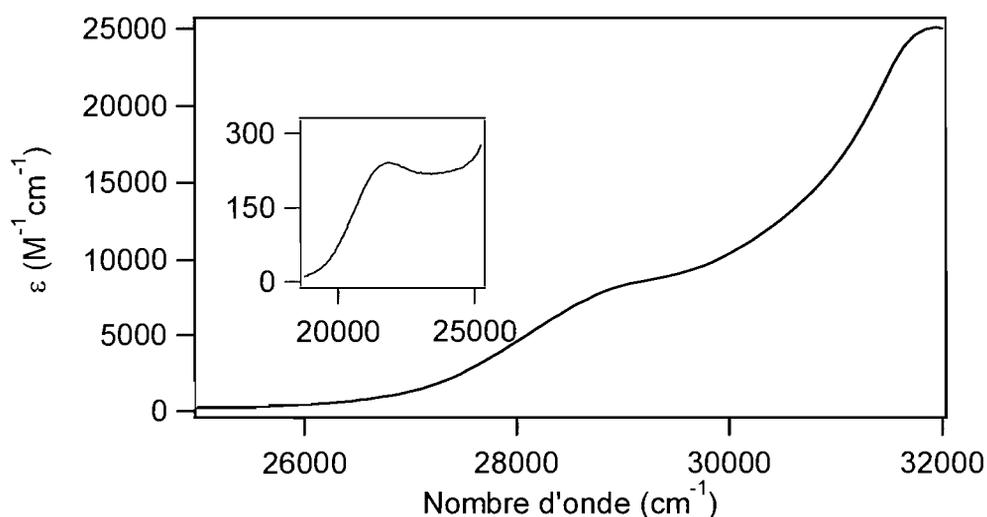


Figure 3.7 : Spectre d'absorption du Pd(PDTC)_2 en solution dans le chloroforme (la concentration est de 1.57×10^{-4} M).

Les spectres d'absorption en solution à température ambiante (voir figures 3.5 et 3.7) montrent généralement des bandes larges dues aux vibrations importantes de la molécule. Le spectre d'absorption en phase solide à basse température du Pd(EDTC)_2 de la figure 3.6 recèle malheureusement peu d'informations supplémentaires utiles à cette étude, mais on peut supposer la présence de la bande singulet-triplet à 16055 cm^{-1} , plus haut en énergie que pour le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd(SCN)}_4$ et le $\text{K}_2\text{Pd(SCN)}_4$.³⁰⁻³² L'attribution des bandes d'absorption pour les deux composés de dithiocarbamates de palladium(II) est détaillée dans le tableau suivant.

	Énergie de la bande d'absorption (cm^{-1})	Absoptivité molaire ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transition électronique impliquée
Pd(EDTC)_2	16055	< 50	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{E}_g$
	22340	250	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$
	29150	8160	MLCT
	> 31000	>20000	MLCT / LC
Pd(PDTC)_2	21995	240	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$
	29070	8420	MLCT
	> 31500	>20000	MLCT / LC

Tableau 3.3 : Attribution des bandes observées sur les spectres d'absorption pour les complexes de palladium(II) Pd(EDTC)_2 et Pd(PDTC)_2 .

3.3.2 : Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable

La luminescence mesurée pour les complexes de dithiocarbamates de palladium(II) est très faible aux conditions ambiantes étant donnée la nature doublement interdite de la transition qui en est la cause. En effet, l'émission est attribuable à la désexcitation radiative ${}^3E_g \rightarrow {}^1A_{1g}$ selon la règle de Kasha (l'émission observée provient de l'état excité le plus bas en énergie).²⁸ Si tel est le cas, le pied de la bande d'absorption singulet-triplet doit coïncider avec le pied de la bande de luminescence à une valeur E_0 , représentant l'écart d'énergie entre les puits d'énergie potentielle des états fondamental et excité. Cette rencontre entre les deux bandes est difficilement visible ici étant donné la faible intensité de la bande d'absorption ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$, mais il est possible d'estimer que $E_0 \approx 15000 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ et autour de 17000 cm^{-1} pour le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ en observant les spectres. Les spectres de luminescence des deux complexes $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ et $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ à différentes températures se retrouvent aux figures 3.8 et 3.9 respectivement.

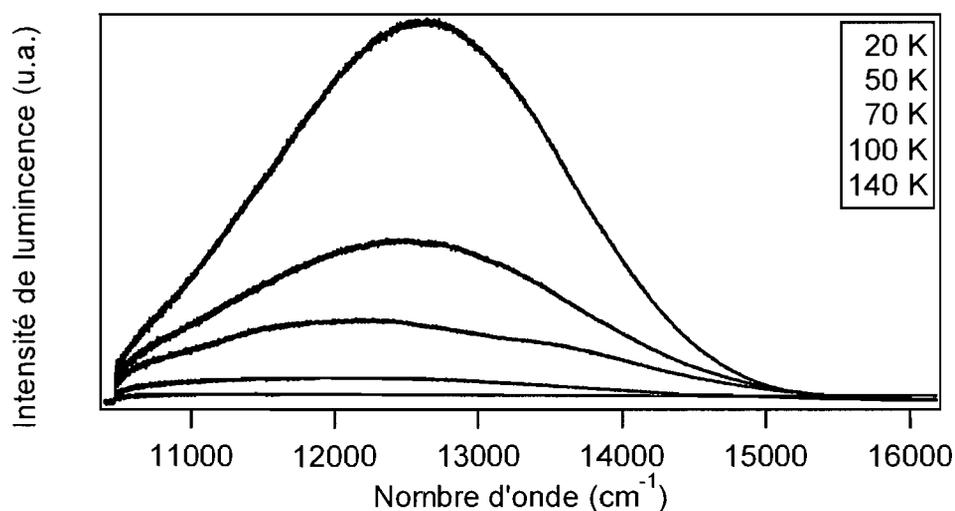


Figure 3.8 : Spectres de luminescence du $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ cristallin à différentes températures. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

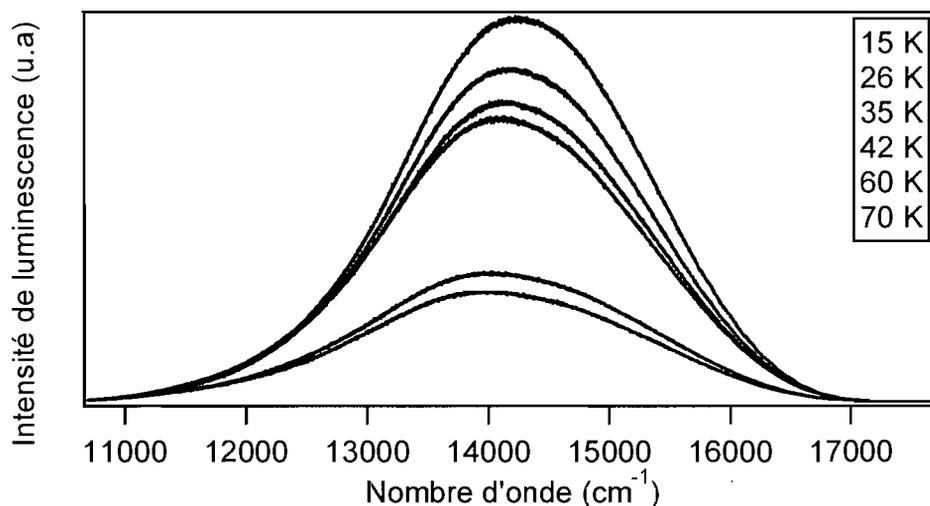


Figure 3.9 : Spectres de luminescence du Pd(PDTC)₂ cristallin à différentes températures. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

Sur le spectre à 7 K du Pd(EDTC)₂ (figure 3.10) ainsi que sur celui à 6 K du Pd(PDTC)₂ (figure 3.11), qui proviennent d'autres séries de mesures que ceux présentés aux figures 3.8 et 3.9, on remarque un relief le long de la bande d'émission : il s'agit d'une progression vibronique et cela indique qu'une vibration importante, dont la fréquence correspond à l'écart entre deux pics successifs, est stimulée lors de la transition électronique, tel que discuté dans la section 3.5.

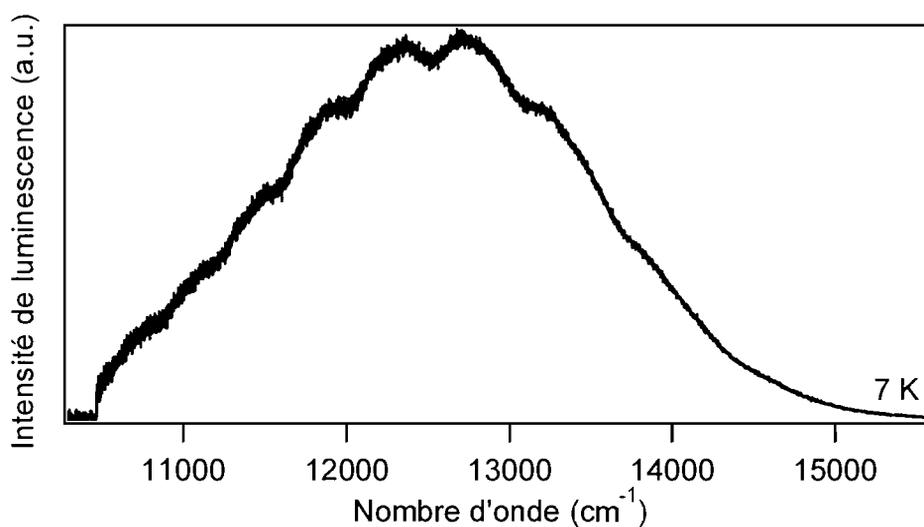


Figure 3.10 : Spectre de luminescence du Pd(EDTC)₂ cristallin à 7 K. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

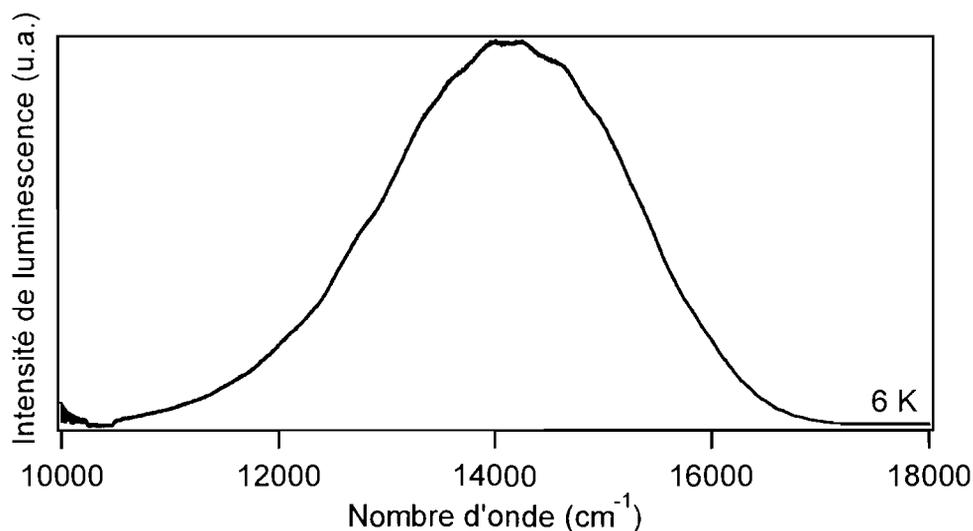


Figure 3.11 : Spectre de luminescence du Pd(PDTC)₂ cristallin à 6 K. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

L'intensité de la luminescence augmente de manière importante lorsqu'on abaisse la température proche de celle de l'hélium liquide (4 K). En effet, on parvient à réduire la désexcitation non-radiative en refroidissant l'échantillon, apportant de l'intensité à sa contrepartie radiative. La mesure de la durée de vie de la luminescence en fonction de la température renseigne sur l'importance des processus non-radiatifs. Pour le Pd(PDTC)₂, la durée de vie de la luminescence décroît lorsque la température augmente, tel qu'illustré à la figure 3.12, passant de 600 μs à moins de 0.1 μs entre 8 et 150 K. Ce phénomène indique que les processus de relaxation non-radiatifs sont de plus en plus efficaces à haute température, ce qui est compris intuitivement sachant que les vibrations au sein des molécules sont amplifiées (agitation thermique) lorsqu'un système est réchauffé à partir des températures cryogéniques atteintes ici. Le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ présente quant à lui des durées de vie d'émission entre 947 μs à 5 K et 19 μs à 150 K,³⁰ donc beaucoup plus longues que les complexes de palladium(II) dithiocarbamates.

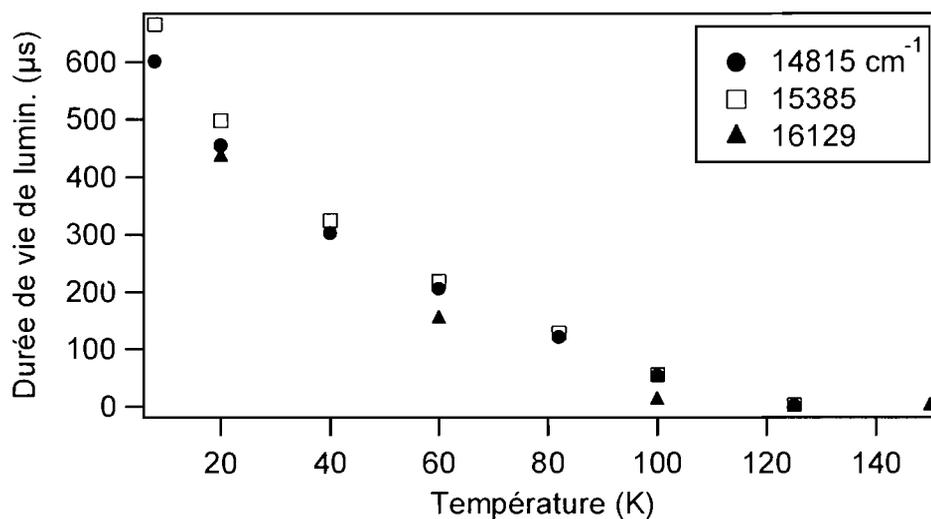


Figure 3.12: Durée de vie de la luminescence du Pd(PDTC)₂ en fonction de la température pour différentes régions du spectre d'émission (entre 13793 et 16129 cm⁻¹). La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm et provient d'un laser pulsé.

Si on compare les deux composés à une même température (30 K), le maximum E_{\max} de la bande se situe vers 12800 cm⁻¹ pour le Pd(EDTC)₂ alors qu'il est plus haut en énergie, soit vers 14200 cm⁻¹, pour le Pd(PDTC)₂. La variation du E_{\max} en fonction de la température peut être suivie aux figures 3.13 et 3.14 pour les deux complexes. Ainsi, il est possible de remarquer que si les E_{\max} diffèrent pour les deux composés, ils varient avec la température selon une décroissance similaire, soit de $-3.8 (\pm 0.8)$ cm⁻¹/K pour le Pd(EDTC)₂ et de $-3.7 (\pm 0.5)$ cm⁻¹/K pour le Pd(PDTC)₂.

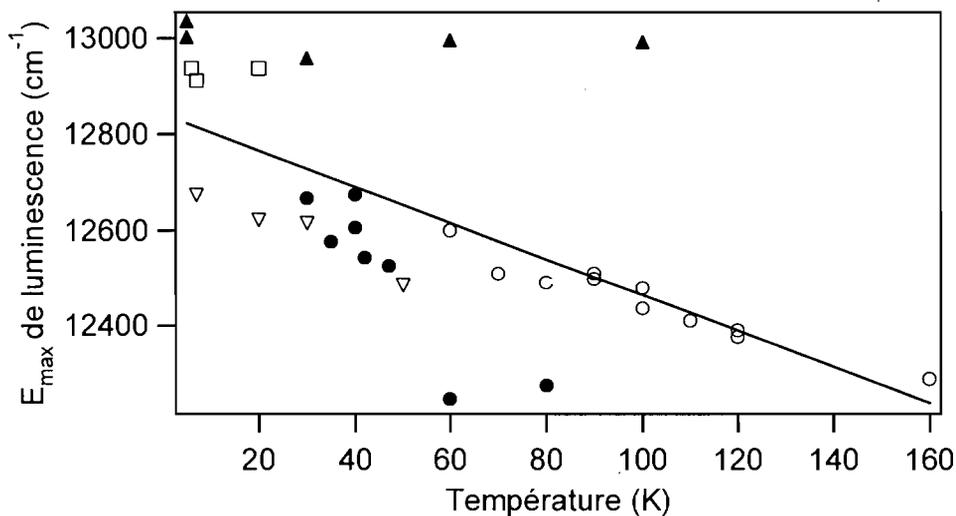


Figure 3.13 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le Pd(EDTC)₂. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $-3.8 (\pm 0.8) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

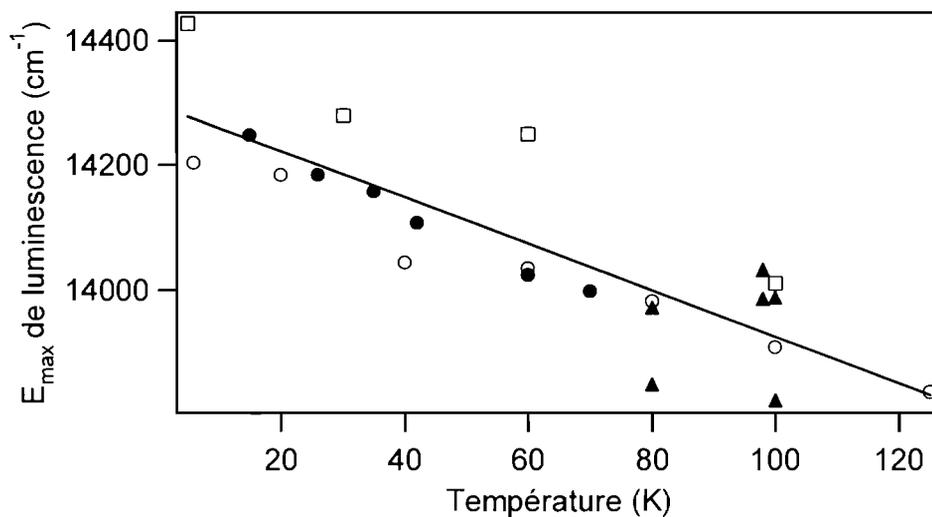


Figure 3.14 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le Pd(PDTC)₂. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $-3.7 (\pm 0.5) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Le suivi des bandes Raman en fonction de la température permet de déceler les subtils changements structuraux se produisant lors des variations de température. Les figures 3.15 et 3.16 montrent la région située entre 145 et 650 cm^{-1} des spectres

vibrationnels pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ et le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$, respectivement. Cette région du spectre contient les modes vibrationnels proches du métal. La forme du spectre et l'intensité relative des bandes ne varient que très peu avec la température.

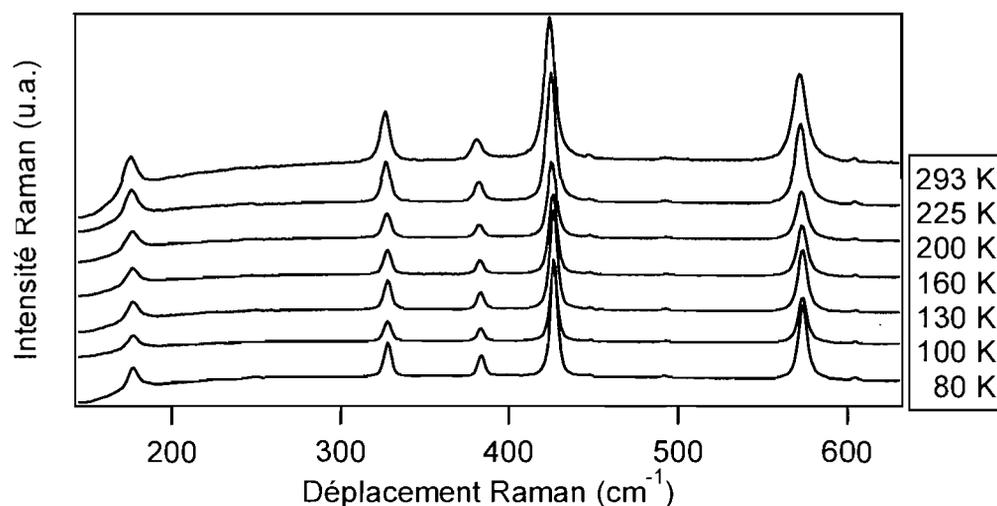


Figure 3.15 : Spectres Raman à différentes températures du $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ pour la région de 145 à 630 cm^{-1} .

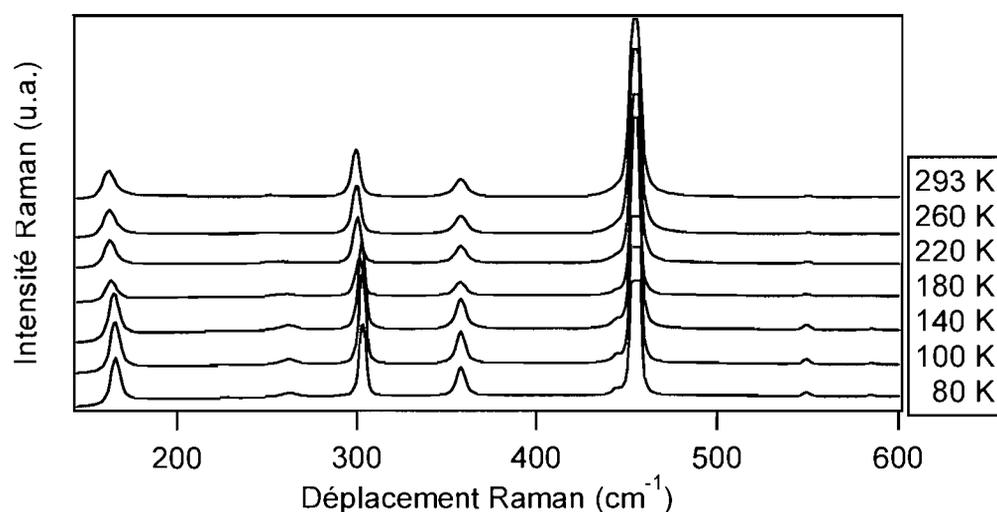


Figure 3.16 : Spectres Raman à différentes températures du $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ pour la région de 145 à 600 cm^{-1} .

Les figures 3.17, 3.18 et 3.19 montrent le suivi de chacune des bandes Raman selon la température pour les deux composés de palladium(II) pour les régions de 100

à 500 cm^{-1} , 500 à 1000 cm^{-1} et 1000 jusqu'à 1400 cm^{-1} . Les tableaux 3.6 et 3.7 contiennent les paramètres des régressions linéaires tirées des points correspondant aux différents modes vibrationnels des trois figures susmentionnées, pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ et le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ respectivement. La majorité des modes subissent un décalage vers les plus basses énergies (pente négative) lors de l'augmentation de la température, indiquant des liaisons plus faibles à haute température. La linéarité des points indique qu'aucune transition de phase ne se produit dans les échantillons lors de la variation de température.

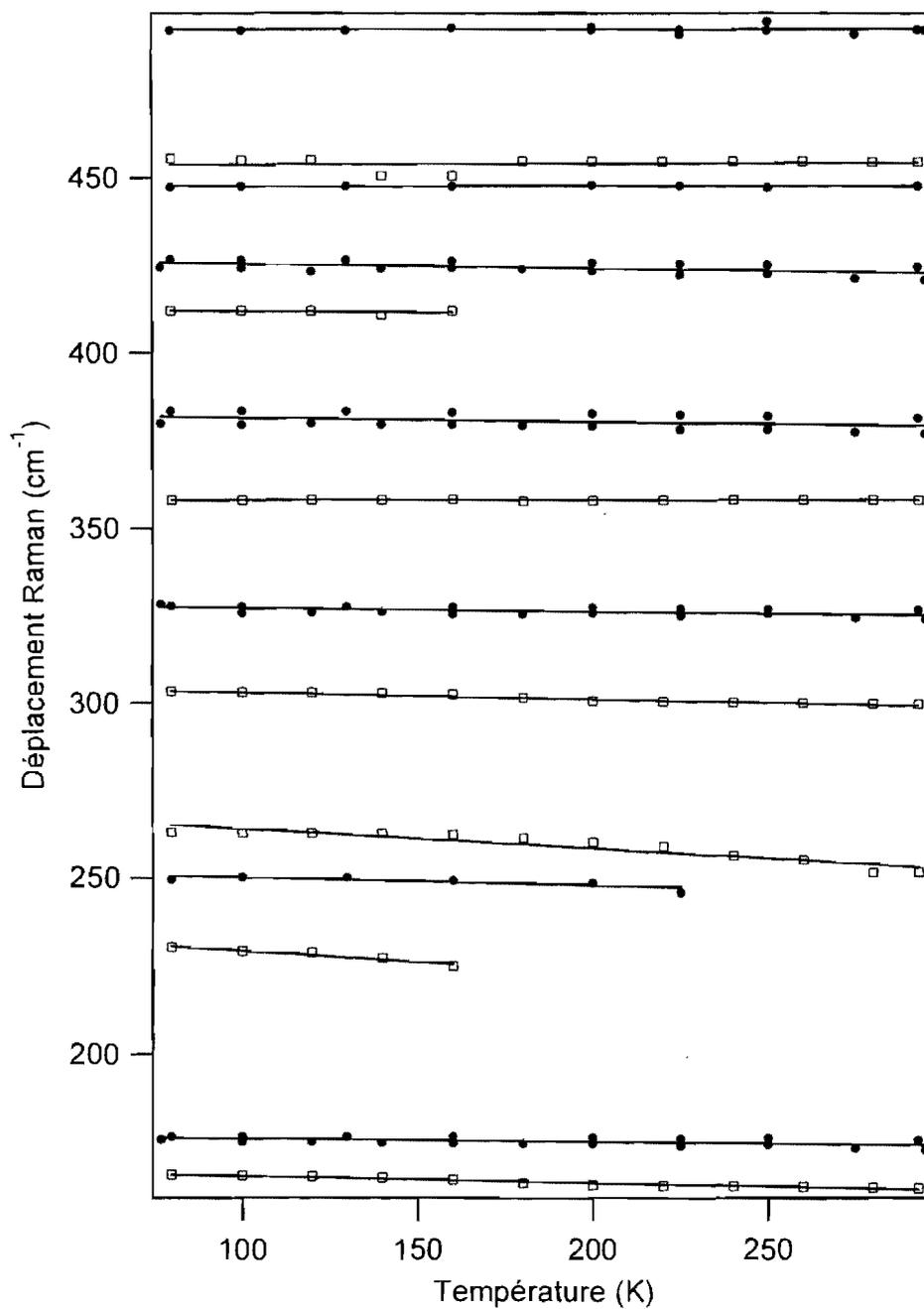


Figure 3.17 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pd(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pd(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

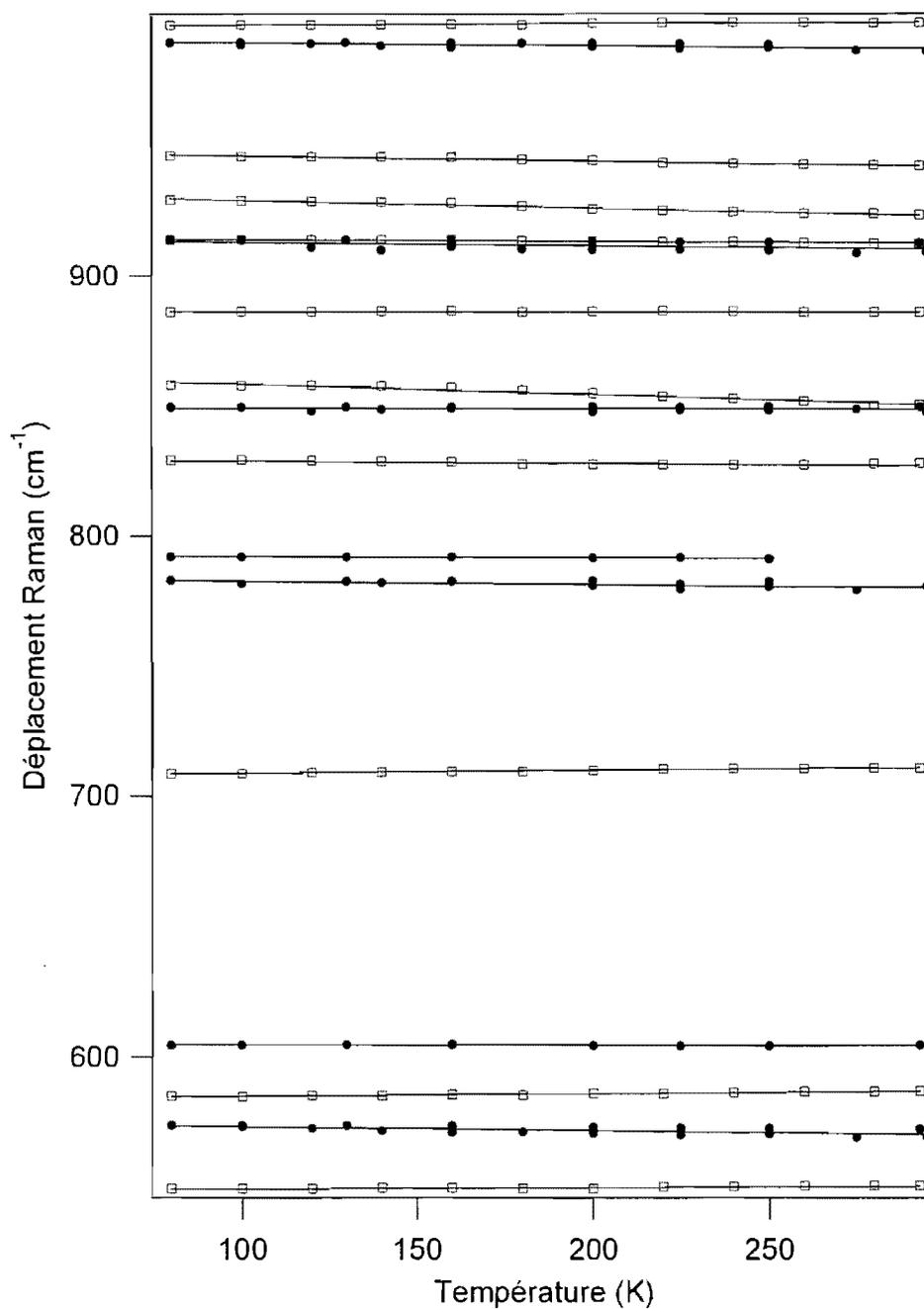


Figure 3.18 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pd(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pd(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

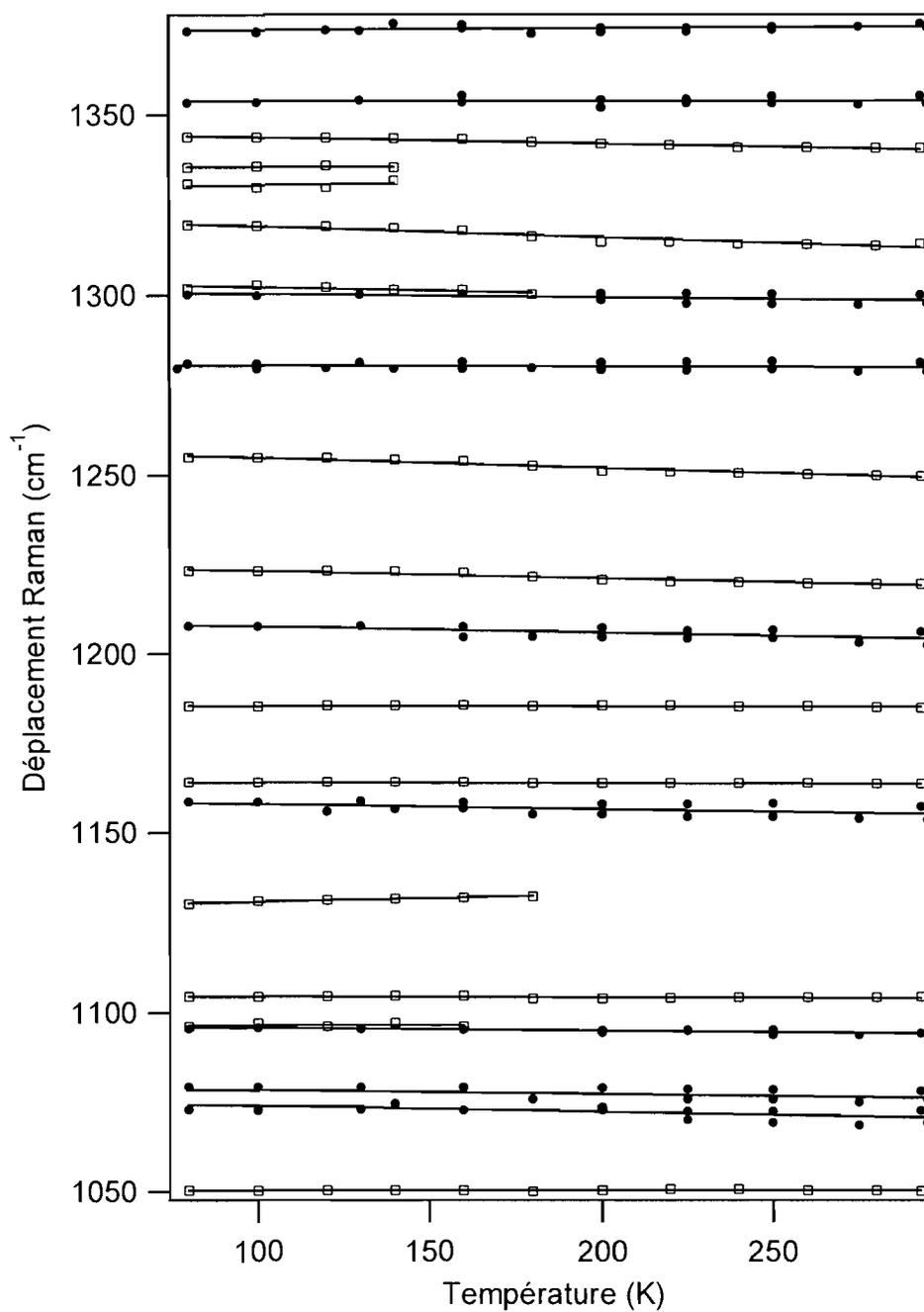


Figure 3.19 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pd(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pd(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)
174.3	-0.0097	1070.8	-0.0175
247.3*	-0.0240	1076.4	-0.0112
325.3	-0.0106	1094.2	-0.0081
379.3	-0.0128	1155.2	-0.0149
423.0	-0.0145	1204.1	-0.0180
447.8	0	1280.2	-0.0019
492.2	-0.0004	1298.6	-0.0091
570.7	-0.0149	1354.2	+0.0013
604.4	-0.0015	1374.7	+0.0056
780.3	-0.0126	1433	-0.0092
791.5**	-0.0040	1439.1	+0.0027
848.9	-0.0020	1451.1	+0.0026
910.6	-0.0130	1455.2	-0.0028
986.8	-0.0113		

Tableau 3.4 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(EDTC)₂ en fonction de la température (de 80 à 295 K). L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 295 K, sauf: * = 225 K et ** = 250 K.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)
162.2	-0.0194	1050.7	+0.0006
224.8*	-0.0642	1096.2*	0
251.6	-0.0577	1104.4	-0.0022
299.7	-0.0201	1132.3**	0.0190
358.2	0.0001	1163.5	-0.0029
412.0*	-0.0057	1184.7	-0.0023
454.7	+0.0030	1219.4	-0.0217
550.1	+0.0060	1249.8	-0.0288
587.1	+0.0099	1300.2**	-0.0200
710.7	+0.0108	1314.6	-0.0309
828.0	-0.0085	1332.0 [†]	+0.0135
850.6	-0.0411	1335.6 [†]	+0.0011
886.0	-0.0006	1341.0	-0.0171
912.7	-0.0075	1448.4	+0.0068
923.7	-0.0292	1456.3 [‡]	-0.0081
942.4	-0.0192	1473.1	+0.0090
996.9	+0.0058		

Tableau 3.5: Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(PDTC)₂ en fonction de la température (de 80 à 293 K). L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K, sauf: * = 160 K, et ** = 180 K, [†] = 140 K et [‡] = 200 K.

3.3.3 : Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable

Lors de l'application d'une pression hydrostatique croissante à température ambiante sur les composés de palladium(II) cristallins étudiés ici, une intensité accrue de l'émission est observée, tel que le montrent les figures 3.20 et 3.21.

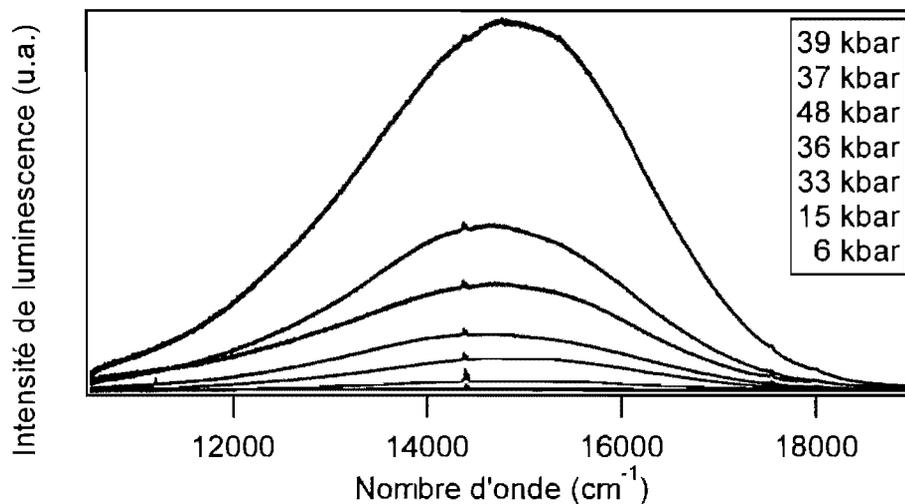


Figure 3.20 : Spectres de luminescence du Pd(EDTC)₂ cristallin à pression variable, à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le double pic étroit vers 14400 cm⁻¹ provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité d'une bande Raman située vers 18950 cm⁻¹ (mode vibrationnel à 1531 cm⁻¹).

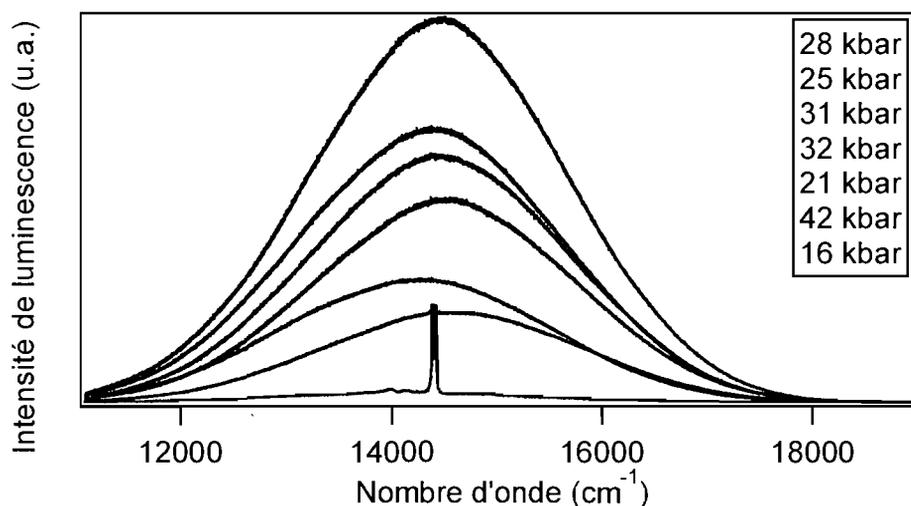


Figure 3.21 : Spectres de luminescence du Pd(PDTC)₂ cristallin à pression variable à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le double pic étroit vers 14400 cm⁻¹ provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité de la bande Raman du diamant (vers 19152 cm⁻¹, correspondant à une fréquence de 1340 cm⁻¹) car aucune bande Raman provenant du composé n'était visible dans les spectres d'émission. Les pressions sont indiquées pour les spectres, de haut en bas.

Les figures 3.22 et 3.23 indiquent le déplacement du maximum de la bande d'émission (E_{\max}) en fonction de la pression pour les deux complexes de palladium(II). Les paramètres de la régression linéaire utilisée pour déterminer le comportement global montrent que la luminescence se déplace vers le bleu dans le spectre avec la pression, selon des pentes similaires. Le Pd(EDTC)₂ voit sa luminescence varier de $+9 (\pm 8)$ cm⁻¹/kbar alors que pour le Pd(PDTC)₂, la valeur est de $+13 (\pm 1)$ cm⁻¹/kbar. Notons que la figure 3.24 (Pd(EDTC)₂) montre une valeur clairement hors de la tendance générale. Alors que tous les spectres obtenus à des pressions élevées ont des maxima situés au-dessus de 14400 cm⁻¹, un spectre pris vers 10 kbar montre un maximum autour de 13600 cm⁻¹. Les spectres mesurés à basse pression sont souvent de faible intensité avant davantage de bruit dans la courbe, et il est souvent plus difficile de déterminer le maximum. Ce point n'est pas retiré car les spectres pris à différentes températures ont des maxima situés entre 12000 et 13000 cm⁻¹, ce qui montre la possibilité qu'un tel spectre à basse pression soit obtenu.

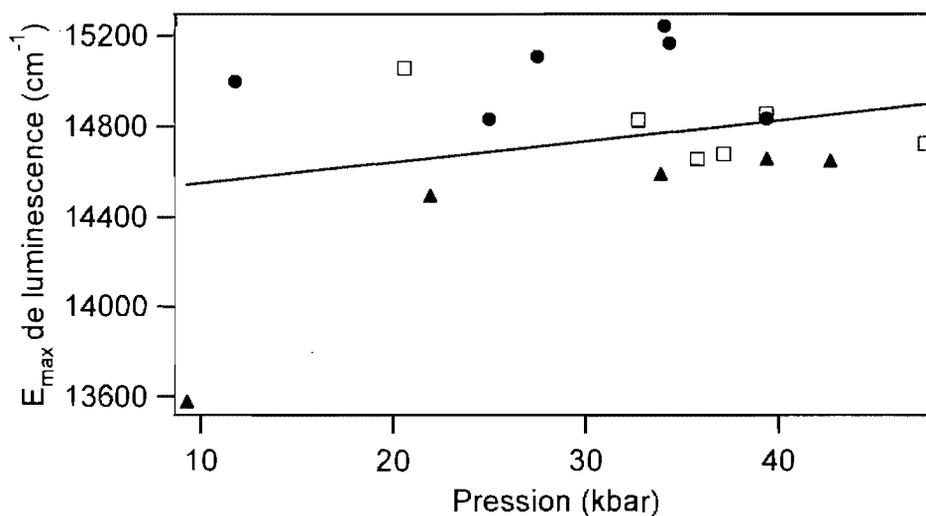


Figure 3.22 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $+9 (\pm 8) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

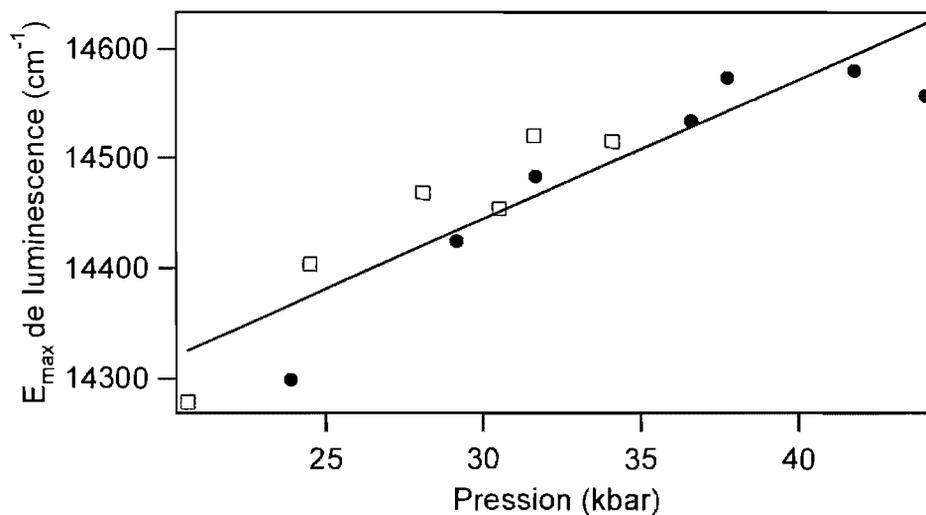


Figure 3.23 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $+13 (\pm 1) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Les figures 3.24 et 3.25 montrent la variation de la largeur de la bande de luminescence en fonction de la température et de la pression pour le Pd(EDTC)₂ et le Pd(PDTC)₂. Cette comparaison a pour but de déterminer si la même transition est en cause dans l'émission observée dans les deux types de mesures, ce qui semble être effectivement le cas.

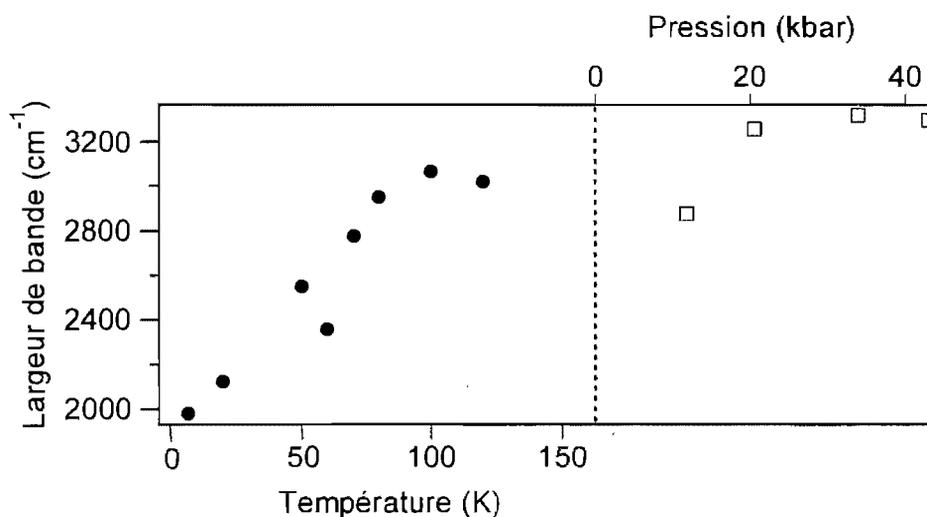


Figure 3.24 : Largeur de la bande de luminescence en fonction de la température (ronds noirs, abscisse en bas) et de la pression (carrés blancs, abscisse en haut) pour le Pd(EDTC)₂.

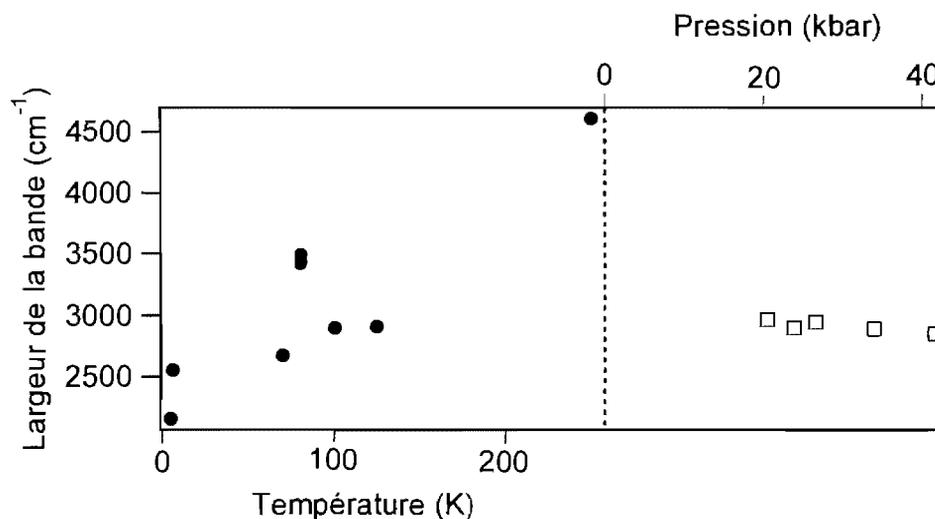


Figure 3.25 : Largeur de la bande de luminescence en fonction de la température (ronds noirs, abscisse en bas) et de la pression (carrés blancs, abscisse en haut) pour le Pd(PDTC)₂.

Afin de voir la manière dont se comportent les liaisons chimiques au sein de la molécule lorsqu'elle subit une pression, l'étude vibrationnelle Raman à pression variable a été effectuée. Comme le montrent les figures 3.26 et 3.27, les complexes de palladium(II) dithiocarbamates subissent des changements avec la pression. Outre le décalage vers les plus hautes énergies de leurs modes vibrationnels, ce qui indique des liaisons chimiques rendues plus fortes par la compression, la forme des bandes est transformée par la pression. Les modes vibrationnels métal-ligands à basse énergie (vers 200 cm^{-1}) semblent être les plus touchés, et montrent un relief plus complexe à haute pression. Certaines bandes semblent se dédoubler, par exemple autour de 400 cm^{-1} pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ (figure 3.26) où deux bandes se scindent en quatre vers 29 kbar, indiquant des changements dans la symétrie de la molécule.

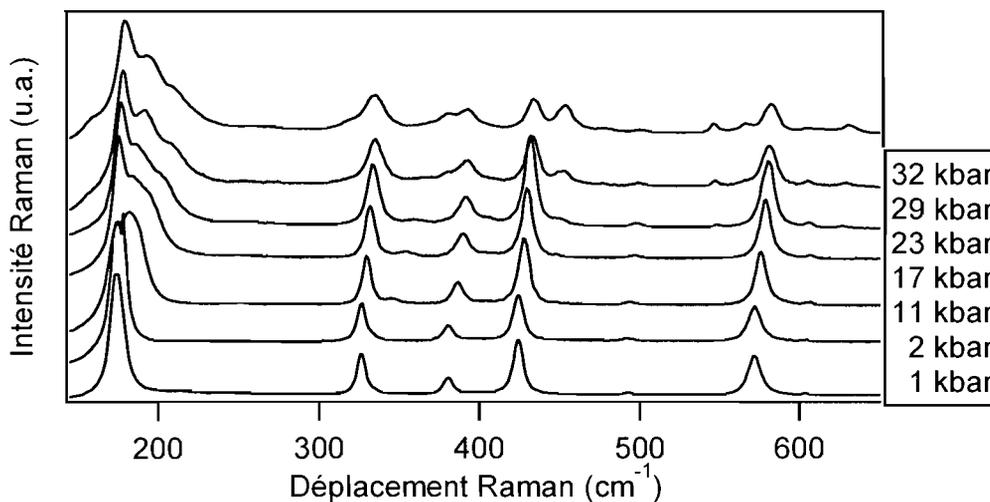


Figure 3.26 : Spectres Raman à différentes pressions du $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ pour la région de 145 à 650 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés en égalisant les intensités d'une bande Raman située vers 920 cm^{-1} .

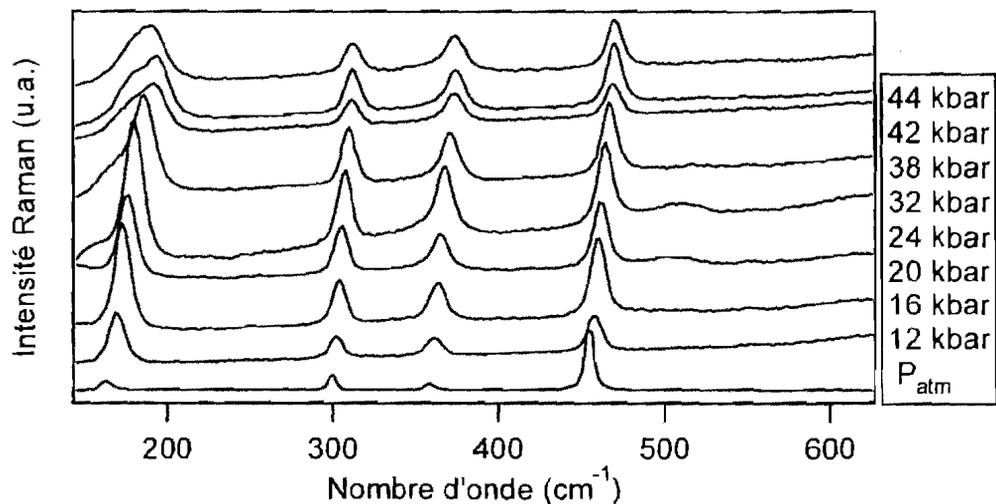


Figure 3.27 : Spectres Raman à différentes pressions du Pd(PDTC)₂ pour la région de 145 à 625 cm⁻¹.

Le suivi des variations en énergie de chaque bande Raman en fonction de la pression pour les deux composés est montré aux figures 3.28, 3.29 et 3.30; alors que les paramètres de ces variations se retrouvent aux tableaux 3.8 et 3.9. La plupart des bandes se déplacent vers les plus hautes énergies, révélant des liaisons chimiques plus fortes et plus courtes à pression élevée. La linéarité des points indiquent qu'aucune transition de phase induite par la pression ne se produit pour les complexes de palladium(II) étudiés.

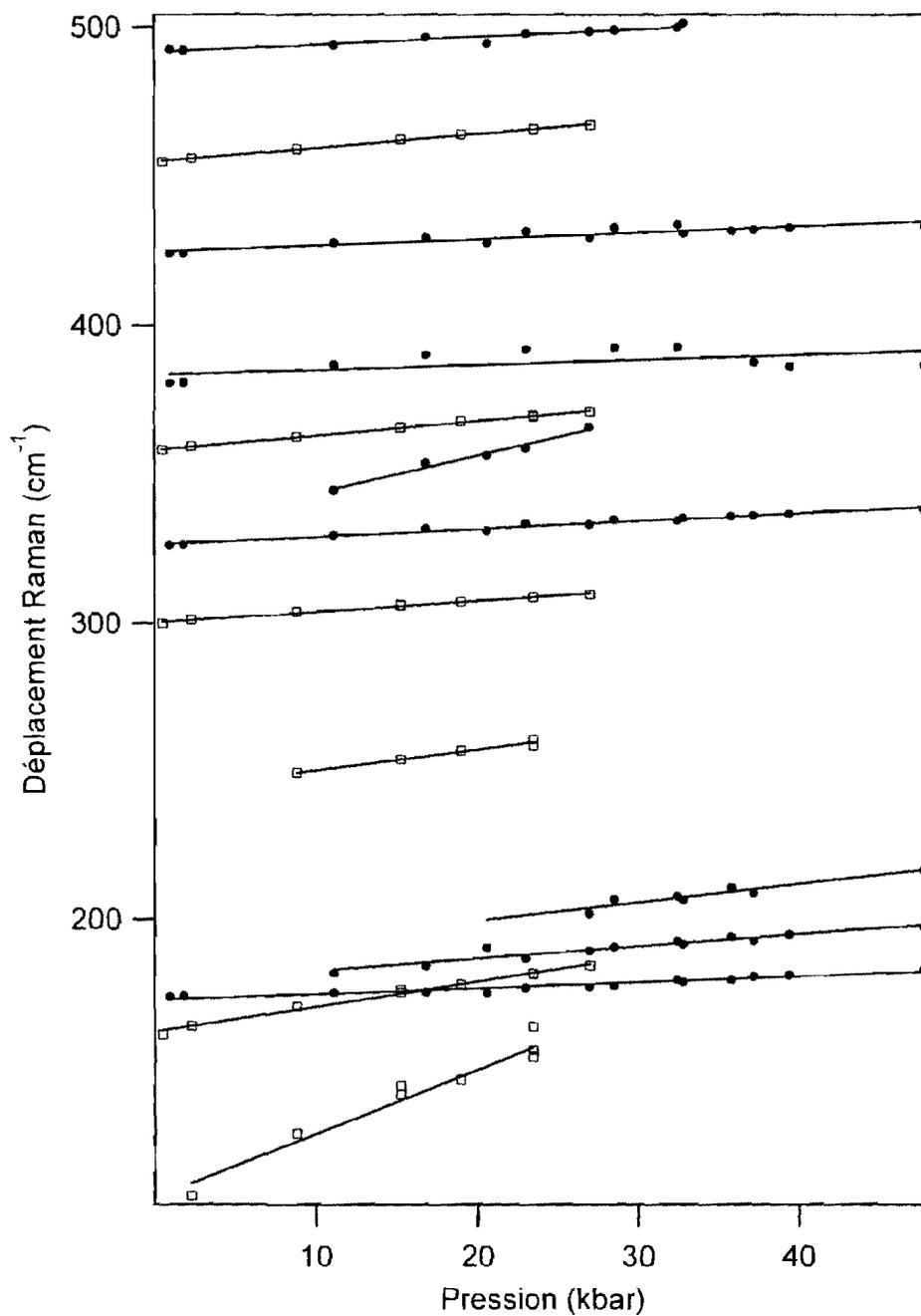


Figure 3.28 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pd(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pd(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

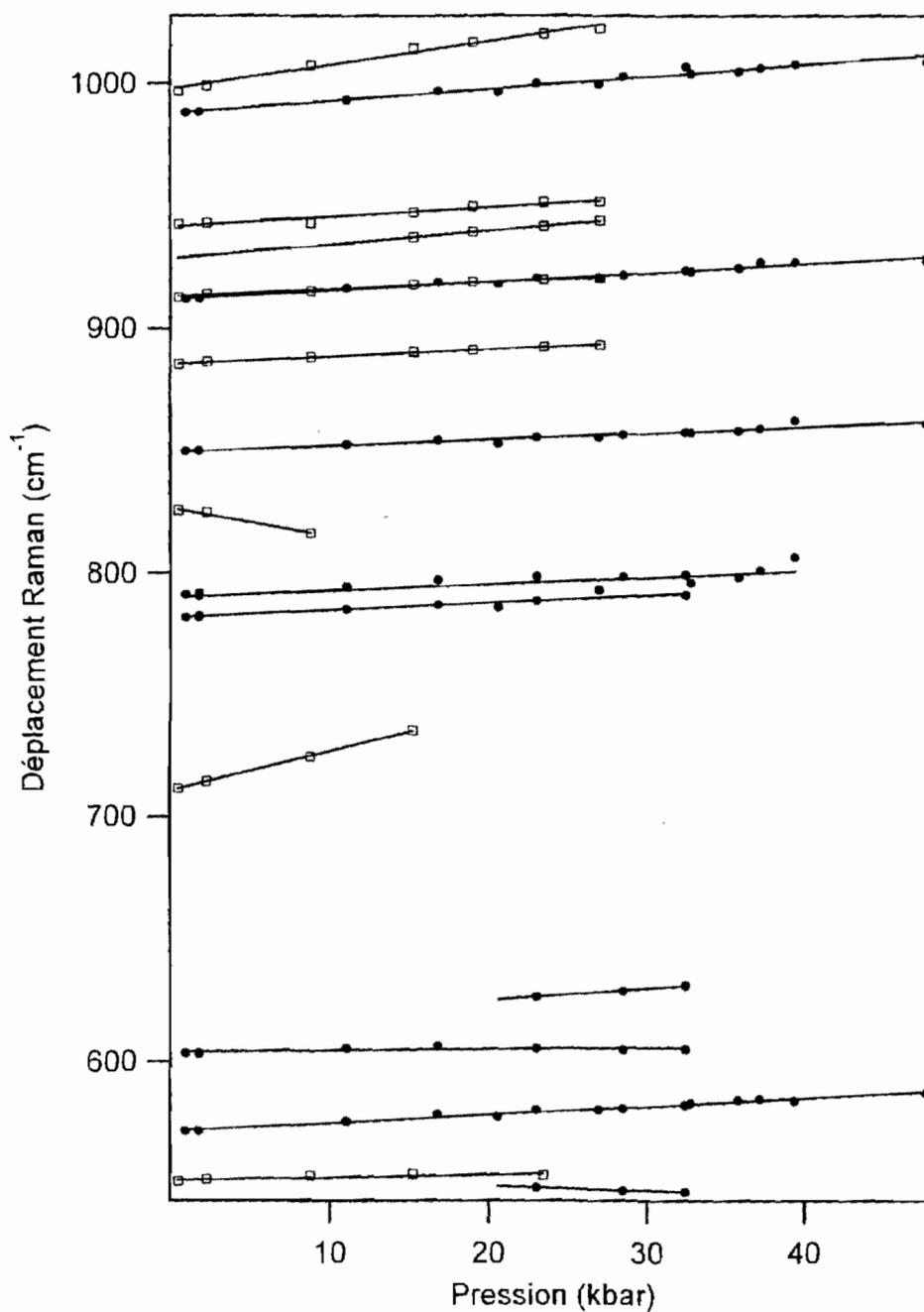


Figure 3.29 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pd(EDTC)_2 (cercles noirs) et de Pd(PDTC)_2 (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

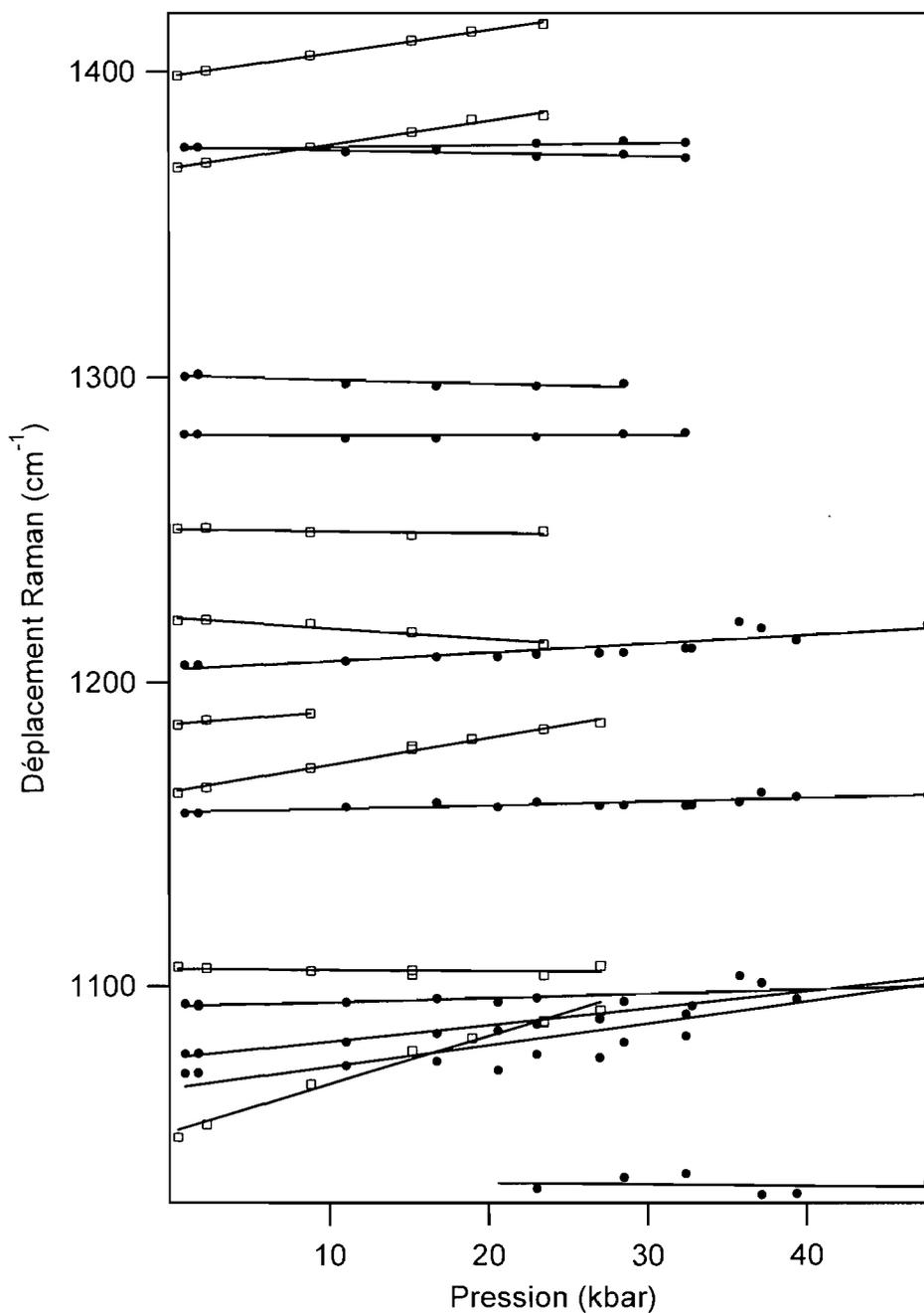


Figure 3.30 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pd(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pd(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)
174.3	+0.1925	1037.3*	-0.0565
178.8*	+0.4116	1070.8	+0.7050
187.2*	+0.6194	1076.4	+0.5429
325.3	+0.2653	1094.2	+0.1345
331.7*	+1.2378	1155.2	+0.1228
379.3	+0.1659	1204.1	+0.2833
423.0	+0.2166	1280.2	+0.0074
492.2	+0.2572	1298.6	-0.1249
553.7*	-0.2052	1374.7	+0.0665
570.7	+0.3327	1375.6*	-0.1003
604.4	+0.0625	1429.6*	-0.1672
616.2*	+0.4543	1433.0	+0.0559
780.3	+0.3119		
790.3*	+0.2701		
848.9	+0.2598		
910.6	+0.3742		
986.8	+0.4907		

Tableau 3.6 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(EDTC)₂ en fonction de la pression. L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 295 K à pression ambiante, sauf * qui représentent l'ordonnée à l'origine (P= 0 kbar) des régressions linéaires.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)
107.9*	+2.1384	1050.7	+1.5627
162.2	+0.8347	1104.4	-0.0300
251.6	+0.6878	1163.5	+0.8932
299.7	+0.3708	1184.7	+0.4468
358.2	+0.4879	1219.4	-0.3410
454.7	+0.4652	1249.8	-0.0625
550.1	+0.1138	1368.5**	+0.7783
710.7	+1.5857	1398.5**	+0.7487
828.0	-1.2005	1448.4	+0.1622
886.0	+0.2872	1473.1	+0.1117
912.7	+0.3083	1509.5**	+0.3006
923.7	+0.5627	1548.2**	+0.8370
942.4	+0.3972		
996.9	+0.9748		

Tableau 3.7: Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pd(PDTC)₂ en fonction de la pression. L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K à pression ambiante, sauf: * = 2.2 kbar et les ** qui représentent l'ordonnée à l'origine (P= 0 kbar) des régressions linéaires.

3.4 Résultats spectroscopiques des complexes de platine(II)

Cette partie comporte les résultats obtenus en spectroscopie électronique et vibrationnelle pour les deux complexes $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$. Les spectres d'absorption seront d'abord présentés, puis les spectres de luminescence et Raman à température et pression variable. La comparaison avec les résultats obtenus pour les complexes de palladium(II) suivra dans la section de discussion.

3.4.1 : Spectroscopie d'absorption

Il est attendu que les spectres d'absorption des deux complexes de platine(II) dithiocarbamates possèdent une apparence similaire à ceux de leurs analogues de palladium(II). En effet, ils devraient présenter les mêmes transitions électroniques typiques des plans carrés de configuration d^8 , discutées plus haut (voir figure 3.4). Les spectres sont présentés aux figures 3.31 et 3.32.

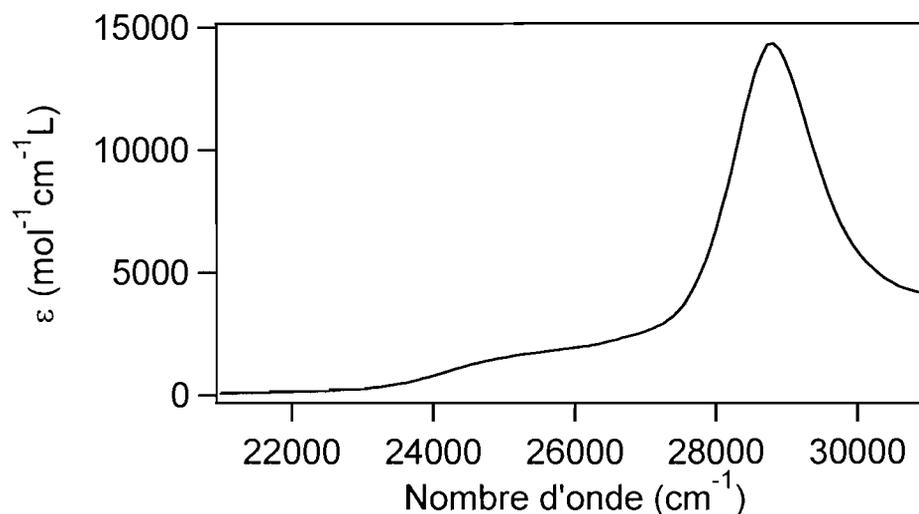


Figure 3.31 : Spectre d'absorption du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ en solution dans l'acétone (la concentration est de 1.47×10^{-4} M).

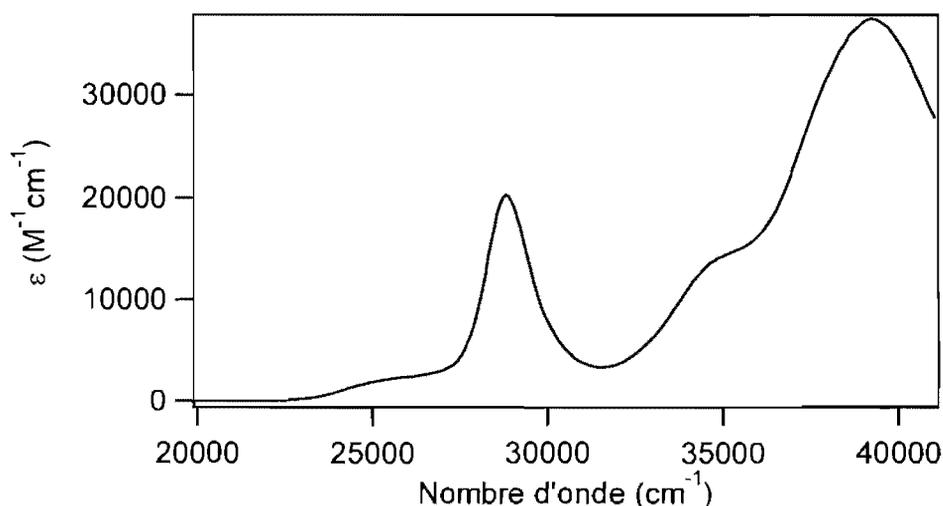


Figure 3.32 : Spectre d'absorption du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ en solution dans le chloroforme (la concentration est de $9.18 \times 10^{-5} \text{ M}$).

La transition interdite par le spin $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ devant se trouver à plus basse énergie que la transition permise par le spin $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ n'est pas visible sur les spectres du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ dû à sa trop petite intensité. Pour les complexes de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$,³⁰ cette transition (située à 19460 cm^{-1}) possède une absorptivité molaire $\epsilon < 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La bande de la transition singulet-singulet de ce complexe est située vers 21960 cm^{-1} ($\epsilon > 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), et sa première bande de transfert de charge est vers 29000 cm^{-1} . Les deux complexes de platine(II) dithiocarbamates montrent des transitions $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ plus élevées en énergie (25200 cm^{-1} pour $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et 25315 cm^{-1} pour $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$), mais également dix à vingt fois plus intenses ($\epsilon > 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ce qui indique des transitions davantage permises que dans le cas du complexe plan carré plus proche d'une symétrie parfaitement D_{4h} .

	Énergie de la bande d'absorption (cm^{-1})	Absorptivité molaire ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transition électronique impliquée
Pt(EDTC) ₂	25200	1600	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$
	28804	14362	MLCT
	> 46000	>15000	MLCT / LC
Pt(PDTC) ₂	25315	2120	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$
	28840	20272	MLCT
	34965	14300	MLCT / LC
	39237	37435	MLCT / LC

Tableau 3.8: Attribution des bandes observées sur les spectres d'absorption pour les complexes de platine(II) Pt(EDTC)₂ et Pt(PDTC)₂.

3.4.2 : Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable

Les spectres de luminescence à température variable du Pt(EDTC)₂ et du Pt(PDTC)₂ à l'état solide sont présentés aux figures 3.33 et 3.34 respectivement pour montrer la grande montée en intensité d'émission et le déplacement en énergie vers le rouge obtenus en refroidissant l'échantillon. Pour les deux composés de platine(II), la comparaison des spectres de luminescence avec ceux d'absorption montre que même si la bande singulet-triplet n'est pas visible en absorption, on peut évaluer que les pieds des bandes se croiseraient vers 20000 cm^{-1} , correspondant à E_0 .

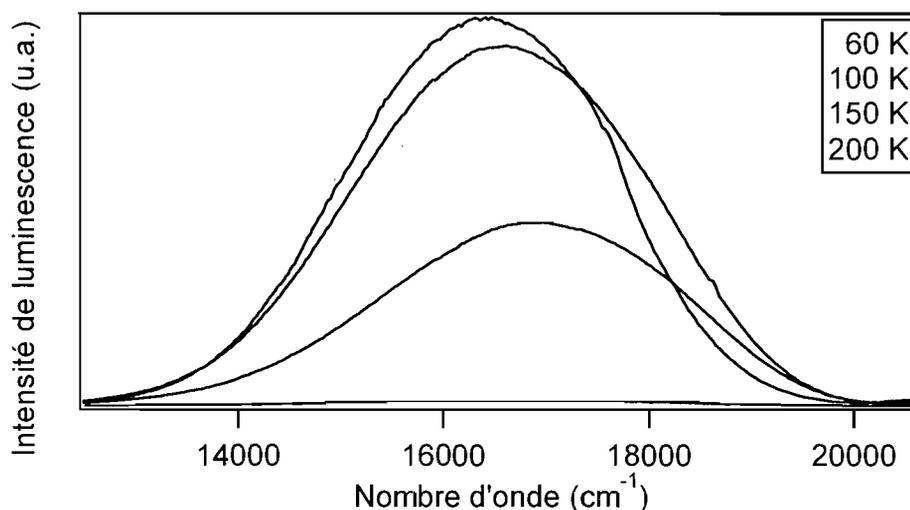


Figure 3.33 : Spectres de luminescence du Pt(EDTC)₂ cristallin à différentes températures. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 458 nm.

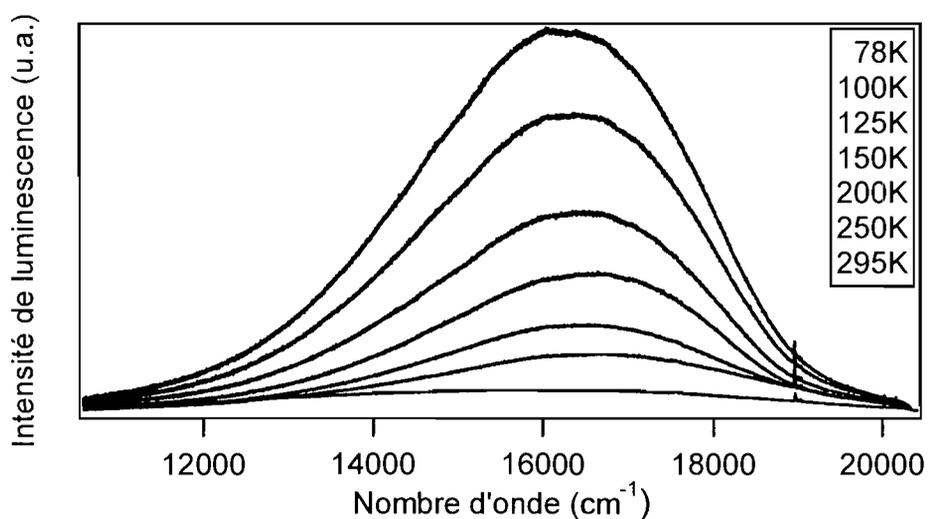


Figure 3.34 : Spectres de luminescence du Pt(PDTC)_2 cristallin à différentes températures. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

La figure 3.35, quant à elle, montre un spectre à basse température (15 K) du Pt(EDTC)_2 (provenant d'une autre série de mesures que celle montrée à la figure 3.33) montrant une progression vibronique peu résolue, qui sera analysée dans la section 3.5.

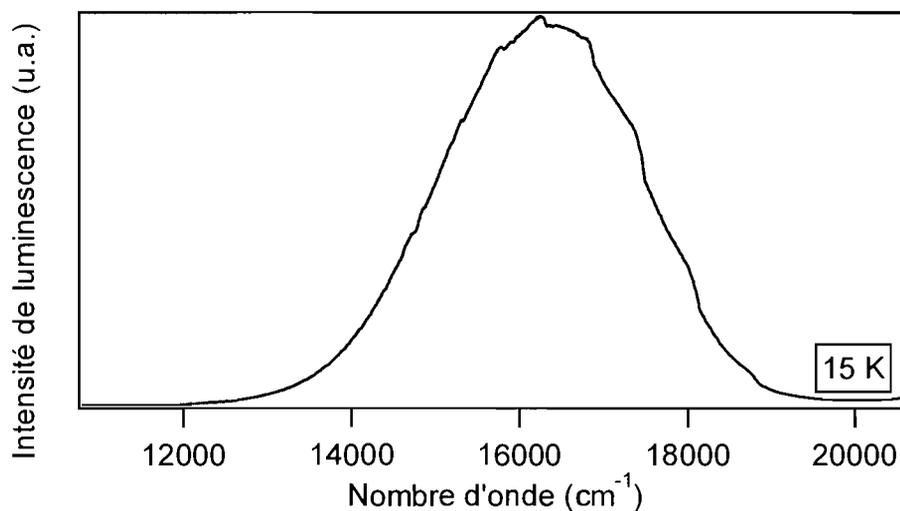


Figure 3.33 : Spectre de luminescence du Pt(EDTC)_2 cristallin à 15 K. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 458 nm.

Les durées de vie de luminescence du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ à différentes températures sont indiquées à la figure 3.36. Elles ont été mesurées à une longueur d'onde proche du maximum de la bande d'émission ($16\,667\text{ cm}^{-1}$). Alors que la luminescence du complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ décroît entre 5 et 200 K de $320\ \mu\text{s}$ à $0.3\ \mu\text{s}$,³⁰ le complexe de platine(II) dithiocarbamate étudié possède des durées de vie de luminescence beaucoup plus grandes, soit entre $700\ \mu\text{s}$ (77 K) et $145\ \mu\text{s}$ (200 K). Cette tendance est contraire à celle du complexe $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$, qui possédait une durée de vie de luminescence à basse température plus courte que le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ ($600\ \mu\text{s}$ versus $947\ \mu\text{s}$).

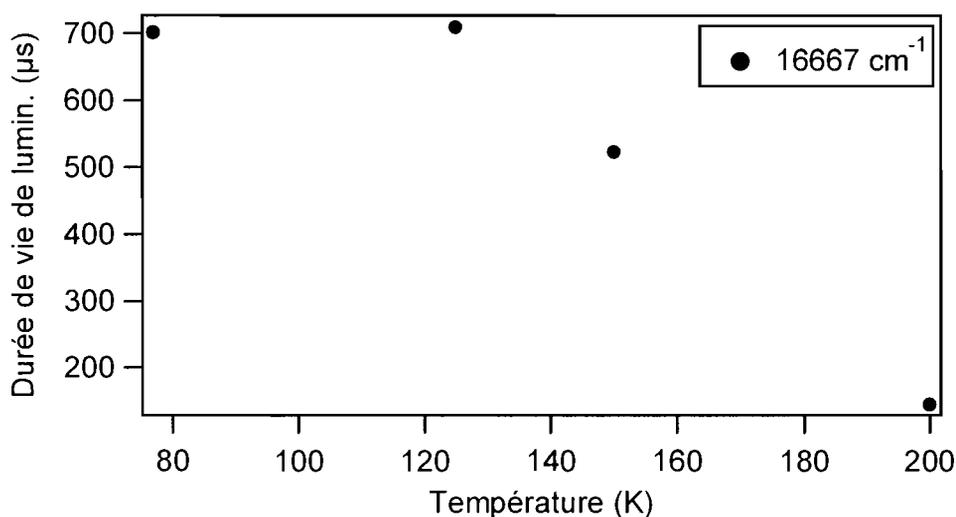


Figure 3.36: Durée de vie de la luminescence du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ à 16667 cm^{-1} en fonction de la température. La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm et provient d'un laser pulsé.

Alors que les complexes de palladium(II) dithiocarbamates voyaient leur bande de luminescence se déplacer vers le rouge avec une température croissante, les complexes de platine(II) équivalents montrent plutôt un décalage vers le bleu, selon des pentes de $+2.5 (\pm 0.5)\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $+3.3 (\pm 0.7)\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour le $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (voir figures 3.37 et 3.38).

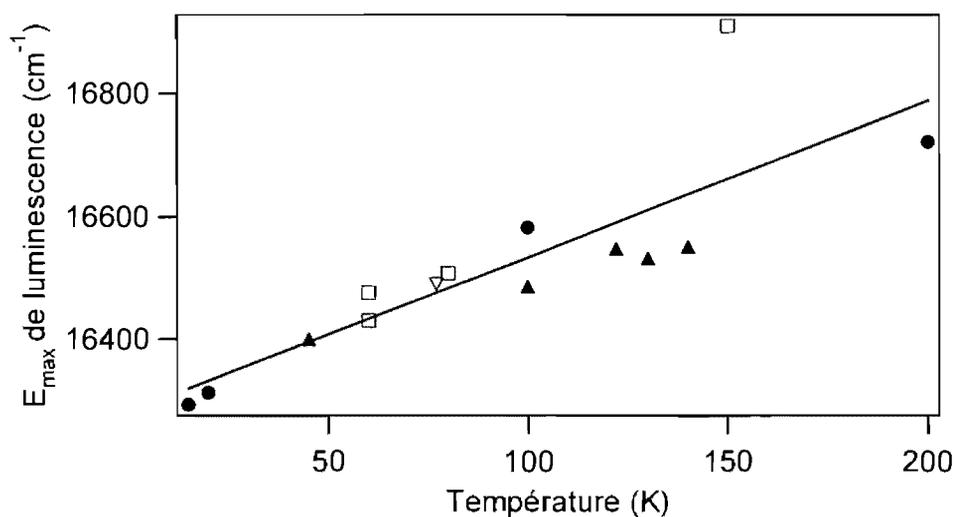


Figure 3.37 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $+2.5 (\pm 0.5) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

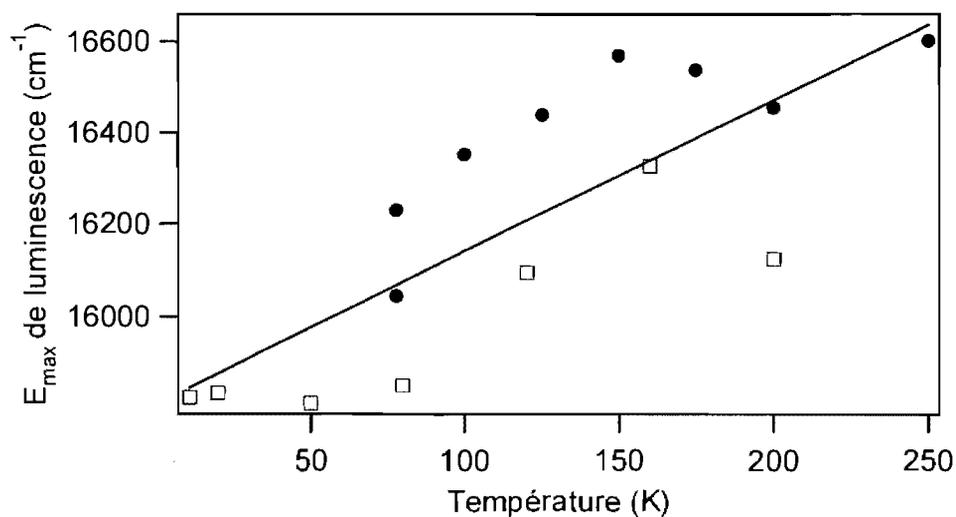


Figure 3.38 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $+3.3 (\pm 0.7) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Le suivi des modes vibrationnels en fonction de la température peut être retrouvé dans les figures 3.39 et 3.40, qui montrent les spectres Raman à diverses températures pour les deux composés. Les figures 3.41, 3.42 et 3.43 montrent la

variation en énergie de chacune des bandes, lors que les tableaux 3.11 et 3.12 indiquent de manière quantitative ces variations.

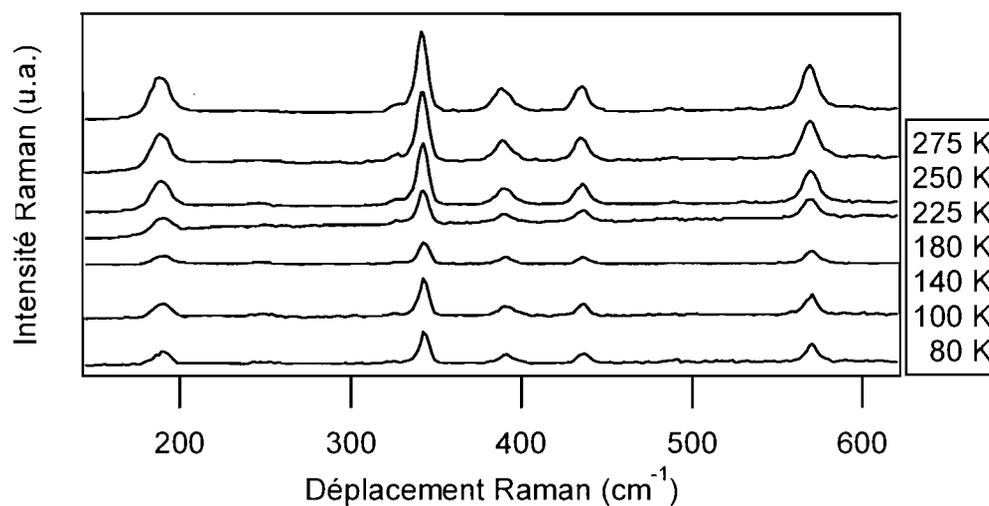


Figure 3.39: Spectres Raman à différentes températures du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ pour la région de 145 à 620 cm^{-1} .

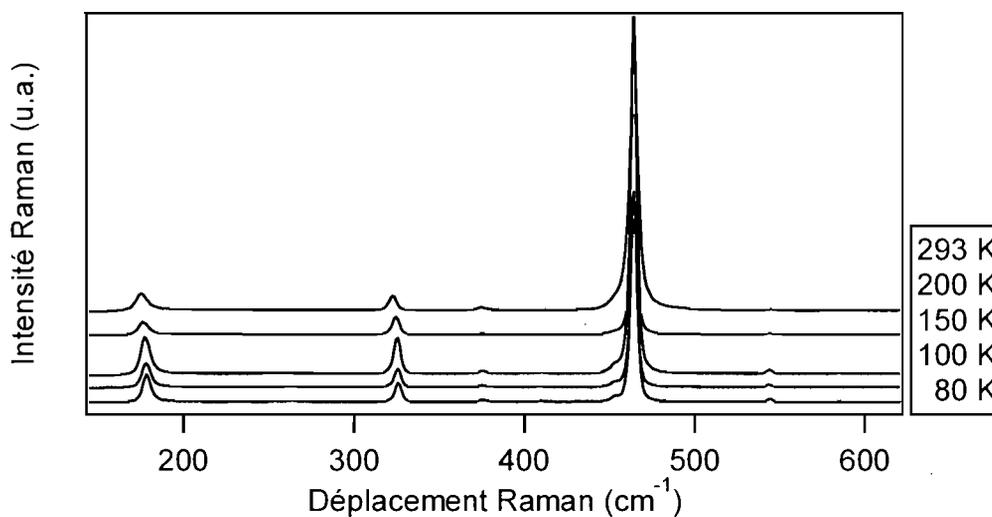


Figure 3.40: Spectres Raman à différentes températures du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région de 145 à 620 cm^{-1} .

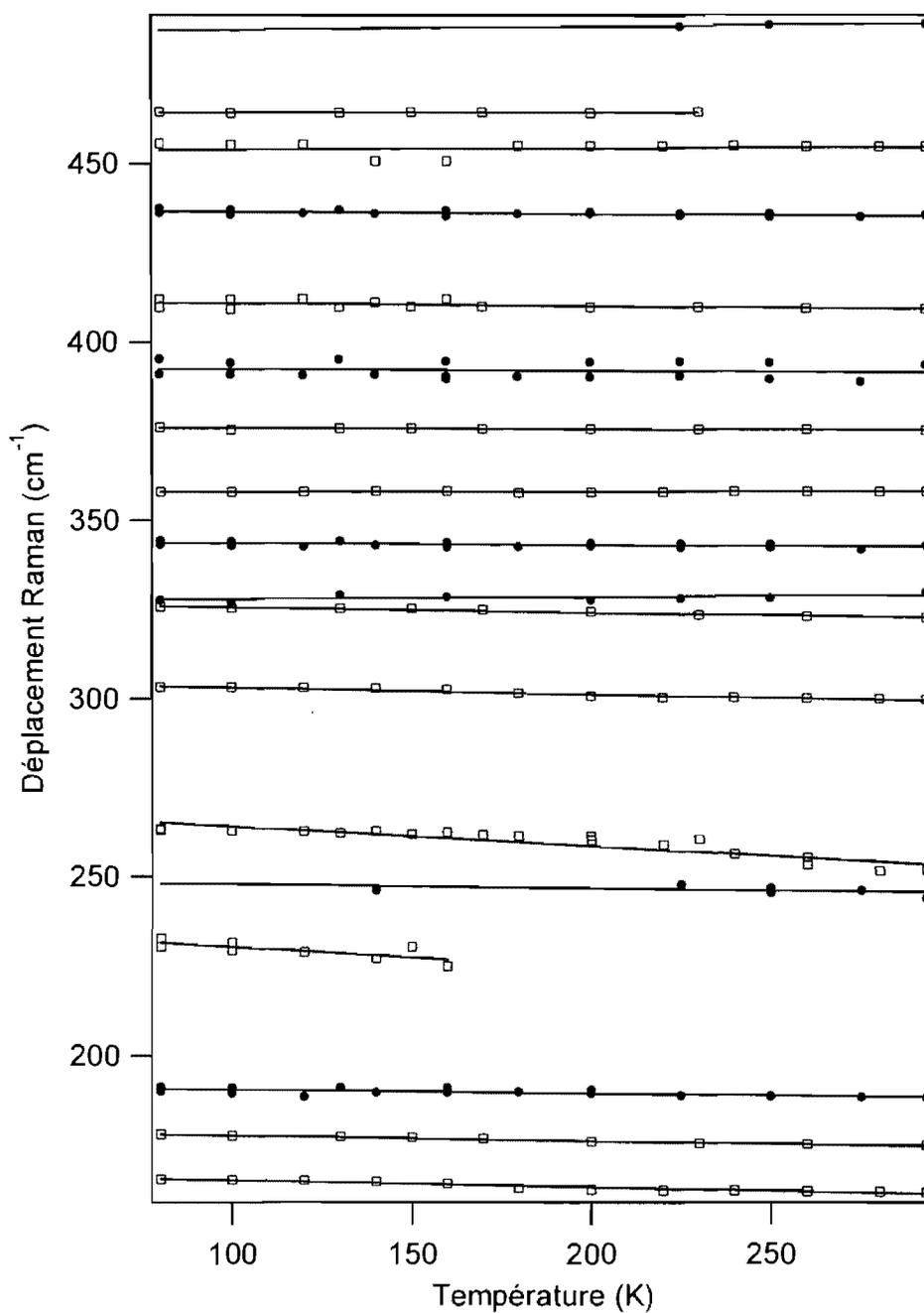


Figure 3.41 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ (cercles noirs) et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

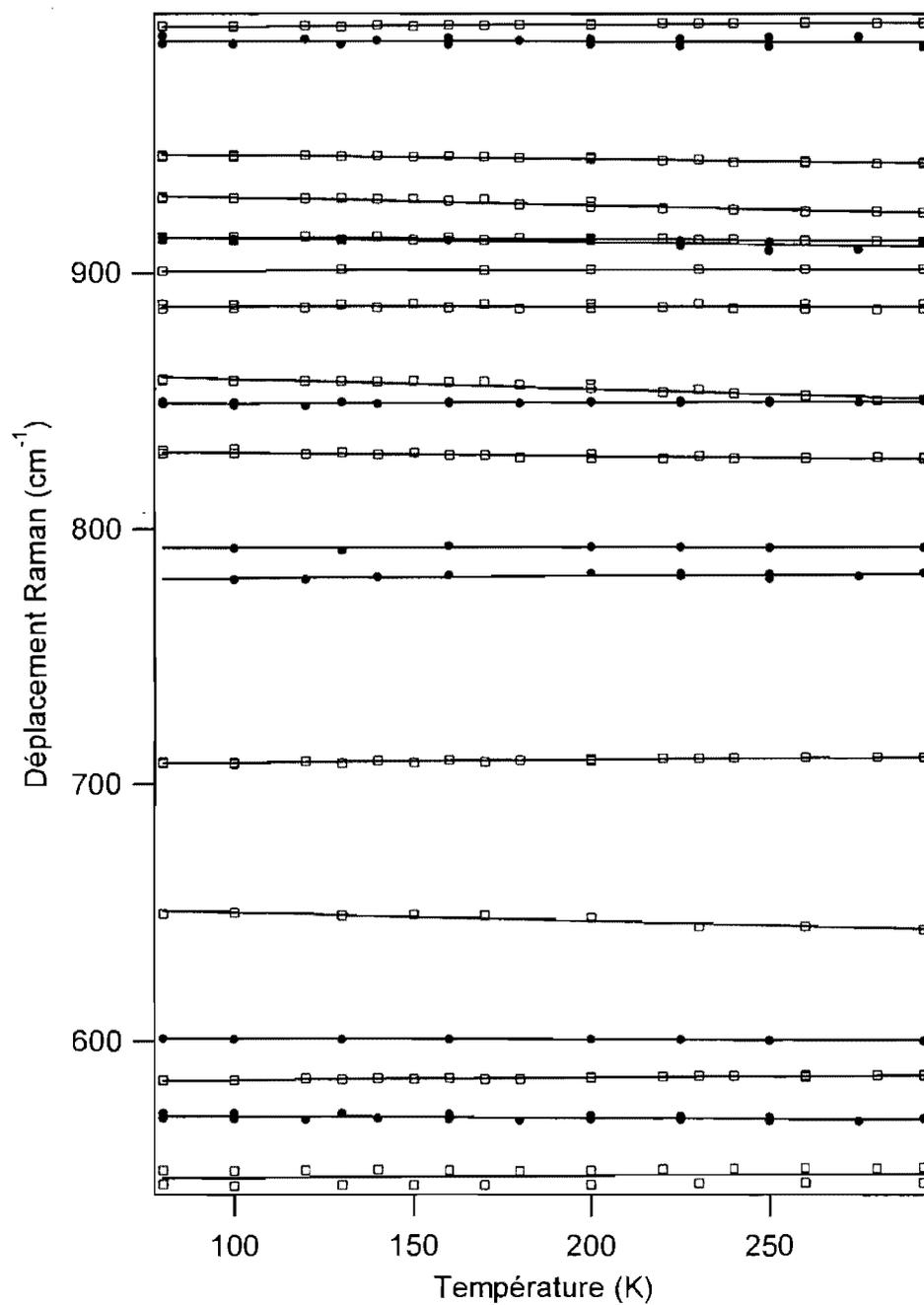


Figure 3.42 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ (cercles noirs) et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

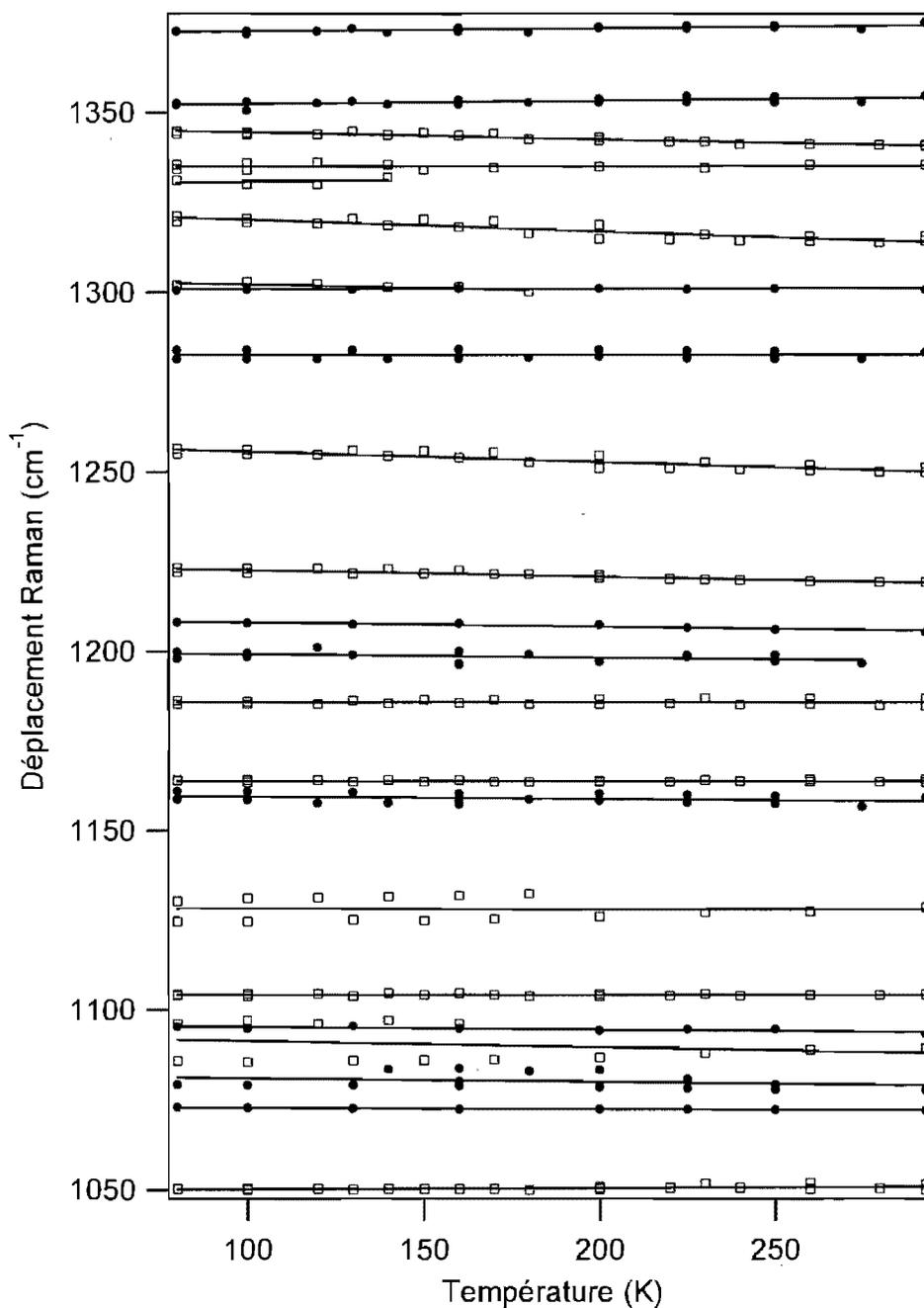


Figure 3.41 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de Pt(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pt(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)
188.5	-0.0107	1072.7	+0.0004
244.0	-0.0119	1078.1	-0.0097
330.1	+0.0063	1093.6	-0.0074
343.0	-0.0055	1159.3	-0.0059
393.8	-0.0053	1196.7*	-0.0087
435.7	-0.0064	1205.5	-0.0119
488.9	-0.0072	1283.5	+0.0003
570.3	+0.0089	1301.0	+0.0013
600.2	-0.0029	1354.7	+0.0095
782.8	+0.0090	1374.9	+0.0094
792.7	+0.0026	1435.8	+0.0019
850.4	+0.0041	1444.8**	-0.0031
912.1	-0.0156	1450.2	-0.0005
987.8	-0.0022	1455.6	-0.0048

Tableau 3.9: Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(EDTC)₂ en fonction de la température (de 80 à 293 K). L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K, sauf : * = 275 K et ** = 250 K.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)
162.2	-0.0194	923.7	-0.0295
175.3	-0.0157	942.9	-0.0153
224.8*	-0.0595	997.2	+0.0077
251.6	-0.0558	1052.2	+0.0042
299.7	-0.0201	1089.5	-0.0177
322.8	-0.0157	1104.4	-0.0002
358.2	-0.0030	1128.6	-0.0003
375.3	-0.0030	1164.3	-0.0003
409.2	-0.0009	1186.7	-0.0004
454.7	+0.0030	1219.4	-0.0181
464.3**	-0.0001	1251.2	-0.0286
545.3	+0.0087	1300.2 [†]	-0.0200
586.7	0.0099	1315.8	-0.0314
643.1	-0.0328	1332 [‡]	+0.0135
710.7	+0.0126	1335.6	+0.0011
827.4	-0.0122	1340.8	-0.0188
850.7	-0.0398	1448.5	+0.0098
887.9	-0.0001	1456.3 [#]	-0.0055
901.8	+0.0033	1473.0	+0.0079
912.5	-0.0054	1518.1	-0.0499

Tableau 3.10: Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(PDTC)₂ en fonction de la température (de 80 à 293 K). L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K, sauf : * = 260 K, ** = 230 K, [†] = 180 K et [‡] = 140 K et [#] = 200K.

3.4.3 : Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable

De la même façon que pour les complexes de palladium(II) dithiocarbamates, la luminescence des complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ gagne énormément en intensité lorsqu'une pression est appliquée, atteignant un maximum vers 20 à 30 kbar. Les figures 3.44 et 3.45 permettent d'observer ces changements spectraux, alors que les figures 3.46 et 3.48 montrent la variation du maximum de la bande avec la pression pour les deux systèmes. La figure 3.47 montre la variation dans la largeur de la bande avec la température et avec la pression pour $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ afin de montrer que la nature de la transition est la même dans les deux expériences.

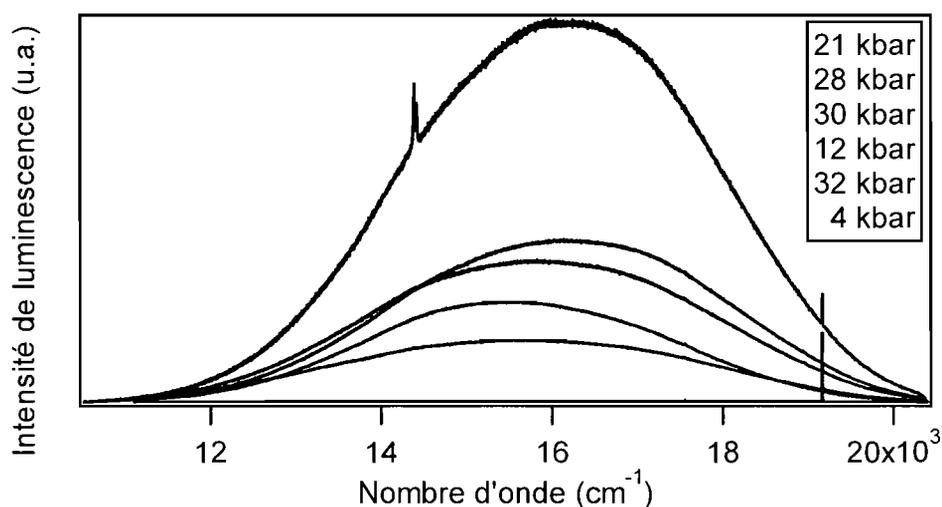


Figure 3.44 : Spectres de luminescence du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ cristallin à pression variable. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le double pic étroit vers 14400 cm^{-1} provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité de la bande Raman du diamant (vers 19152 cm^{-1} , correspondant à une fréquence de 1340 cm^{-1}) car aucune bande Raman provenant du composé n'était visible dans tous les spectres d'émission.

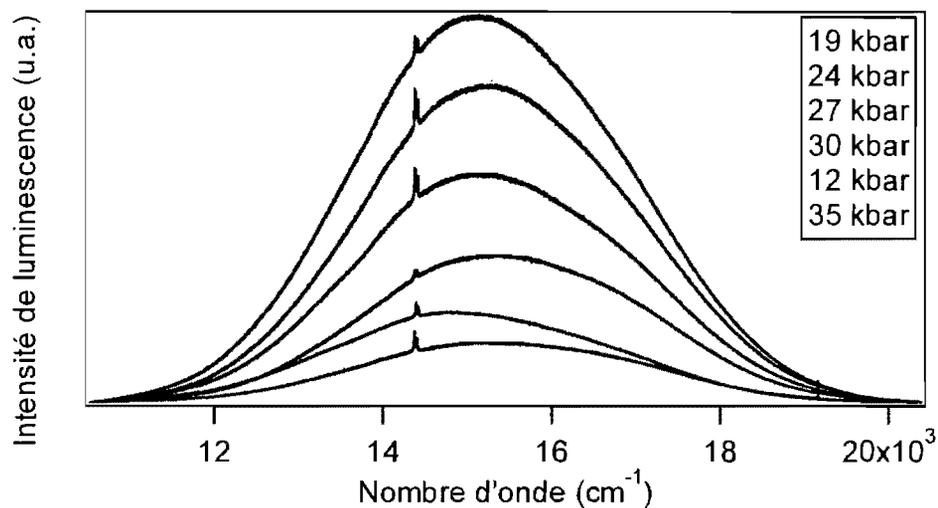


Figure 3.45 : Spectres de luminescence du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ cristallin à pression variable. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le double pic étroit vers 14400 cm^{-1} provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité de la bande Raman du diamant (vers 19152 cm^{-1} , correspondant à une fréquence de 1340 cm^{-1}) car aucune bande Raman provenant du composé n'était visible dans les spectres d'émission.

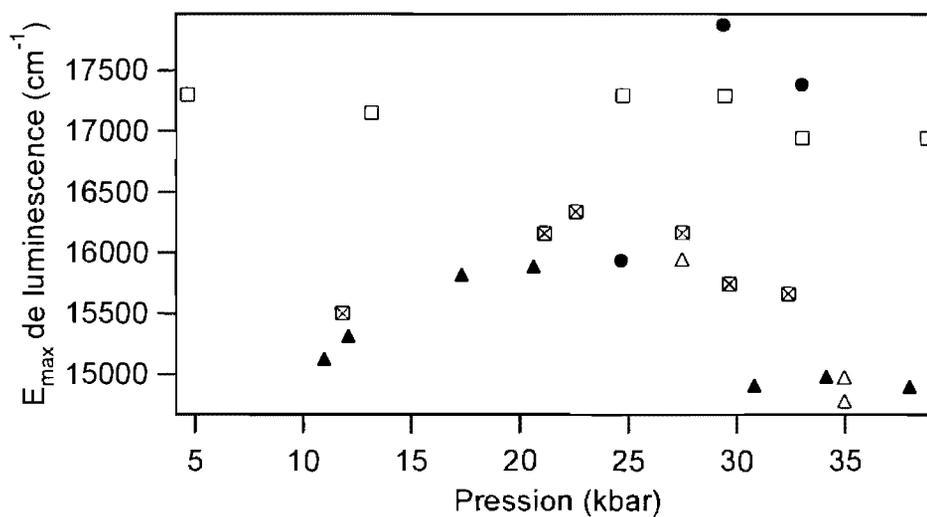


Figure 3.46 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. Les cercles pleins indiquent les valeurs à la décompression.

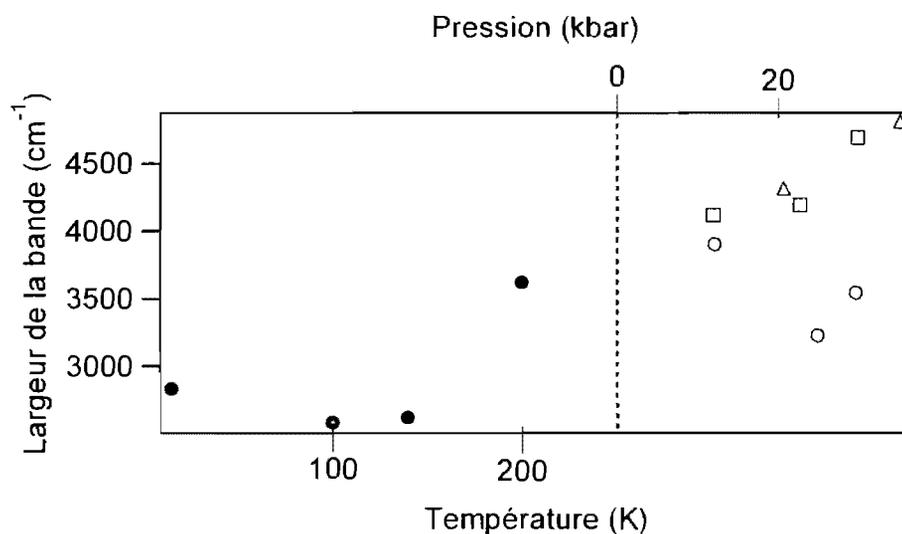


Figure 3.47 : Largeur de la bande de luminescence en fonction de la température (ronds noirs, abscisse en bas) et de la pression (formes blanches, abscisse en haut) pour le Pt(EDTC)₂.

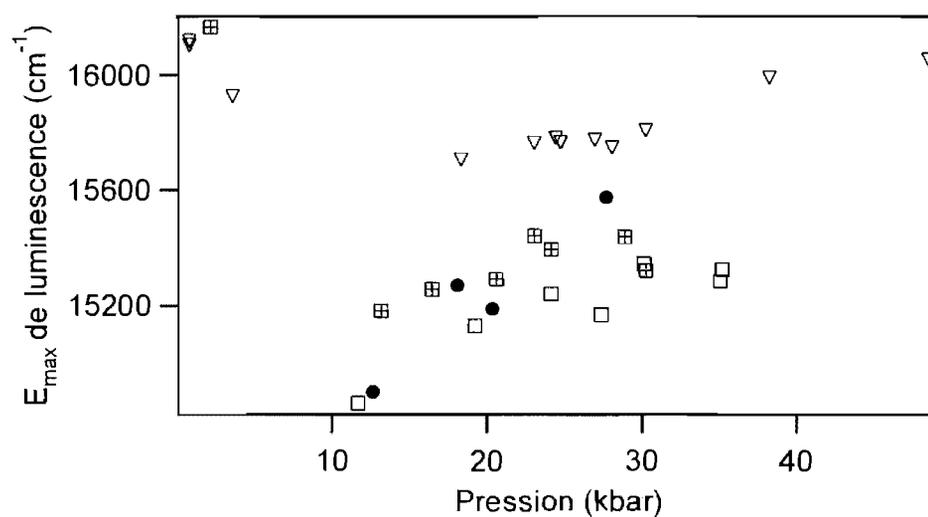


Figure 3.48 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le Pt(PDTC)₂. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes.

Les spectres Raman montrent également des changements au fur et à mesure que la compression augmente (voir figures 3.49 et 3.50). Pour le Pt(EDTC)₂, certaines bandes se dédoublent à partir d'environ 20 kbar. C'est le cas des bandes à plus basse énergie (vers 200 cm⁻¹), ainsi que des bandes vers 400 et 440 cm⁻¹. La bande avant 600 cm⁻¹ montre également une nouvelle bosse à pression élevée. Le

relief du spectre Raman du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (figure 3.50) change peu avec la pression. Les bandes de cette région spectrale se déplacent vers les plus hautes énergies pour les deux composés.

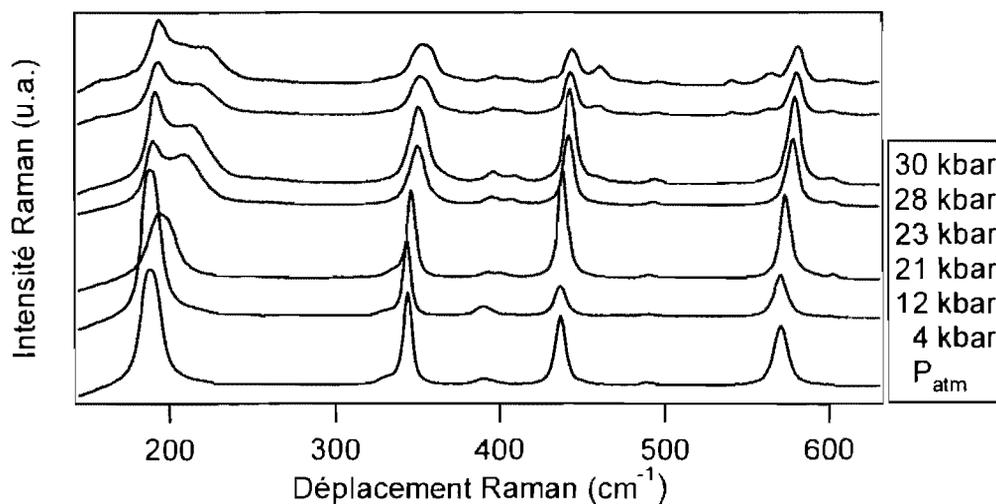


Figure 3.49 : Spectres Raman à différentes pressions du $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ pour la région de 145 à 630 cm^{-1} .

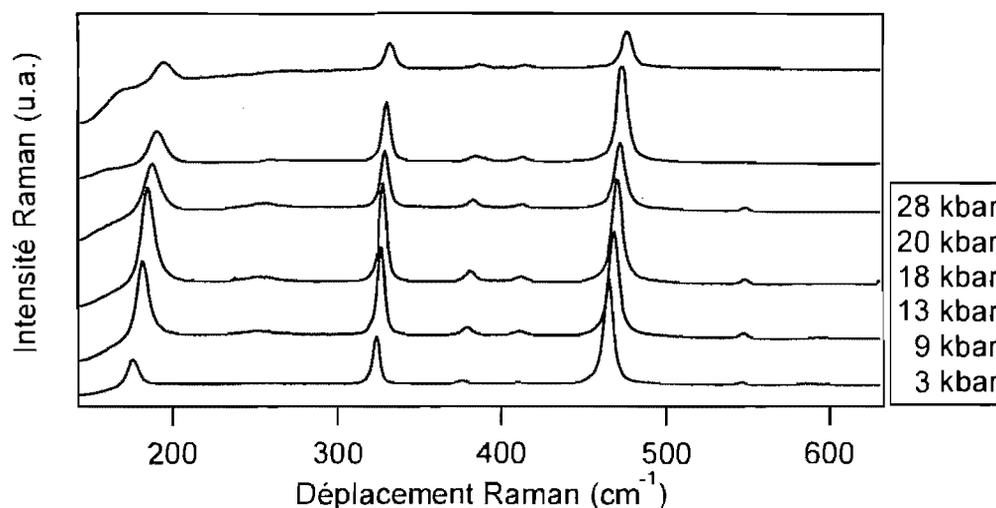


Figure 3.50 : Spectres Raman à différentes pressions du $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ pour la région de 145 à 630 cm^{-1} .

Les figures 3.51 à 3.53 ainsi que les tableaux 3.13 et 3.14 montrent le suivi des bandes Raman en fonction de la pression. La plupart des points suivent des pentes positives et linéaires, ce qui montre qu'une augmentation dans la force des liaisons chimiques est induite par la compression, sans de transition de phase.

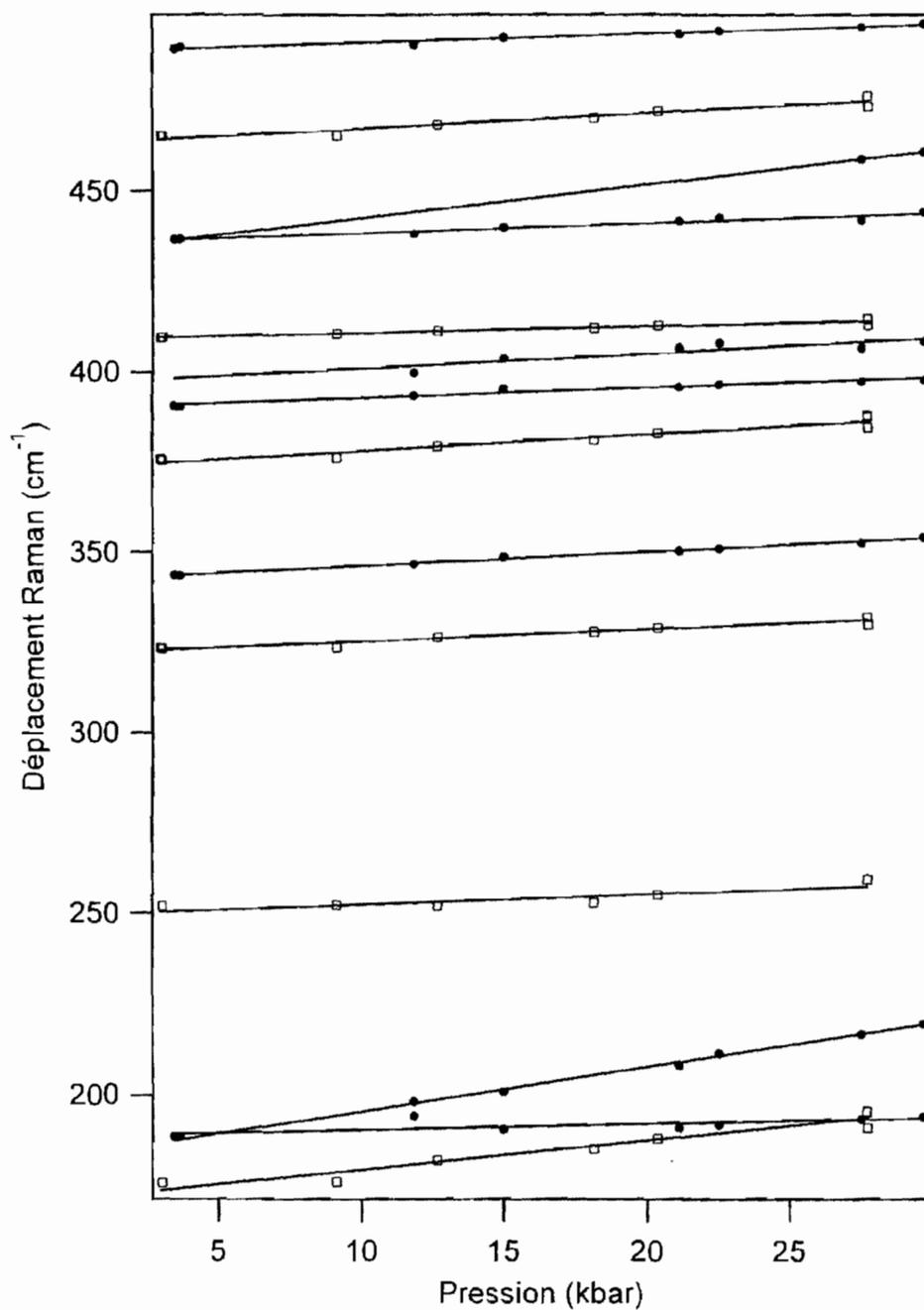


Figure 3.51 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de Pt(EDTC)₂ (cercles noirs) et de Pt(PDTC)₂ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm⁻¹. Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

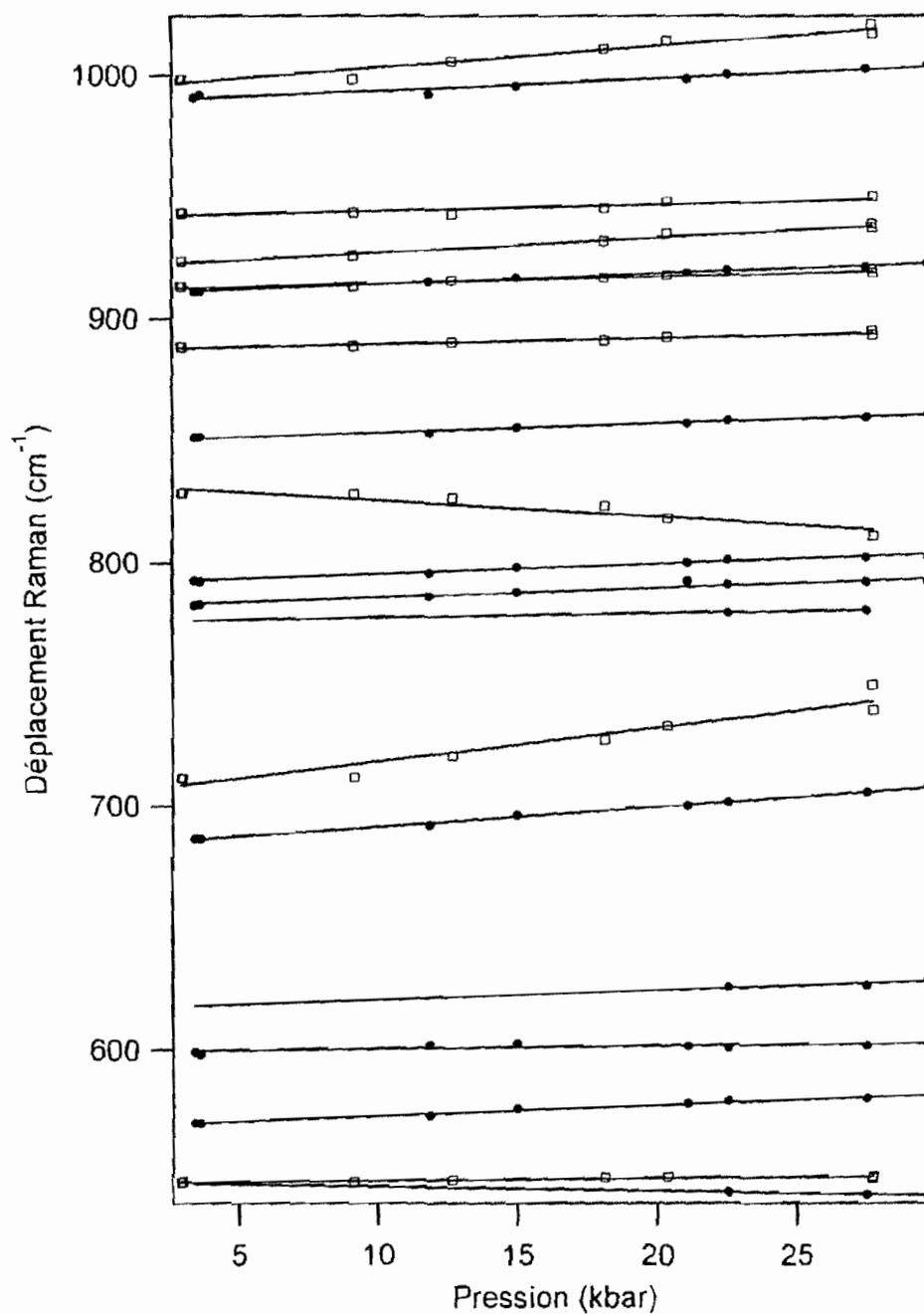


Figure 3.52 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ (cercles noirs) et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

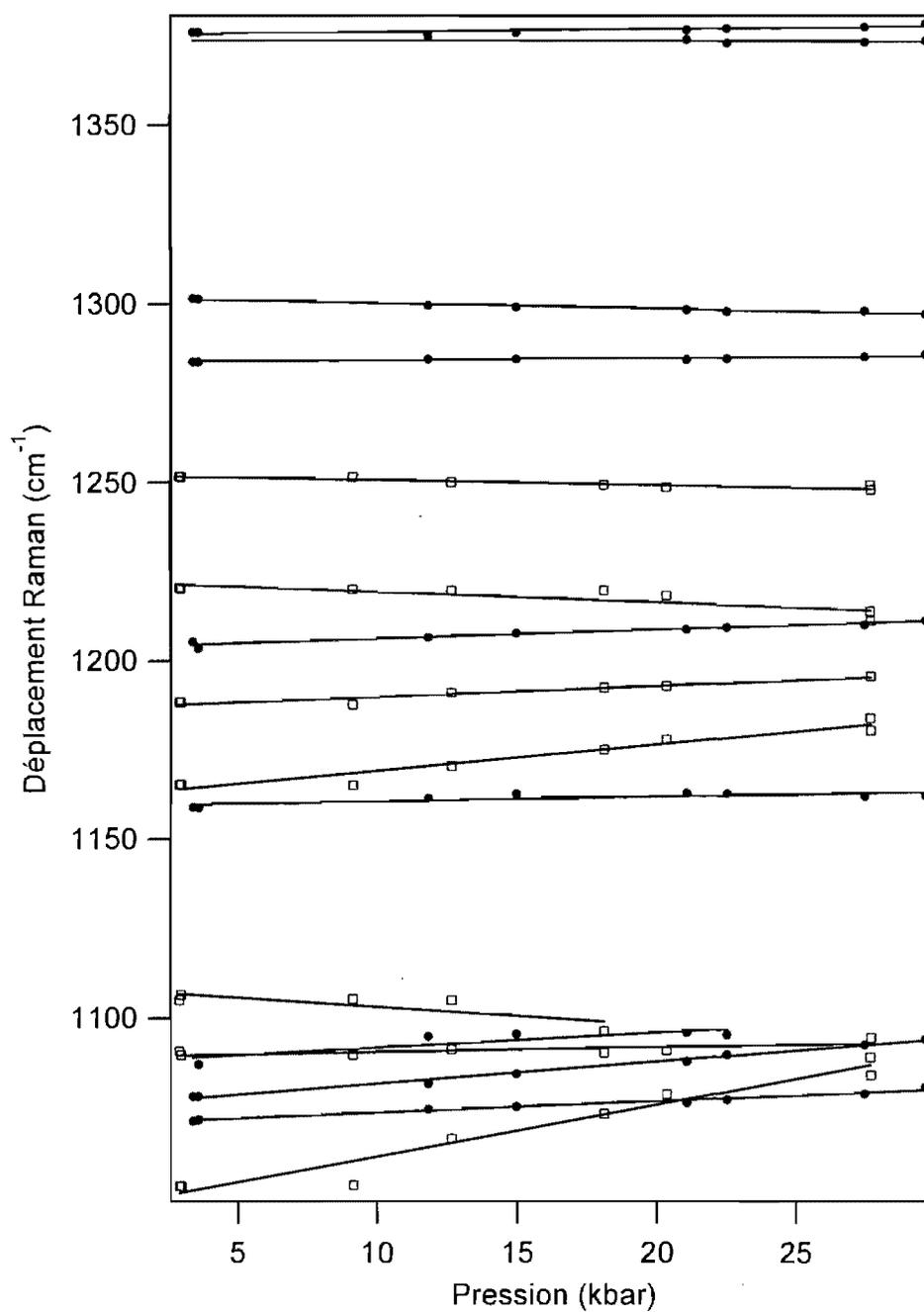


Figure 3.53: Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ (cercles noirs) et de $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (carrés blancs) pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 1400 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)
183.3*	+1.2177	912.1	+0.4416
188.5	+0.1664	987.8	+0.4862
343.0	+0.3928	1072.7	+0.3135
393.8	+0.2910	1078.1	+0.6089
396.8	+0.4174	1087.7*	+0.4125
433.3*	+0.9355	1159.3	+ 0.1338
435.7	+0.2810	1205.5	+0.2497
488.9*	+0.2591	1283.5	+ 0.0598
546.6*	-0.1731	1301.0	-0.1617
570.3	+0.4324	1373.5*	-0.0192
600.2	+0.1147	1374.9	+0.0777
617.0*	+0.3859	1435.8	+0.0339
683.6*	+0.8110	1450.2	-0.0040
776.2*	+0.1656	1455.6	+0.1546
782.8	+ 0.3911	1525.9*	+0.776
792.7	+0.4146	1538.2*	+0.8516
850.4	+0.3628		

Tableau 3.11: Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(EDTC)₂ en fonction de la pression. L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K à pression ambiante, sauf * qui représentent l'ordonnée à l'origine (P= 0 kbar) des régressions linéaires.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)
175.3	+0.8038	1052.2	+1.4252
251.6	+0.2905	1089.5	+0.1336
322.8	+0.3451	1104.4	-0.5057
375.3	+0.4651	1164.3	+0.7286
409.2	+0.1889	1186.7	+0.3028
464.3	+0.4357	1219.4	-0.3003
545.3	+0.0979	1251.2	-0.1395
710.7	+1.3867	1448.5	+0.1319
827.4	-0.6744	1473.0	-0.0937
887.9	+0.2250	1518.1	+0.2371
912.5	+0.2777		
923.7	+0.6077		
942.9	+0.2562		
997.2	+0.8816		

Tableau 3.12: Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de Pt(PDTC)₂ en fonction de la pression. L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K à pression ambiante.

3.5 Discussion des résultats spectroscopiques obtenus pour les complexes de dithiocarbamates de palladium(II) et de platine(II)

Dans cette section seront discutés les résultats les plus révélateurs de cette étude sur ces complexes didentates de palladium(II) et de platine(II). Tout d'abord, les spectres de luminescence à basse température montrant un relief seront analysés en détail afin de tirer des conclusions sur les mouvements de la molécule impliqués lors de la transition électronique de luminescence. Ensuite, il sera question de comparer les résultats obtenus en spectroscopie de luminescence à température variable pour les composés de palladium(II) avec ceux pour les composés de platine(II). Finalement, les résultats spectroscopiques à pressions variables seront discutés et comparés avec ceux obtenus pour les complexes plans carrés simples comme les $[M(SCN)_4]^{2-}$ ($M = Pd(II), Pt(II)$).³⁰⁻³²

3.5.1 : Spectres calculés selon les spectres d'émission à basse température

À la température de l'hélium liquide, certains complexes des dithiocarbamates possèdent des spectres de luminescence montrant une certaine résolution, soit un relief désigné par le terme de progression vibronique. Parmi les quatre complexes étudiés dans cette section, il a été possible de détecter de tels spectres avec les deux complexes de palladium(II) $Pd(EDTC)_2$ et $Pd(PDTC)_2$ et un seul des complexes de platine(II), soit le $Pt(EDTC)_2$. Ceux-ci sont reproduits aux figures 3.55 à 3.57. L'intervalle entre les sommets d'une progression vibronique correspond à la valeur d'énergie d'un mode vibrationnel stimulé par la transition électronique de luminescence. Notons que plusieurs modes vibrationnels peuvent se manifester, comme il était le cas pour les $(n-Bu_4N)_2M(SCN)_4$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) où un relief complexe était observé.^{16,30,31} Selon le modèle des puits d'énergie potentielle présenté

au chapitre 1 (illustré à la figure 1.3), le mode vibrationnel observé ainsi correspond à un mode vibrationnel de la molécule à l'état fondamental. Il est donc possible de retracer ce même mode dans les spectres vibrationnels Raman. Notons que les modes vibrationnels observés dans la progression vibronique d'un spectre d'absorption, quant à eux, seront ceux caractérisant l'état excité.

Pour les trois complexes montrant une progression vibronique dans leur spectre de luminescence, soient les $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$, $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ et $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$, l'intervalle entre les maxima de la progression se situent entre 350 et 400 cm^{-1} , ce qui correspond aux énergies des modes d'élongation métal-soufre de type symétrique a_{1g} dans les complexes de dithiocarbamates, selon l'attribution des bandes Raman présentée au tableau 3.2. Le fait que la progression vibronique provient de ce mode vibrationnel indique que la distance entre le métal et les atomes de soufre du ligand change lors de la transition électronique de luminescence (et d'absorption). Cet effet peut être visualisé en comparant les orbitales HOMO et LUMO impliquées, telles que calculées par DFT⁷⁸ et présentées à la figure 3.54. Notons que les régions de densité électronique calculées ici sont très similaires à celles d'un plan carré idéalisé.¹⁶

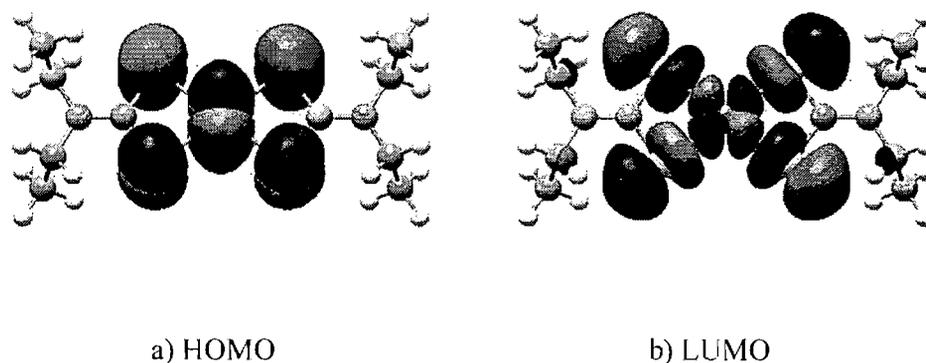


Figure 3.54 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT pour $\text{M}(\text{EDTC})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) : orbitales HOMO et LUMO.

Lors de la désexcitation, un électron passe de la LUMO, de nature $d_{x^2-y^2}$ formant une interaction σ hors-phase avec les atomes de soufre (voir figure 3.52), à la HOMO, de nature mixte d_{xz}/d_{yz} formant une interaction π hors-phase avec les ligands.

Il est connu qu'une interaction de type π^* est moins fortement hors-phase qu'une σ^* , et que le changement dans la distribution des électrons occasionné lors de la transition fera changer la longueur des liaisons et ainsi vibrer la molécule selon ce mode vibrationnel.

Il est maintenant établi que les puits d'énergie potentielle correspondant à l'état fondamental et à l'état excité du système sont décalés le long de la coordonnée de cette vibration métal-soufre (voir figure 1.3). Il est alors possible, à l'aide de ce modèle, de recréer un spectre théorique calculé avec les paramètres suivants, obtenus expérimentalement en spectroscopie d'absorption et de luminescence : la fréquence de vibration ν stimulée par la transition électronique, la valeur de l'origine électronique E_0 provenant du croisement entre la bande de luminescence et d'absorption correspondante et représentant l'écart en énergie (en ordonnée sur la figure 1.3) entre les puits de potentiel, et finalement le paramètre ΔQ , soit l'écart le long de la coordonnée normale Q (en abscisse sur la figure 1.3) entre les puits, où Q représente la modification structurale impliquée dans la vibration métal-ligand ν . Les paramètres ont dû être ajustés afin de reproduire le mieux possible la forme du spectre. Le facteur d'atténuation Γ utilisé est lié à la largeur des pics de la progression. Les détails de calculs sont décrits dans des études précédentes.^{16,30} Dans les trois cas illustrés aux figures 3.55 à 3.57, un Γ plus petit que nécessaire a été utilisé dans le spectre calculé pour montrer clairement la concordance entre les maxima de la progression vibronique du spectre expérimental. Les figures 3.55 à 3.57 comparent les spectres d'émission expérimentaux à basse température avec les spectres calculés pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$, le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ et le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$, respectivement.

Les énergies des modes vibrationnels d'élongation symétrique métal-soufre utilisés pour faire les ajustements présentés aux trois figures précédentes sont identiques à celles des bandes observées dans les spectres Raman à la température ambiante (voir figure 3.3), sauf pour le complexe $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$, où une énergie légèrement plus élevée engendrait une forme spectrale plus proche du spectre

expérimental (390 cm^{-1} dans le spectre calculé versus 382 cm^{-1} dans le spectre Raman).

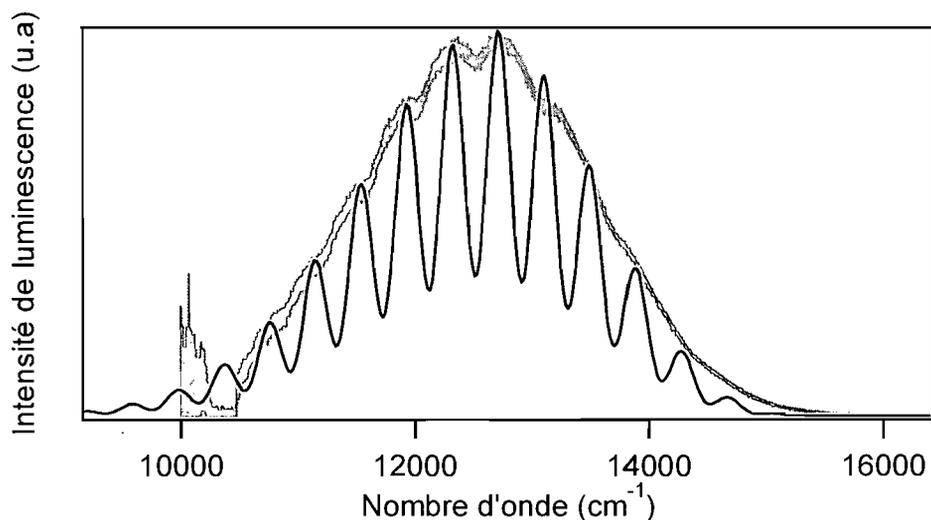


Figure 3.55 : Spectre de luminescence expérimental à 7 K (trait gris épais) et calculé (trait noir) pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants : $\Gamma = 75\text{ cm}^{-1}$, $E_0 = 15050\text{ cm}^{-1}$, Fréquence $\nu_1 = 390\text{ cm}^{-1}$, $\Delta Q(\nu_1) = 3.85$.

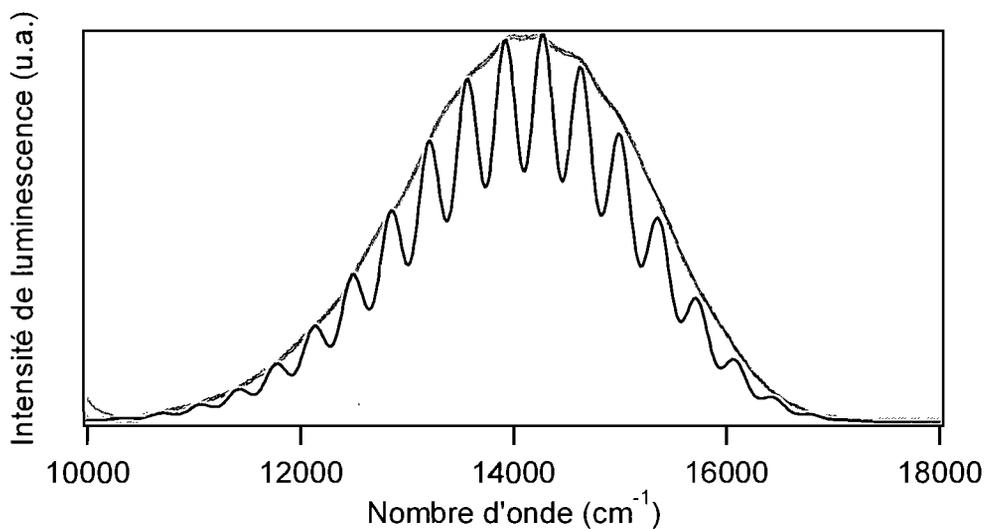


Figure 3.56 : Spectre de luminescence expérimental à 6 K (trait gris) et calculé (trait noir) pour le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants : $\Gamma = 85\text{ cm}^{-1}$, $E_0 = 17500\text{ cm}^{-1}$, Fréquence $\nu_1 = 358\text{ cm}^{-1}$, $\Delta Q(\nu_1) = 4.61$.

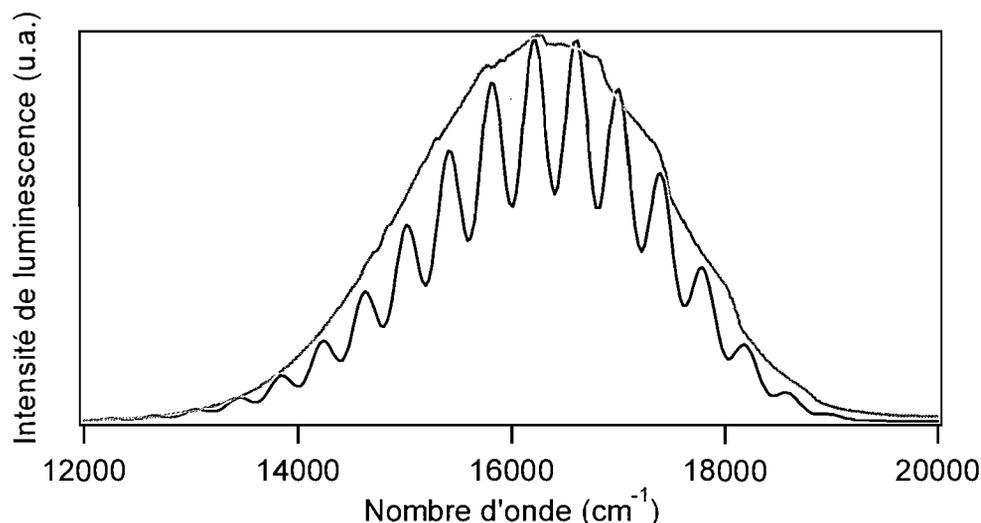


Figure 3.57: Spectre de luminescence expérimental à 15 K (trait gris) et calculé (trait noir) pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants : $\Gamma = 90 \text{ cm}^{-1}$, $E_0 = 19360 \text{ cm}^{-1}$, Fréquence $\nu_1 = 394 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta Q(\nu_1) = 4.15$.

L'ajustement du spectre calculé sur le spectre expérimental est beaucoup moins convaincant pour le $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ que pour les complexes de palladium(II). La forme du spectre expérimental à basse température (voir figure 3.57) est inhabituelle, ce qui porte questionner sa qualité et rend plus difficile l'ajustement d'un spectre calculé.

Le tableau 3.13 montre les différents paramètres utilisés dans les calculs de spectres d'émission pour les trois composés des ligands dithiocarbamates dont les spectres ont été modélisés ainsi que pour les complexes plans carrés simples $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$).³⁰ Les spectres expérimentaux (d'absorption et d'émission) des composés des ligands thiocyanates montrent une résolution beaucoup plus nette et complexe, permettant d'ajouter la contribution de plusieurs modes vibrationnels dans le spectre calculé.^{16,30} Cela montre que plusieurs modes vibrationnels sont stimulés lors de la transition électronique d'absorption ou d'émission.

Paramètre	Pd(EDTC) ₂	Pd(PDTC) ₂	(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ Pd(SCN) ₄	Pt(EDTC) ₂	(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ Pt(SCN) ₄
E _{max} (cm ⁻¹)	12800	14300	12390	16300	14440
E ₀ (cm ⁻¹)	15050	17500	14343	19360	16806
v ₁ (cm ⁻¹)	390	358	274 (a _{1g}) v ₂ = 260 (b _{1g}) v ₃ = 140 (b _{2g}) v ₄ = 113	394	303 (a _{1g}) v ₂ = 290 (b _{1g}) v ₃ = 257 v ₄ = 151 (b _{2g}) v ₅ = 132
ΔQ (sans dimension)	3.95	4.61	3.55 ΔQ ₂ = 1.48 ΔQ ₃ = 1.67 ΔQ ₄ = 1.14	4.15	3.75 ΔQ ₂ = 0.71 ΔQ ₃ = 1.92 ΔQ ₄ = 1.22 ΔQ ₅ = 1.05

Tableau 3.13: Paramètres des spectres calculés ajustés sur les spectres expérimentaux à basse température pour les complexes de palladium(II) et de platine(II) dithiocarbamates; comparaison avec les valeurs pour les complexes de thiocyanates (*n*-Bu₄N)₂ M(SCN)₄ (M=Pd(II), Pt(II)).³⁰

Les modes vibrationnels d'élongation totalement symétrique (a_{1g}) (entre 274 et 394 cm⁻¹ selon le métal et les ligands) se manifestent dans la progression vibronique des spectres d'émission à basse température des cinq complexes (voir tableau 3.13) avec une contribution importante. L'écart entre les puits d'énergie selon la coordonnée normale de ce mode ΔQ est plus grand que pour les autres coordonnées normales. En effet, dans le cas des complexes (*n*-Bu₄N)₂M(SCN)₄ (M= Pd(II), Pt(II)),³⁰ les modes d'élongation non-totalement symétrique (b_{1g}) (260 cm⁻¹ pour le complexe de palladium(II) et 290 cm⁻¹ pour celui de platine(II)) et de cisaillement (b_{2g}) (140/151 cm⁻¹) se manifestent dans les spectres électroniques, mais possèdent des ΔQ de deux à cinq fois plus petits.

Les valeurs de ΔQ obtenus pour le mode d'élongation a_{1g} des complexes de dithiocarbamates s'apparentent à celles des complexes de thiocyanates (autour de 4),³⁰ ce qui montre que les puits d'énergie potentielle des états électroniques fondamental et excité sont décalés d'environ la même valeur selon la coordonnée normale de l'élongation métal-soufre totalement symétrique. Cela signifie que la variation dans la longueur des liaisons métal-soufre lors de la transition d'émission est similaire pour

tous les composés vus dans cette section. Il semble même que, étant donné leurs ΔQ légèrement plus grands, les complexes de dithiocarbamates montrent une plus grande différence structurale que les complexes $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2 \text{M}(\text{SCN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$),³⁰ et ce, malgré leur structure de type chélate qui laisserait supposer intuitivement un maintien plus ferme des distances interatomiques et des angles de liaison. Il est cependant plausible que les modes de cisaillement et d'élongation non-totalement symétrique soient bloqués et ne soient pas stimulés lors de la transition électronique de luminescence, ce qui expliquerait que la progression vibronique ne montre pas ces modes de vibrations. Par contre, la résolution des spectres expérimentaux à basse température des composés $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$, $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$ et $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ est insuffisante pour affirmer de manière définitive la contribution des modes vibrationnels b_{1g} et b_{2g} dans la structure vibronique. L'obtention de ces informations structurales aurait permis d'étudier plus en profondeur l'influence d'une substitution de ligand entre un thiocyanate et un chélate de nature similaire sur les propriétés spectroscopiques de complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II).

3.5.2 : Décalage du maximum du spectre de luminescence avec la température: différences entre les complexes de palladium(II) et de platine(II)

Il faut se rendre à l'évidence que même si les complexes de platine et le palladium ont des propriétés similaires, les chélates étudiés ici montrent des propriétés spectroscopiques différentes selon l'ion métallique qu'ils logent. Les résultats spectroscopiques à température variable montrent que le comportement de la bande de luminescence varie davantage selon le métal que selon le ligand dithiocarbamate utilisé. En effet, les deux complexes de palladium(II) voient leur maximum d'émission se déplacer vers le rouge lorsque la température augmente (-3.8 ± 0.8 et $-3.7 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour le $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ et le $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$, respectivement) alors que leurs analogues de platine(II) montrent un décalage vers le bleu du même ordre de grandeur ($+2.5 \pm 0.5$ pour $\text{Pt}(\text{EDTC})_2$ et $+3.3 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$). Cette

tendance se retrouve pour d'autres complexes de la littérature comme le $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2 \text{Pd}(\text{SCN})_4$ ¹⁶ et le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ ³⁰ dont la luminescence montre un décalage vers le rouge de -2.5 et $-2 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ respectivement, et le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ qui montre un déplacement spectral vers le bleu de $+1.7 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.³⁰ Plusieurs autres complexes de platine de nature similaire montrent également cette caractéristique, comme le $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ dont la bande d'émission de nature d-d se déplace vers le bleu de $+2.3 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.⁵⁸ Le complexe trimétallique de platine(II) qui sera étudié dans le chapitre 4 montre également un décalage vers le bleu de la luminescence avec une température croissante, tout comme les complexes de platine(II) dont il sera question au chapitre 5.

Le déplacement total de la bande de luminescence en fonction de la température résulte de la combinaison de deux facteurs ayant des effets contraires. Le décalage vers le rouge de la bande est attribuable à l'affaiblissement des liaisons métal-ligand à haute température, ce qui peut être visualisé à un déplacement des minima des puits d'énergie potentielle (figure 1.3) vers des valeurs de ΔQ plus grandes correspondant à des longueurs de liaisons plus grandes. Puisque l'état excité est caractérisé par des liaisons moins stables dû au peuplement des orbitales $d_{x^2-y^2}$ du métal formant une interaction σ^* hors-phase, le puits d'énergie potentielle de l'état excité se déplacera davantage sur l'axe ΔQ que le puit d'énergie de l'état fondamentale, ce qui résulte en une énergie de transition plus faible. Selon l'approche des orbitales moléculaires, cet affaiblissement des liaisons métal-ligands correspond à une déstabilisation de l'interaction de type σ stabilise simultanément la LUMO de nature σ^* , tandis que les interactions π et π^* sont moins affectée car plus faibles. Cela a pour effet de réduire graduellement l'écart HOMO-LUMO et de déplacer l'émission vers le rouge.

Le déplacement vers le bleu, quant à lui, provient du peuplement thermique des niveaux vibrationnels de l'état électronique excité qui se produit vers des niveaux de plus en plus hauts lorsque la température augmente. Lors de la désexcitation, l'ensemble des transitions entre ces niveaux vibrationnels de l'état excité et l'état

fondamental est décalé vers le bleu par rapport à la situation à basse température où les niveaux vibrationnels sont moins occupés. Il en résulte donc un décalage graduel vers le bleu de la bande d'émission.

Les deux effets causant un décalage vers le rouge ou vers le bleu du spectre de luminescence sont en compétition, et l'effet le plus important n'est pas le même pour les complexes de palladium(II) que pour les complexes de platine(II). Cela peut être expliqué par le fait que les complexes de platine(II) possèdent des modes vibrationnels métal-ligands d'énergie plus élevées que leurs analogues de palladium(II), et donc que le peuplement thermique à haute température se fait sur des niveaux vibrationnels plus élevés que pour le palladium(II). Ce phénomène de décalage allant dans une direction différente pour les complexes plan carrés analogues de palladium(II) et platine(II) est corroboré en ajoutant des observations retrouvées dans la littérature^{16,30,31,58,72} ce qui laisse supposer une tendance généralisée qui reste à être explorée. La substitution du centre métallique par un métal de même famille et ayant des propriétés similaires, comme celle du palladium(II) par un platine(II), influence également le comportement spectroscopique du système, puisque la taille de l'atome de métal influence la force et la longueur des liaisons, et donc l'énergie des modes vibrationnels.

3.5.3 : Spectroscopie électronique et vibrationnelle à pression variable

Les principales observations faites lors des mesures spectroscopiques à pression variable sur les complexes de dithiocarbamates sont les suivantes: une augmentation en intensité et un décalage vers le bleu de la bande de luminescence avec une pression croissante, ainsi qu'un déplacement des bandes Raman vers les plus hautes énergies avec dédoublement de certaines bandes importantes pour les deux complexes d'EDTC.

L'augmentation en intensité de la luminescence avec la pression est importante pour tous les complexes de palladium(II) et de platine(II) avec les ligands

dithiocarbamates vus dans ce chapitre, mais beaucoup moins que dans le cas des complexes de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$)^{30,31} où l'intensité augmentait de 2 à 3 ordres de grandeur entre les conditions ambiantes et une pression autour de 30 kbar. Rappelons que l'augmentation en intensité de l'émission avec la pression provient de deux facteurs : les distorsions structurales rendant la structure moins parfaitement plane carrée, rendant la transition plus permise, et le déplacement des puits d'énergies potentielle le long des coordonnées Q des élongations métal-ligands (voir figure 1.3) amenant une barrière d'activation plus difficile à franchir pour les processus non radiatifs.

Si on considère uniquement l'approche structurale, il est évident que la structure de type chélate des complexes étudiés dans ce chapitre est plus rigide qu'un plan carré idéalisé. Il est ainsi possible de visualiser que lors de l'application de pression, les déformations structurales sont plus limitées que dans le cas des complexes de thiocyanate. À titre d'exemple, les déformations angulaires du plan carré central sont plus difficiles, tout comme la compression non symétrique des liaisons chimiques.

Selon la deuxième approche, les puits d'énergie potentielle seraient moins affectés par l'application de pression pour les chélates que pour les $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$)^{30,31} pour donner cet effet d'augmentation moins flagrante de l'intensité de luminescence. L'examen des spectres Raman à différentes pressions corrobore cette hypothèse, puisque le mode vibrationnel d'élongation totalement symétrique (a_{1g}) se déplace beaucoup moins en énergie avec la pression pour les complexes de dithiocarbamates que pour ceux de thiocyanates. Les valeurs de déplacement du mode a_{1g} pour les complexes de palladium(II) sont les suivantes : +0.17 et +0.49 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour $\text{Pd}(\text{EDTC})_2$ et $\text{Pd}(\text{PDTC})_2$, +0.68 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$.³⁰ Pour les complexes de platine(II), les valeurs sont de +0.29, +0.47 et +0.60 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour PtEDTC_2 , $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ et $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$,³⁰ respectivement. Cette différence indique que l'élongation symétrique des liens métal-soufre est moins affectée par la pression dans le cas des chélates, et les puits

d'énergie potentielle reliés aux états électroniques seront moins déplacés selon l'abscisse Q de cette coordonnée normale que pour les complexes plan carrés simples. Cela résulte en une augmentation plus légère de l'intensité d'émission, ainsi qu'à une différence en énergie avec la pression moins marquée que pour les complexes de thiocyanates (voir figure 1.3). Cette extrapolation est appuyée par les résultats expérimentaux, puisque la luminescence des complexes de dithiocarbamates est déplacée vers le bleu selon des valeurs moindres que pour les $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ (M= Pd(II), Pt(II)) (par exemple, le spectre du Pd(EDTC)₂ est décalé de +9.3 cm⁻¹/kbar versus +29 cm⁻¹/kbar pour le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$).³⁰

Un autre phénomène intéressant observé dans les spectres Raman à pression variable est la différence entre le comportement des complexes des deux différents ligands pour chacun des deux métaux utilisés. Les deux complexes du ligand EDTC se caractérisent par un dédoublement de la bande Raman vers 160-175 cm⁻¹ attribuée au cisaillement métal-soufre (b_{2g}) ainsi que d'une bande située vers 400 cm⁻¹. Le mode de cisaillement se déplace moins en énergie (+0.19 et +0.17 cm⁻¹/kbar pour palladium(II) et platine(II)) que pour les complexes de thiocyanate (+0.72 et +0.88 cm⁻¹/kbar pour palladium(II) et platine(II)).³⁰ Les complexes de PDTC, quant à eux, montrent un déplacement de ce mode de cisaillement de +0.83 cm⁻¹/kbar pour le palladium(II) et +0.80 cm⁻¹/kbar pour le platine(II), ce qui est plus proche des valeurs obtenues pour les plans carrés plus parfaits. Il est donc permis de déduire que le mode vibrationnel de cisaillement dans les complexes du ligand EDTC est davantage perturbé par la pression que dans leurs analogues de PDTC et que dans les $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ (M= Pd(II), Pt(II)).³⁰ La structure cristalline de type orthogonale⁸⁶⁻⁸⁹ des composés d'EDTC semble favoriser davantage les perturbations structurales angulaires que la structure en feuillet des complexes de PDTC. Ainsi, une modification en apparence inoffensive de groupements situés loin du métal central d'où provient la transition d'émission peut apporter, par des changements au niveau de la structure cristalline, des comportements différents sous l'application de pression qui sont observables par des méthodes spectroscopiques.

Chapitre 4 : Grand décalage vers le rouge de la bande de luminescence provenant du plan carré $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ d'un complexe trimétallique

4.1 Introduction et présentation du complexe

Le composé étudié dans ce chapitre est de nature plus complexe que les complexes de palladium(II) et platine(II) avec des ligands dithiocarbamates vus dans le chapitre précédent. Le composé trimétallique étudié est constitué d'un système central de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ où deux ligands en position *trans* SCN^- sont coordonnés à un complexe de manganèse(II), tel que représenté à la figure 4.1. Chacun de ces deux noyaux de manganèse(II) se trouve au centre d'un complexe de coordination pseudo-octaédrique formé dudit ligand SCN^- pontant, de deux ligands didentates bipyridine et d'un autre ligand thiocyanate lié par l'azote au métal et placé en position *cis* du ligand pontant. Il est à noter que les quatre atomes de soufre forment un arrangement plan carré presque parfait autour du Pt(II) central, et que les deux ligands thiocyanates non-pontants sont dirigés selon des axes sortant du plan PtS_4 . Le complexe est globalement neutre.

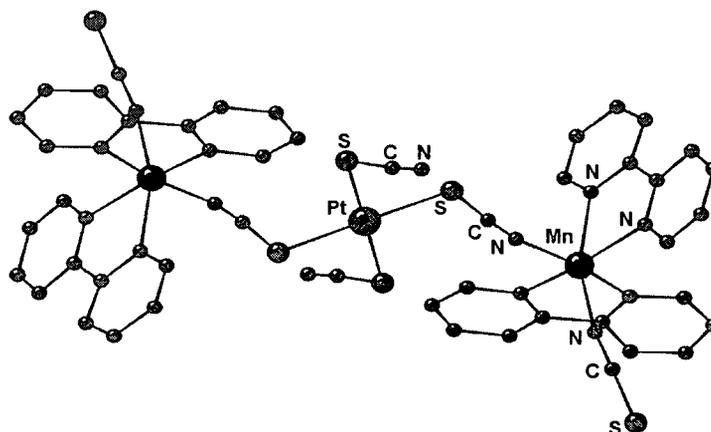


Figure 4.1: Représentation du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2\}[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2$.

Le système trimétallique est centrosymétrique à l'ion de platine(II) et cristallise dans un système monoclinique, dans le groupe spatial $P 2_1/n$. La figure 4.2 montre la manière dont les complexes s'organisent dans le cristal. Il est à noter que les ions de platine(II) ne sont pas empilés en colonne comme pour les complexes de $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ou de $[\text{Pt}(\text{dmg})_2]$, et sont distants d'au moins 8.2 Å les uns des autres. Le schéma de la maille cristallographique montre que les bipyridines forment un empilement π (comme on peut l'observer le long de l'axe b de la figure 4.2).

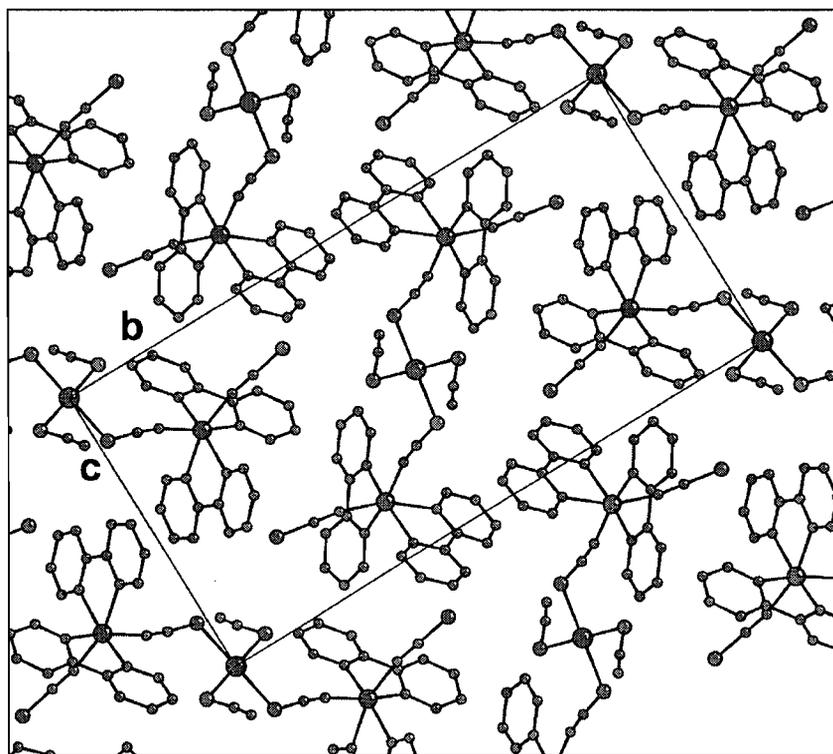


Figure 4.2: Représentation de la maille cristallographique du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2\}[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2$, l'axe a forme un angle de $94.157(5)^\circ$ avec les axes b et c.

Le mode de synthèse et les paramètres cristallographiques détaillés (effectuée et mesurés par le laboratoire de Dominique Luneau) pour ce composé se trouvent dans une communication parue dans *Inorganic Chemistry* où sont également montrés et discutés les résultats spectroscopiques (présentés aux sections 4.3 et 4.4) obtenus dans le cadre de mon projet de recherche.⁷²

4.2 Cristallographie à différentes températures pour le complexe $\{Pt(SCN)_2[(\mu-SCN)Mn(NCS)(bipy)_2]_2\}$

La détermination de la structure cristallographique du $\{Pt(SCN)_2[(\mu-SCN)Mn(NCS)(bipy)_2]_2\}$ a été effectuée à différentes températures afin de déterminer la longueur des liaisons chimiques ainsi que les variations de distances dans l'empilement du cristal. Cette étude sera ensuite reliée aux propriétés spectroscopiques observées. Le tableau 4.1 montre certaines distances au sein de la molécule à plusieurs températures.

Paramètre/distance (Å)	25 K	65 K	200 K	250 K	300 K
Paramètre a = Pt-Pt'	8.0240(5)	8.0500(5)	8.1335(2)	8.1798(3)	8.215(5)
Paramètre b	24.4613(11)	24.4757(13)	24.5087(5)	24.5323(5)	24.546(5)
Paramètre c	12.4618(7)	12.4706(8)	12.48546(3)	12.5177(4)	12.543(5)
Volume (Å ³)	2438.51(6)	2449.58(6)	2481.87(4)	2505.29(2)	2522.6(19)
Pt-S _μ	2.31(4)	2.31(2)	2.30(3)	2.30(2)	2.2981(17)
Pt-S _{terminal}	2.33(9)	2.33(8)	2.32(8)	2.32(8)	2.3273(15)
Pt-Mn intramoléculaire	6.35(4)	6.35(4)	6.33(5)	6.33(5)	6.32(5)
Pt-Mn' intermoléculaire	7.29(3)	7.30(0)	7.31(3)	7.32(0)	7.32(3)
	150 K		300 K		
Mn-N _μ	2.191(3)		2.184(4)		
Mn-N _{terminal}	2.171(3)		2.163(15)		
Mn-N _{bipy}	2.277(3)		2.268(4)		
	2.258(3)		2.248(3)		
	2.277(3)		2.277(4)		
	2.259(3)		2.249(4)		
S-C des Pt-SCN-Mn	1.671(4)		1.662(5)		
C-N des Pt-SCN-Mn	1.154(5)		1.146(8)		
S-C des Pt-SCN _{terminaux}	1.679(4)		1.663(6)		
C-N des Pt-SCN _{terminaux}	1.171(5)		1.133(6)		
N-C des Mn-NCS _{terminaux}	1.135(5)		1.114(7)		
C-S des Mn-NCS _{terminaux}	1.637(4)		1.626(6)		
C-C d'un cycle (bpy)	1.387(5)		1.374(7)		
C-C entre 2 bpy	1.491(4)		1.483(6)		

Tableau 4.1 : Paramètres structuraux du composé $\{Pt(SCN)_2[(\mu-SCN)Mn(NCS)(bipy)_2]_2\}$ à différentes températures.

Plusieurs séries de mesures ont été effectuées et montrent une croissance linéaire des paramètres de la maille a, b, c, et donc du volume avec l'augmentation de température entre 25 et 300 K. La distance intermoléculaire entre deux ions de platine(II) (paramètre a), ainsi qu'entre un platine(II) et le plus proche manganèse(II) d'un complexe voisin, montrent une pente croissante avec la température croissante. Les distances Pt(II)-soufre (des ligands SCN⁻ pontants vers le manganèse(II) et non-pontants), quant à elles, deviennent plus courtes avec l'augmentation de température. Les distances entre le platine(II) et le manganèse(II) de la même molécule, ainsi qu'entre le platine(II) et le manganèse(II) d'une molécule voisine, décroissent également avec l'augmentation de température. Le même phénomène de distances plus longues à basse température est observable pour tous les thiocyanates, autour des ions de manganèse(II) ainsi qu'au sein des ligands bipyridines. Cette observation est contre-intuitive, puisqu'il est souvent observé que les distances moyennes entre les atomes sont plus grandes à haute température. En effet, pour un système réel, les puits d'énergie potentielle (voir figure 1.3) ne sont pas harmoniques, ou symétriques. Cette anharmonicité peut être représentée par forme d'un évasement de la courbe de la partie droite du puits d'énergie. Si l'axe ΔQ représente un mode d'élongation et que le minimum de la courbe correspond à la longueur d'équilibre de la liaison, la population thermique des niveaux vibrationnels qui est de plus en plus importante avec la température dans un puits évasé vers la droite (valeurs de longueurs de liaisons plus grandes) fait en sorte qu'une plus grande partie des molécules du systèmes se trouveront dans une zone du puits où les longueurs de liaisons sont plus grandes.

4.3 Résultats spectroscopiques pour le complexe $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2 [(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$

Cette section contient les résultats obtenus en spectroscopie électronique d'absorption et de luminescence ainsi qu'en spectroscopie vibrationnelle Raman pour

le complexe $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$. L'étude spectroscopique du composé en fonction de la température et sous pression sera également présentée.

4.3.1: Spectroscopie vibrationnelle Raman

Le suivi des modes vibrationnels observés dans les spectres Raman en fonction de la température et de la pression permet de connaître les variations des forces de liaisons sous l'influence de ces contraintes. Le spectre vibrationnel Raman aux conditions ambiantes et l'identification des modes principaux se trouvent respectivement à la figure 4.3 et dans le tableau 4.2. L'attribution des pics a été faite par consultation des valeurs de la littérature,^{30,93} par comparaison entre le spectre du complexe de $\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2$ et celui du produit trimétallique final et est appuyée par des calculs DFT.⁷⁸

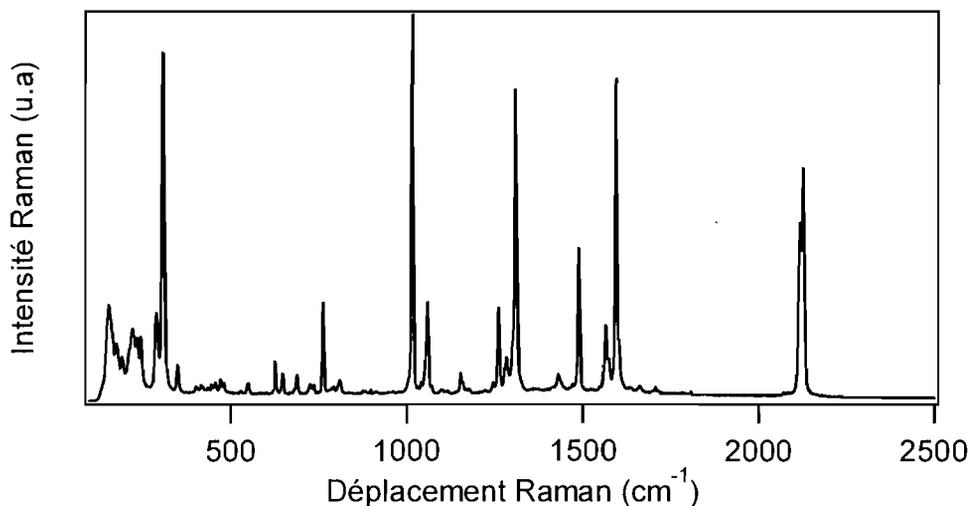


Figure 4.3 : Spectre vibrationnel Raman du composé trimétallique $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm.

Mode vibrationnel	Déplacement Raman (cm ⁻¹)
Cisaillement Pt-S ₄ (~b _{2g})	157
Élongation non-totalement symétrique Pt-S ₄ (~b _{1g})	291
Élongation symétrique Pt-S ₄ (~a _{1g})	310
Élongation Mn-N	351
Cisaillement SCN des Pt-SCN _{terminal}	400 → 440
Cisaillement SCN des Mn-NCS	450 → 490
Élongation C-S des Pt-SCN _{terminal}	690
Élongation C-S des Mn-NCS	812
Élongation C-N des Mn-NCS	2072 + 2083
Élongation C-N des Pt-SCN _{terminal}	2120 + 2129

Tableau 4.2 : Attribution des pics Raman du complexe {Pt(SCN)₂[(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂]₂}.

La comparaison des spectres vibrationnels Raman du complexe trimétallique et du complexe plan carré simple (*n*-Bu₄N)₂Pt(SCN)₄ dans la région des vibrations métal-ligands permet de distinguer les bandes Raman provenant de la partie [Pt(SCN)₄]²⁻ du complexe trimétallique de celles provenant des centres de manganèse(II). De plus, il est possible de constater que les modes de cisaillement (vers 150 cm⁻¹) et d'élongation non-totalement symétrique (vers 290 cm⁻¹) du plan carré Pt-S₄ sont situés à des énergies très rapprochées, ce qui montre que la complexation avec les deux parties Mn(NCS)(bpy)₂ modifie peu ces modes vibrationnels. Le mode d'élongation totalement symétrique, quant à lui, est d'énergie plus élevée dans le complexe trimétallique (310 versus 298 cm⁻¹). Cela est cohérent avec le fait que les liaisons platine(II)-soufre sont légèrement plus courtes, donc plus fortes, dans le cas du complexe trimétallique (pour les atomes de soufre des SCN⁻ pontants vers les manganèse(II)) (Pt-S_μ : 2.2981(17) Å, Pt-S_{terminal} : 2.3273(15) Å) que pour le (*n*-Bu₄N)₂Pt(SCN)₄ (environ 2.33 Å, selon la structure de son analogue de palladium⁹² et en se basant sur la différence minimale dans les distances métal-soufre observée en pour les complexes de thiocyanate selon le métal, tel qu'on peut le remarquer au tableau 3.1).

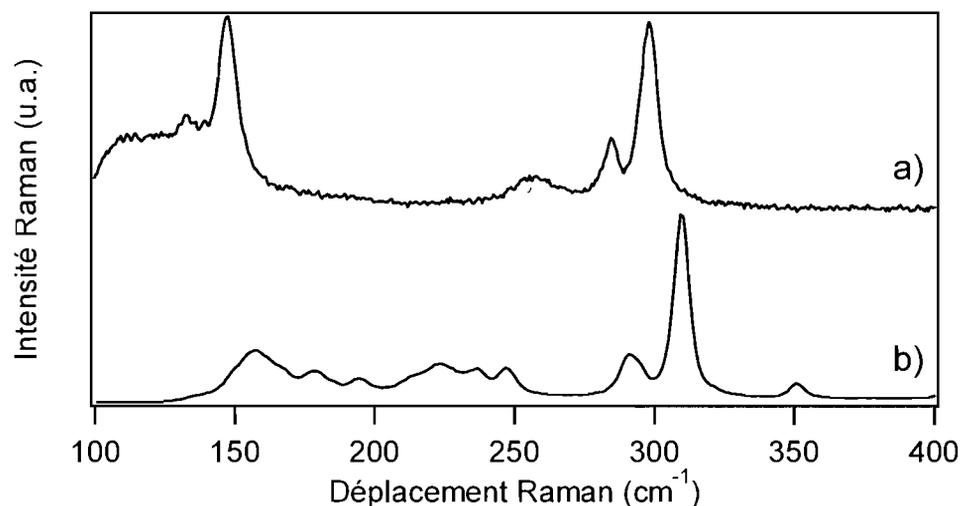


Figure 4.4 : Spectres vibrationnels Raman des composés a) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ (attribution : 147.4 cm^{-1} pour b_{2g} , 284.7 cm^{-1} pour b_{1g} et 298.1 cm^{-1} pour a_{1g})³⁰ et b) $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Les bandes vers 300 cm^{-1} sont normalisées de manière à ce que leur intensité soit la même pour les deux composés.

4.3.2 : Spectroscopie d'absorption

Le spectre d'absorption en solution du complexe trimétallique montré à la figure 4.5 est analysé (tableau 4.3) en considérant le système central $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ plan carré d^8 (tel que discuté plus loin). Il est possible d'observer la transition permise par le spin $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ à une énergie de 24335 cm^{-1} avec une absorptivité molaire de $235\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le complexe de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ montrait cette même transition à une énergie plus faible (21960 cm^{-1}) mais à une absorptivité molaire similaire ($\epsilon > 100\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).³⁰ La transition interdite $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_g$ n'est pas visible sur les spectres étant donné la faible concentration de la solution causée par la très faible solubilité du composé trimétallique, mais il est rationnel de supposer qu'elle se situerait vers 20000 cm^{-1} , dans le pied de la bande attribuée au singulet, avec une absorptivité molaire de moins de $50\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ce qui serait similaire aux valeurs pour $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ (19460 cm^{-1} , $\epsilon < 10\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La première bande de transfert de

charge, plus intense ($\epsilon = 460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), apparaît comme un épaulement vers 27200 cm^{-1} . Elle est suivie d'au moins une autre bande MLCT ou LC intense à 32680 cm^{-1} .

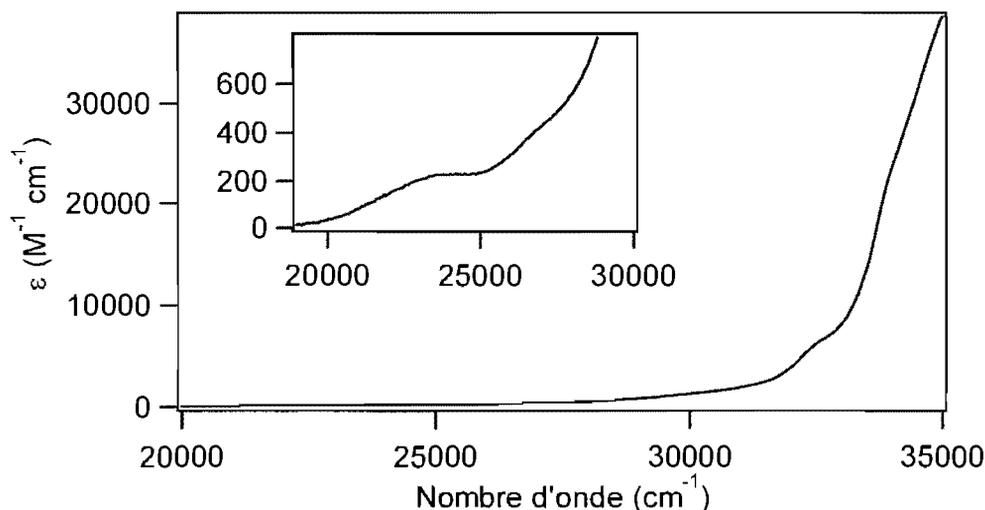


Figure 4.5 : Spectre d'absorption du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en solution dans le méthanol (la concentration est de $5.84 \times 10^{-5} \text{ M}$).

	Énergie de la bande d'absorption (cm^{-1})	Absoptivité molaire ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Transition électronique impliquée
Mn-Pt-Mn	24335	235	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$
	27200	460	MLCT
	32680	6740	MLCT/LC

Tableau 4.3 : Attribution des bandes observées sur les spectres d'absorption pour le complexe de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en solution.

4.3.3 : Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable

Les spectres de luminescence mesurés pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ se présentent sous la forme d'une bande large et symétrique, d'une largeur à mi-hauteur d'environ 1900 cm^{-1} , tel que présentés à la figure 4.6. Le maximum de la bande à 143 K est situé à 14190 cm^{-1} , ce qui est proche de la valeur rapportée pour le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$,³⁰ où le maximum à 150 K était à 14440 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur de 2500 cm^{-1} . La similarité dans la forme et l'énergie de la bande d'émission du complexe trimétallique avec celle du

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ confirme la nature d-d (${}^3E_g \rightarrow {}^1A_{1g}$) de la transition, qui est centrée sur le platine(II) en coordination plane carrée. Son comportement en fonction de la température est typique d'une transition interdite, c'est-à-dire que l'émission est pratiquement nulle aux conditions ambiantes et gagne en intensité au fur et à mesure que l'on refroidit l'échantillon.³⁰ Le complexe de $\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2$ seul ne montrait aucune luminescence et ce, même à basse température.

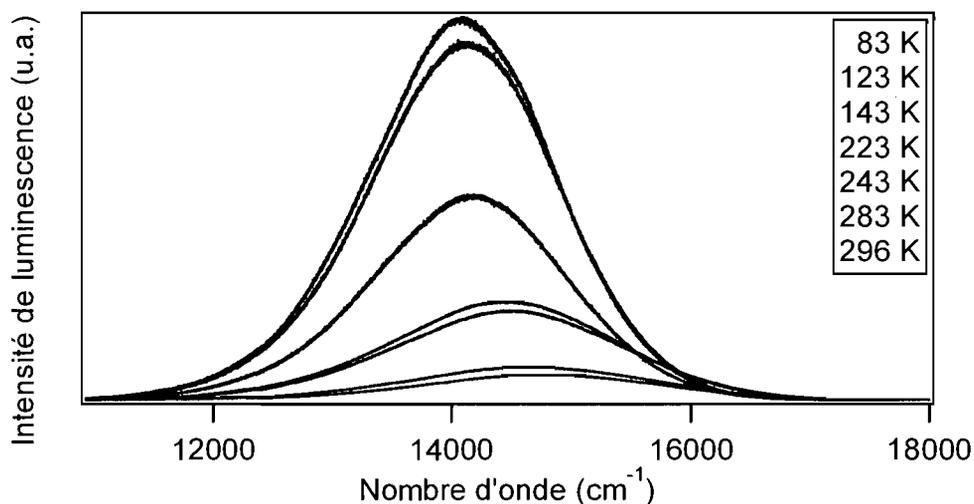


Figure 4.6 : Spectres de luminescence du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]\}$ cristallin à différentes températures. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

Les durées de vie de luminescence du complexe trimétallique (voir figure 4.7) diminuent de 1.3 à 0.4 μs entre 4 et 250 K. Elles sont définitivement plus courtes aux plus basses températures que celles du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ (de 320 à 0.3 μs entre 5 et 200 K),³⁰ ce qui indique des processus de relaxation non-radiatifs plus efficaces dans le complexe trimétallique.

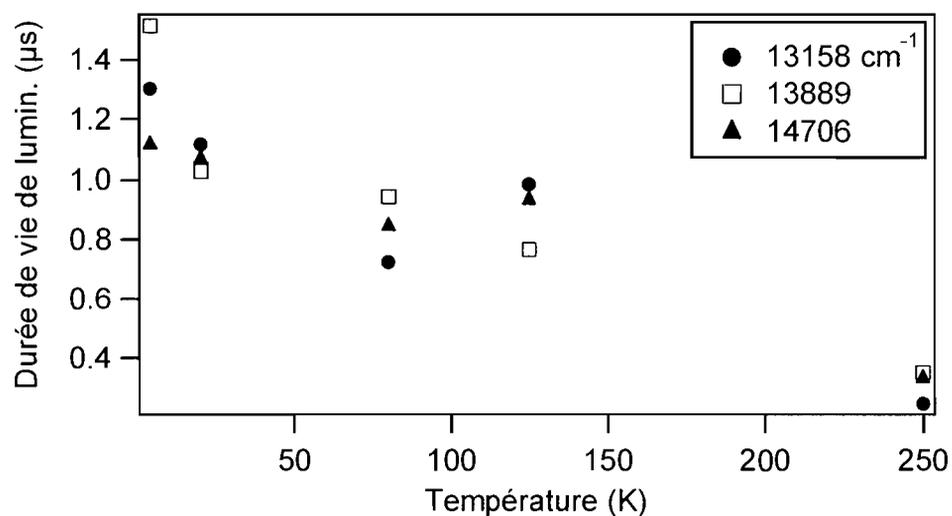


Figure 4.7: Durée de vie de la luminescence du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en fonction de la température pour trois régions du spectre d'émission (13158 , 13889 et 14706 cm^{-1}). La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm et provient d'un laser pulsé.

La bande de luminescence du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ se déplace vers le bleu avec la température croissante (figure 4.8) selon une pente de $+2.9 (\pm 0.2) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, valeur similaire à celles observés pour les complexes de platine(II) dithiocarbamates du chapitre précédent, mais plus grande que celle mesurée pour le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$, qui était de $+1.6 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.³⁰

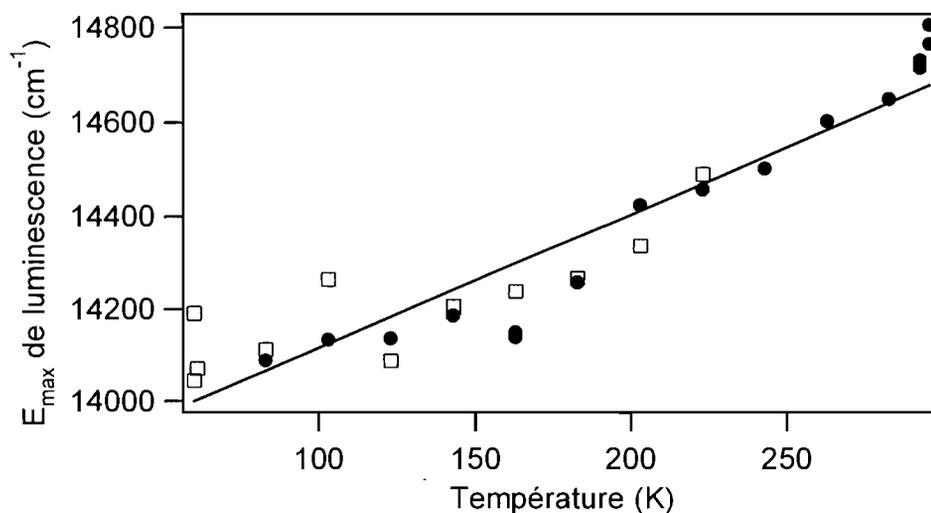


Figure 4.8 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $+2.9 (\pm 0.2) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Les spectres Raman du complexe trimétallique montrent de légères variations avec le changement de température, comme on peut le voir à la figure 4.9. Notamment, le pic vibrationnel attribué à l'élongation non-totalement symétrique des liaisons Pt-S₄ (de symétrie approximativement b_{2g}) situé vers 291 cm^{-1} montre un dédoublement lorsqu'on refroidit jusqu'à 200 K. Le fait que les quatre liaisons Pt-S ne soient pas équivalentes semble en être la cause. En effet, il est attendu que les liaisons Pt-S des ligands thiocyanates pontants soient différentes des liaisons Pt-S des thiocyanates terminaux et que leurs modes vibrationnels d'élongation se trouvent à des énergies légèrement plus faibles.

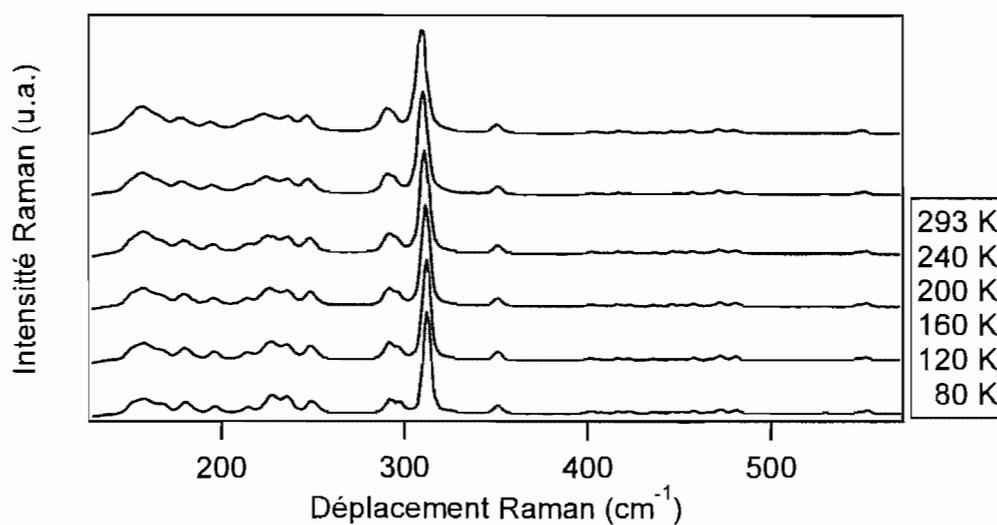


Figure 4.9 : Spectres Raman à différentes températures du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région de 130 à 570 cm^{-1} .

Les figures 4.10 à 4.13 montrent le suivi des bandes Raman du complexe le platine(II) et de manganèse(II) en fonction de la température, alors que le tableau 4.4 montre plus précisément le décalage de chacune des bandes observées.

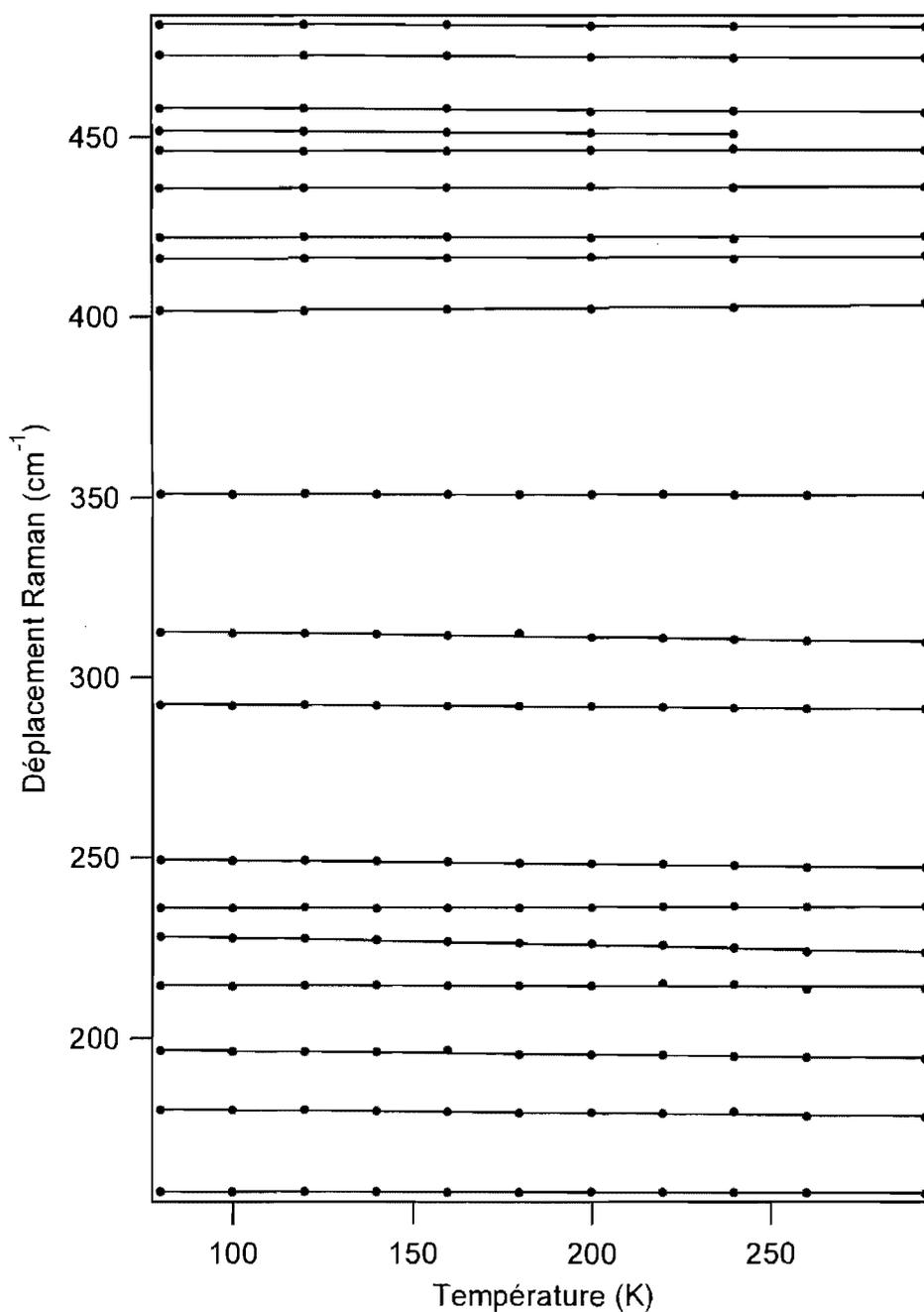


Figure 4.10 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le complexe de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 150 à 500 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

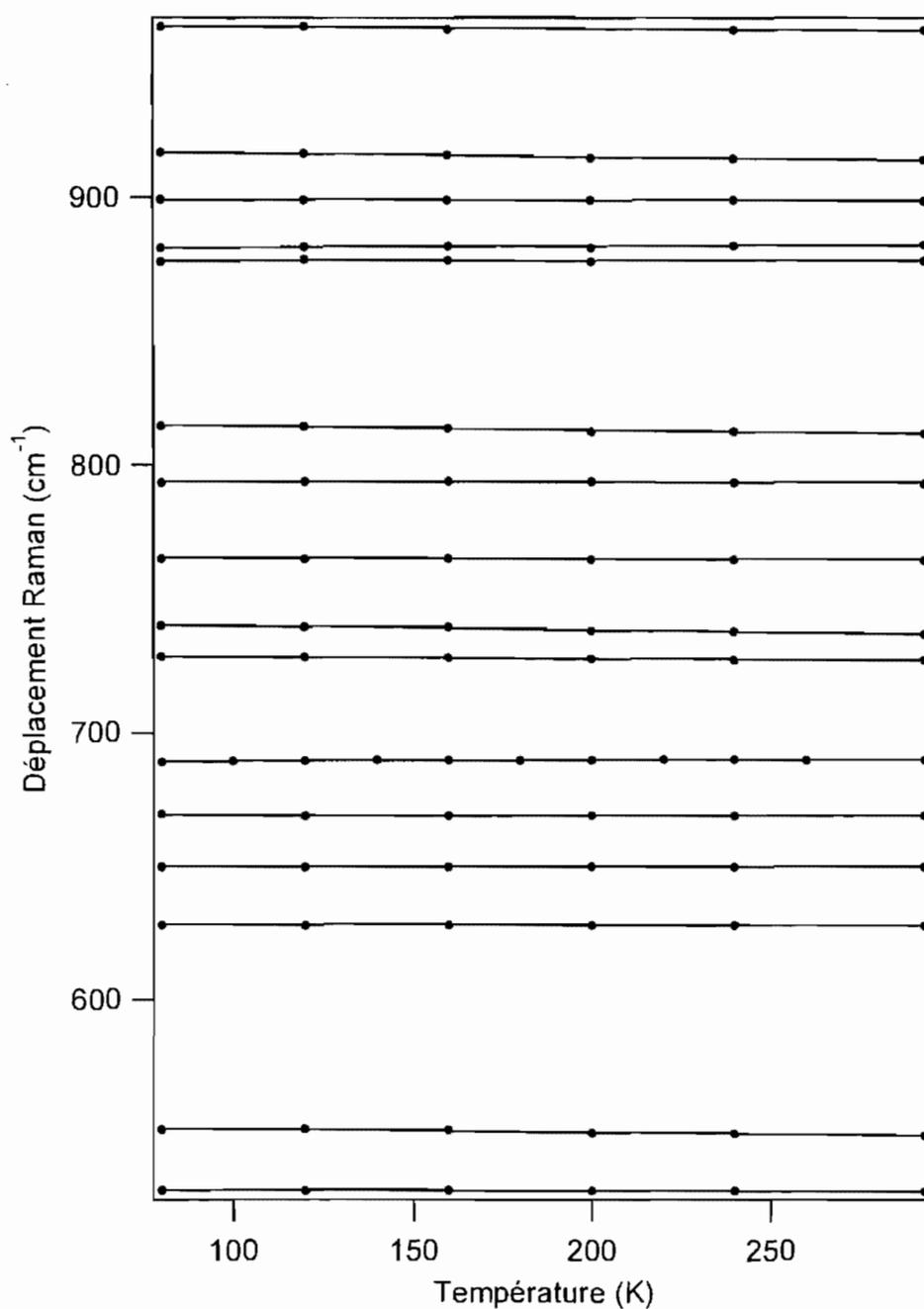


Figure 4.11: Déplacements Raman en fonction de la température pour le complexe de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

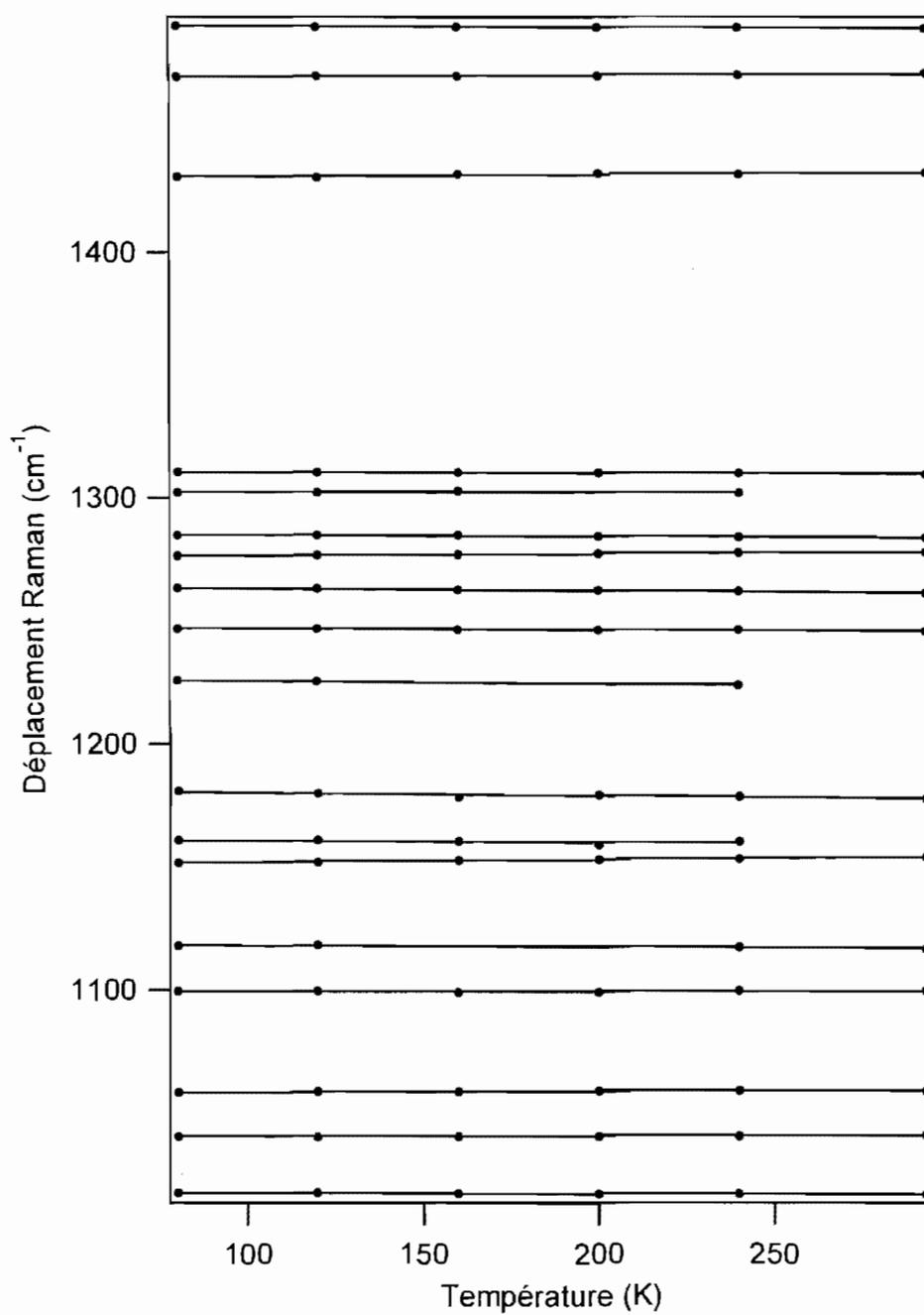


Figure 4.12 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le complexe de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1500 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

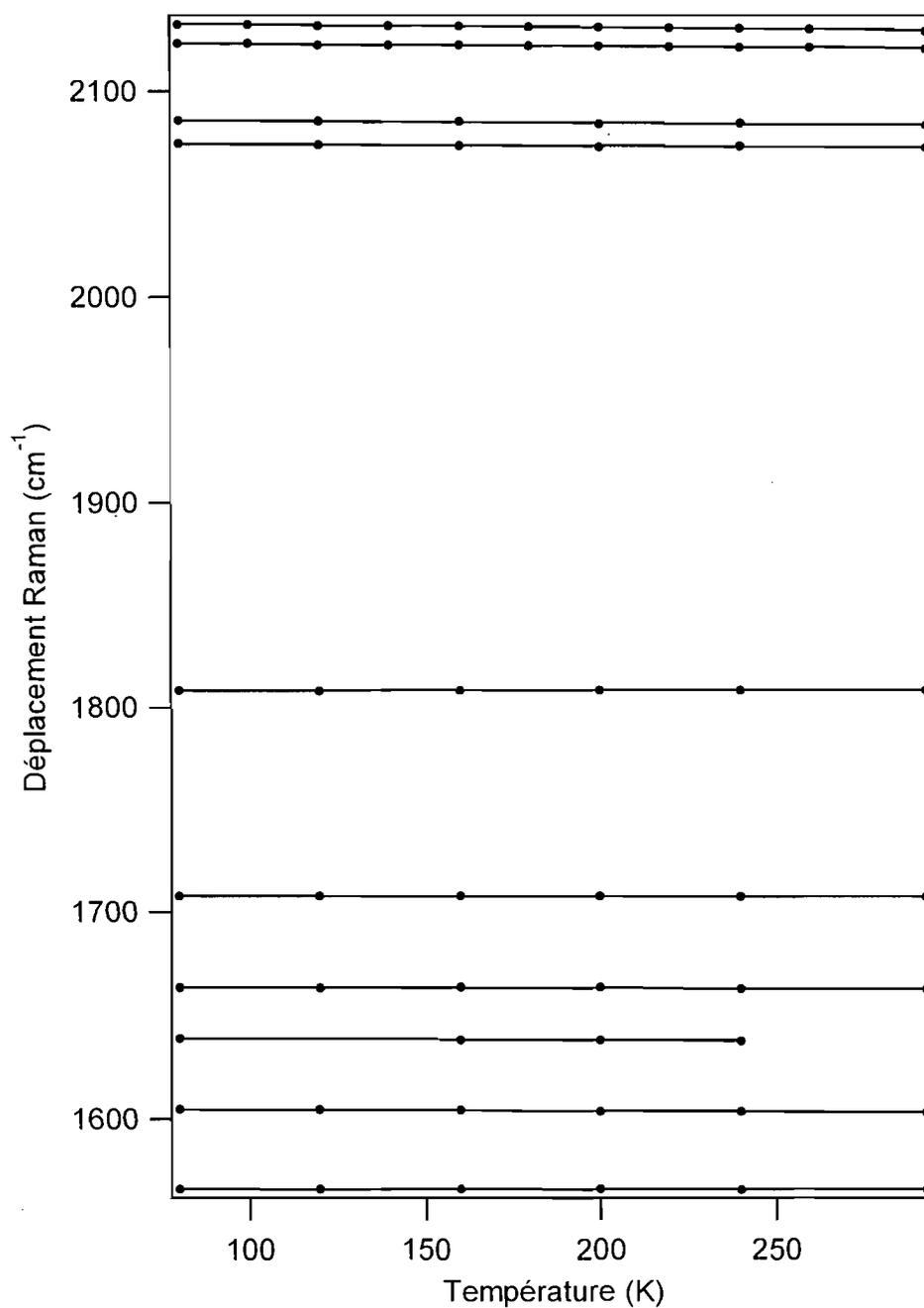


Figure 4.13 : Déplacements Raman en fonction de la température pour le complexe de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 1500 à 2250 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)
157.3	-0.0104	1018.0	-0.0035
178.4	-0.0089	1042.0	+0.0021
194.4	-0.0104	1059.7	+0.0024
213.9	+0.0023	1099.8	+0.0005
223.6	-0.0206	1116.5	-0.0071
236.2	+0.0022	1153.7	+0.0100
247.1	-0.0107	1160.2*	-0.0083
291.4	-0.0057	1177.7	-0.0136
309.9	-0.014	1223.9*	-0.0140
350.8	-0.0011	1245.8	-0.0063
403.8	+0.0090	1261.5	-0.0103
417.5	+0.0030	1277.8	+0.0057
423.0	+0.0003	1283.6	-0.0071
436.4	+0.0017	1302.1*	-0.0022
446.6	+0.0017	1309.7	-0.0048
451.0*	-0.0051	1432.0	+0.0072
456.9	-0.0056	1472.0	+0.0044
472.0	+0.0038	1490.1	-0.0054
480.4	+0.0042	1565.5	-0.0017
529.3	-0.0020	1603.1	-0.0086
550.0	-0.0120	1637.6*	-0.0092
627.5	-0.0013	1662.3	-0.0053
649.4	-0.0004	1707.1	-0.0025
668.7	-0.0015	1808.2	+0.0002
689.8	+0.0030	2072.4	-0.0098
727.2	-0.0070	2083.0	-0.0123
736.8	-0.0165	2120.1	-0.0127
764.4	-0.0031	2128.6	-0.0157
793.0	-0.0025		
811.6	-0.0154		
876.6	-0.0001		
882.5	+0.0038		
898.8	-0.0019		
914.0	-0.0144		
961.9	-0.0082		

Tableau 4.4 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en fonction de la température (de 80 à 293 K). L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K, sauf : * = 240 K.

La plupart des bandes Raman du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ se déplacent vers les plus basses énergies lorsque la température augmente, ce qui indique des liaisons plus faibles. Cependant, parmi les modes principaux identifiés dans le tableau 4.2, seul le mode vibrationnel attribué à l'élongation S-C du $\text{Pt-SCN}_{\text{libre}}$ (690 cm^{-1}) possède une pente légèrement positive de $+0.0030 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, laissant supposer une liaison S-C plus forte à haute température. Les modes d'élongation du centre PtS_4 montrent des pentes négatives, donc des liaisons plus faibles à haute température ($-0.0057 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour la bande d'élongation non-totalement symétrique $\sim b_{1g}$ à 291 cm^{-1} et $-0.014 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour la bande d'élongation totalement symétrique $\sim a_{1g}$ à 310 cm^{-1}).

4.3.4 : Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable

L'application d'une pression externe sur un échantillon cristallin de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ apporte des modifications spectroscopiques importantes, tel qu'illustré aux figures 4.14 et 4.15. La bande de luminescence ne connaît pas la fulgurante croissance en intensité montrée par les complexes $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) sous pression.^{30,31} La figure 4.14 montre que le complexe trimétallique, quant à lui, voit son intensité de luminescence augmenter légèrement, puis décroître à des pressions supérieures à 15-20 kbar.

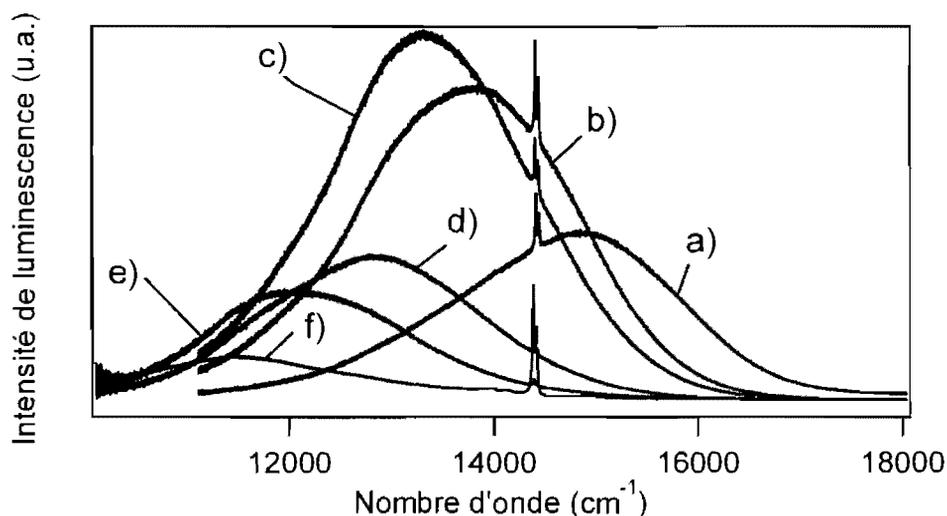


Figure 4.14 : Spectres de luminescence du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ cristallin à différentes pressions : a) 0.3, b) 8, c) 12, d) 20, e) 25, f) 32 kbar, à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 514 nm. Le double pic étroit vers 14400 cm^{-1} provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité des principales bandes Raman.

Le phénomène spectroscopique le plus remarquable pour ce composé est le grand décalage vers le rouge de sa bande de luminescence avec la pression, d'une valeur de $-99 (\pm 6)\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Dans le cas des complexes de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, un déplacement de la bande vers le bleu avec la pression était observé, et selon des valeurs plus modestes soient de $+10$ à $+24\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ selon le contre-ion utilisé.³⁰⁻³² La figure 4.15 montre les différents spectres avec une intensité normalisée, ce qui permet de visualiser plus aisément le déplacement en énergie et la modification de la largeur de la bande avec la pression. La bande de luminescence se déplace d'environ -3300 cm^{-1} entre 0.3 et 32 kbar, tel que mis en évidence aux figures 4.15 et 4.16. La forme de la bande est similaire pour les différentes pressions, indiquant qu'elle est générée par la même transition d-d. La bande devient légèrement plus étroite avec la pression croissante; sa largeur à mi-hauteur décroît de 300 cm^{-1} entre 0.3 et 25 kbar.

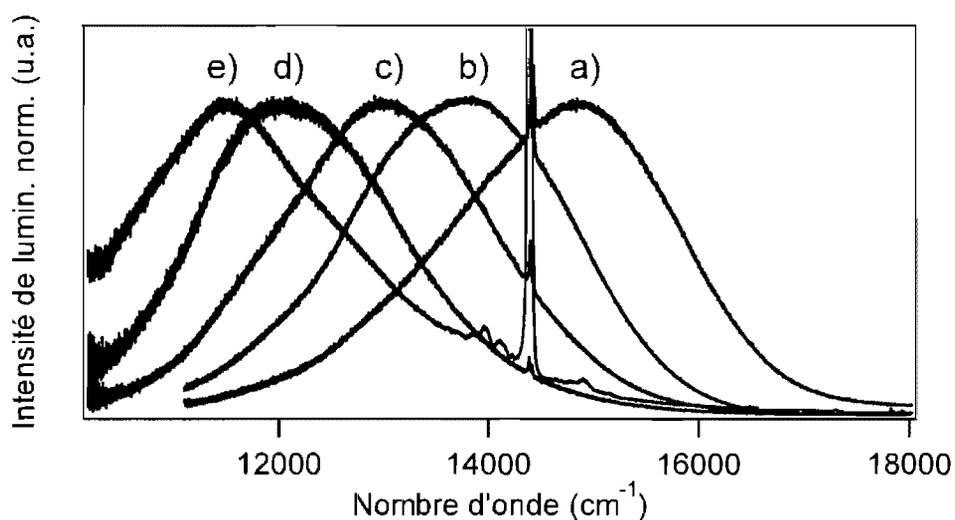


Figure 4.15 : Spectres de luminescence normalisés du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ cristallin à différentes pressions : a) 0.3, b) 8, c) 16, d) 25, e) 32 kbar, à température ambiante. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 514 nm. Le double pic étroit vers 14400 cm^{-1} provient du rubis.

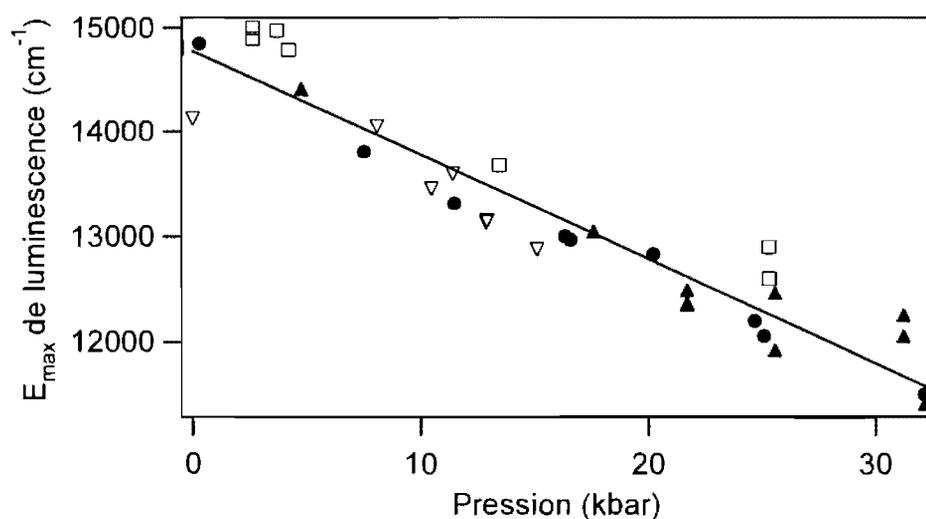


Figure 4.16 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $-99 (\pm 6) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Afin de sonder la cause d'un déplacement de la bande d'émission d'une aussi grande envergure, le suivi des bandes des spectres Raman du

{Pt(SCN)₂[(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂]₂} en fonction de la pression est effectué, tel que montré aux figures 4.17 à 4.20 et détaillé au tableau 4.5.

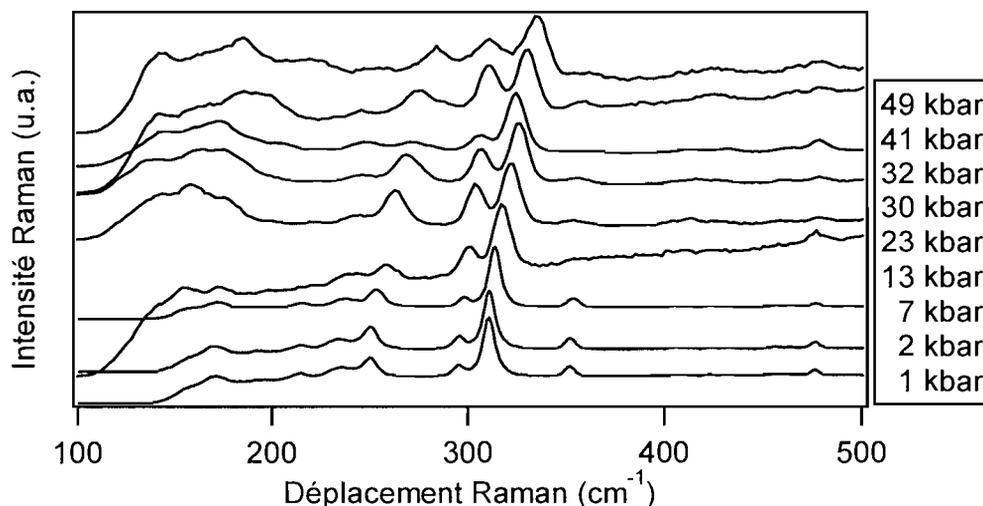


Figure 4.17 : Spectres Raman à différentes pressions du {Pt(SCN)₂[(μ-SCN)Mn(NCS)(bipy)₂]₂} pour la région de 100 à 500 cm⁻¹.

La figure 4.17 démontre que les bandes Raman de la région des vibrations métal-ligands (entre 100 et 500 cm⁻¹) ne montrent pas de changement drastique avec la pression. Les bandes se déplacent toutes légèrement vers les plus hautes énergies et deviennent plus larges, et aucune apparition ou disparition de bande n'est observée. Cela indique qu'aucune transformation majeure du plan carré central [Pt(SCN)₄]²⁻, ni même des octaèdres de manganèse(II), ne se produit avec la pression. La largeur croissante indique une moins grande uniformité des liaisons et de leurs vibrations à haute pression. La bande d'élongation totalement symétrique du plan carré Pt-S₄ vers 310 cm⁻¹ se déplace de +0.51 cm⁻¹/kbar, ce qui est comparable au déplacement de +0.60 cm⁻¹/kbar de la bande a_{1g} équivalente du complexe de (n-Bu₄N)₂Pt(SCN)₄.³⁰ Il est également possible de remarquer que le rapport des intensités des bandes d'élongation symétrique et non-totalement symétrique a_{1g} et b_{1g} varie avec la pression. En effet, la bande b_{1g} prend plus d'importance avec la pression : le rapport des aires sous les pics b_{1g}/a_{1g} passe de manière pratiquement linéaire d'environ 0.5 à 1 entre la pression atmosphérique et 50 kbar avec une pente de +0.0096 cm⁻¹/kbar.

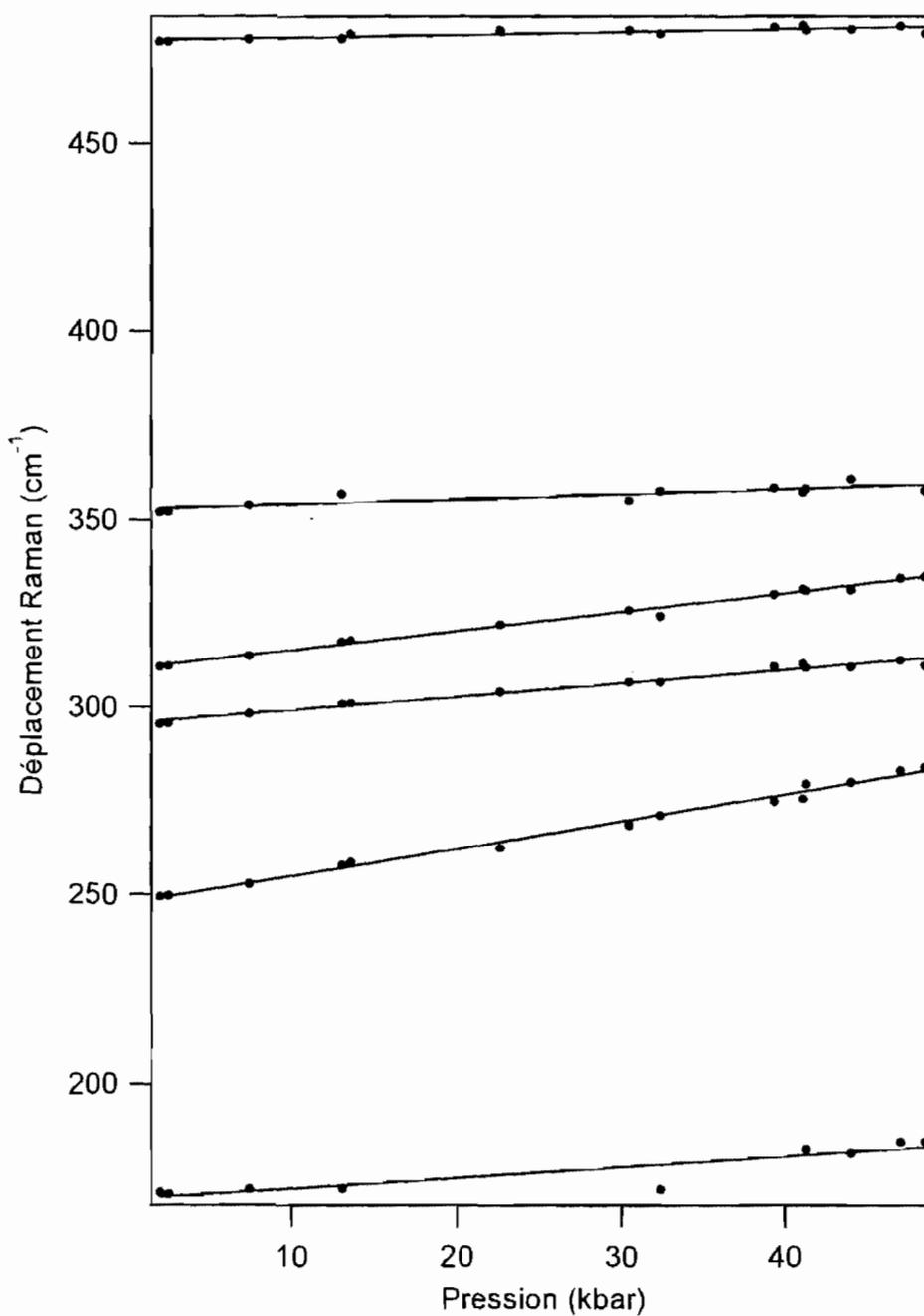


Figure 4.18 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le complexe $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 150 à 500 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

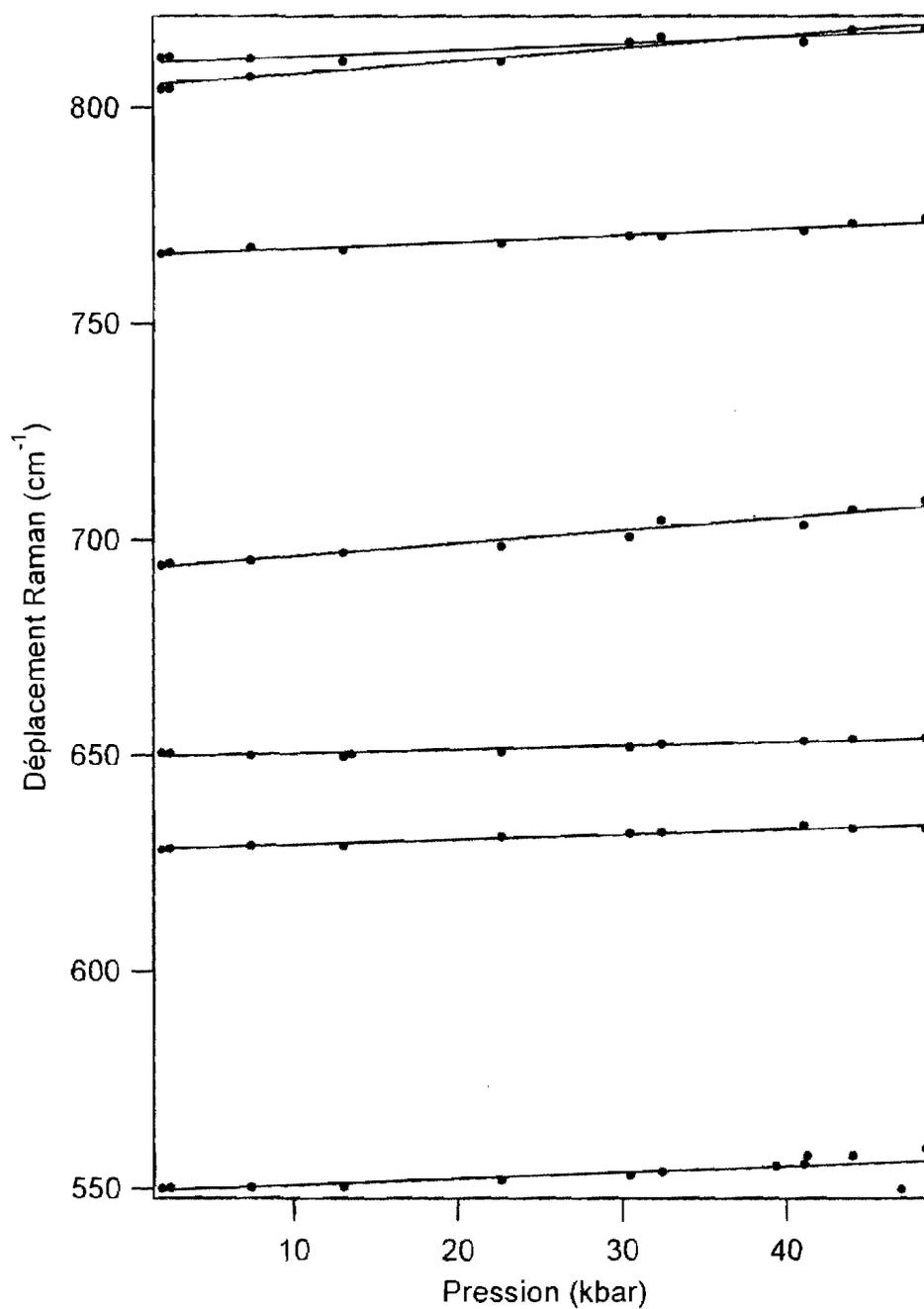


Figure 4.19 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le complexe $\{Pt(SCN)_2[(\mu-SCN) Mn(NCS)(bipy)_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 550 à 850 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

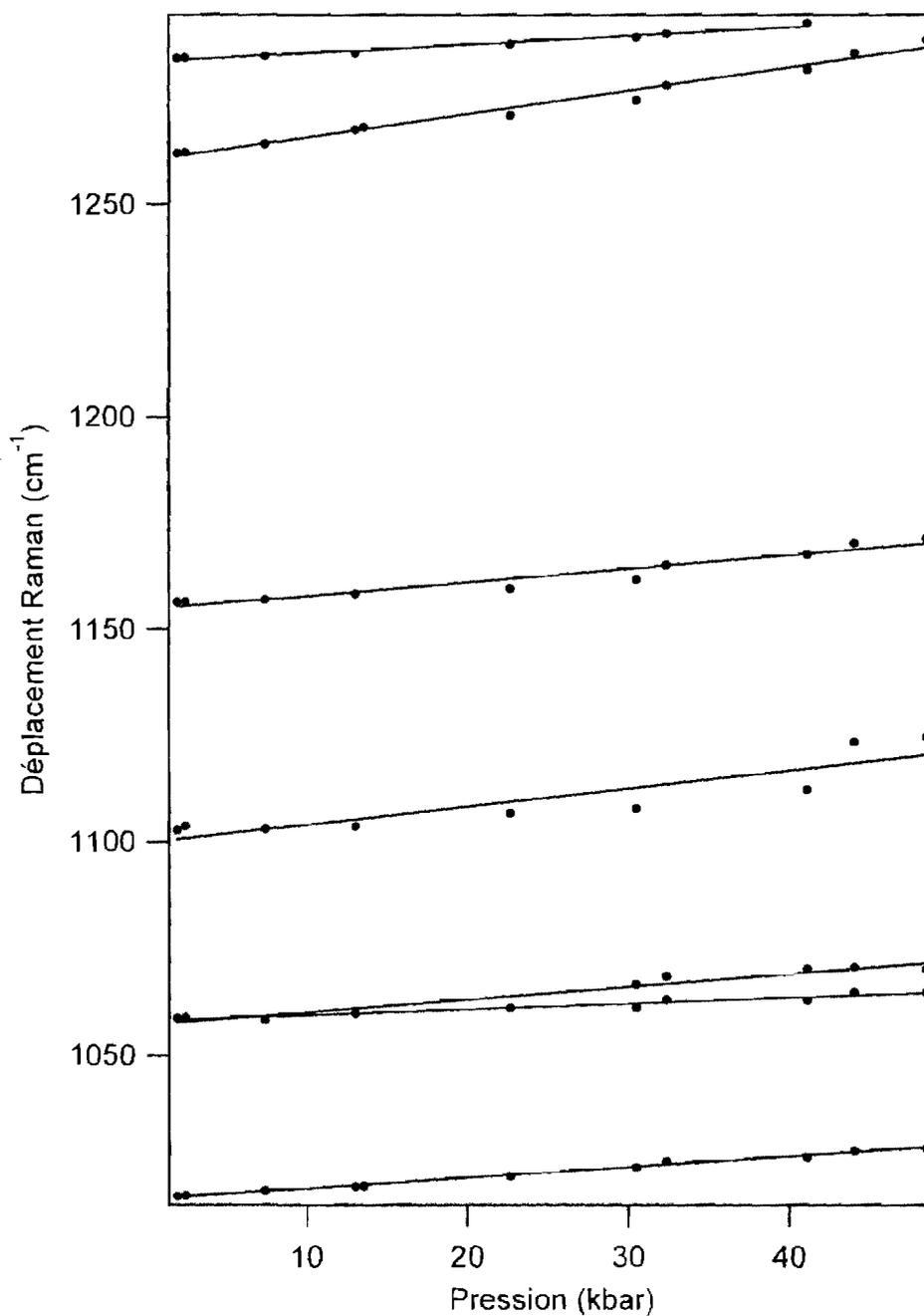


Figure 4.20 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour le complexe $\{Pt(SCN)_2[(\mu-SCN) Mn(NCS)(bipy)_2]_2\}$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1300 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm .

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)
169.9*	+0.2806	1018.0	+0.2455
247.1	+0.7275	1057.3*	+0.29297
291.4	+0.3626	1058.3*	+0.1333
309.9	+0.5101	1099.8	+0.4277
350.8	+0.1375	1116.5	+0.3179
477.2*	+0.0743	1261.5	+0.5431
550.0	+0.1436	1283.6	+0.2024
627.5	+0.1189	1490.1	+0.2736
649.4	+0.0875	1565.5	+0.2191
689.8	+0.3008	1595.1*	+0.2886
764.4	+0.1572		
804.7*	+0.2933		
811.6	+0.1517		

Tableau 4.5 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ en fonction de la pression. L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 293 K à pression ambiante, sauf * qui représentent l'ordonnée à l'origine (P= 0 kbar) des régressions linéaires.

L'étude spectroscopique Raman montre que le centre de platine(II) du complexe trimétallique ne semble pas subir de distorsion importante avec la pression. Le déplacement inattendu de la bande de luminescence doit alors être généré par d'autres transformations structurales, tel qu'il sera discuté dans la section suivante.

4.4 Discussion des résultats pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$

Parmi les différentes propriétés inusitées que possède le complexe trimétallique $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$, la première à explorer provient des données cristallographiques indiquant que certaines distances interatomiques au sein du cristal raccourcissent légèrement lorsque l'échantillon passe de températures extrêmement basses (à partir de 25 K) jusqu'à la température de la pièce (300 K) (voir tableau 4.1) . Il s'agit principalement des distances à l'intérieur d'un même

complexe (intramoléculaires), comme les liaisons platine(II)-soufre qui passent de 2.31(4) à 2.29(8) Å (-0.01(6) Å entre 25 et 300 K) (thiocyanates pontants vers le manganèse(II)) et de 2.33(9) à 2.32(7) Å (-0.01(2) Å) (thiocyanates terminaux). La distance directe entre le platine(II) et le manganèse(II) d'un même complexe diminue également, passant de 6.354 à 6.325 Å (-0.029 Å). Les distances métal-ligands du centre pseudo-octaédrique de manganèse(II) montrent le même comportement, avec une diminution de 2.191(3) à 2.184(4) Å et de 2.171(3) à 2.163(15) Å entre 150 et 300 K pour les liaisons Mn(II)-N des thiocyanates pontants et libres, respectivement. Les liaisons Mn(II)-N des bipyridines suivent la même tendance. Toutes les liaisons au sein des ligands thiocyanates et bipyridines montrent également une diminution de longueur à haute température.

Ces observations ne sont pas en accord avec le fait que les liaisons chimiques deviennent plus longues lorsque la température augmente car leurs vibrations d'élongation (notamment) prennent de l'amplitude, amenant une longueur moyenne de liaison plus grande. Les données cristallographiques montrent que les liaisons entre les métaux et les ligands qui y sont coordonnés, ainsi qu'à l'intérieur des ligands, ne suivent pas ce modèle

Par contre, les trois axes de la maille et son volume augmentent avec la température (2438.51(6) à 2522.6(19) Å³ entre 25 et 300 K). Les distances intermoléculaires montrent la même tendance : les ions de platine(II) de deux complexes voisins s'éloignent de +0.191(5) Å (8.0240(5) à 8.215(5) Å), et la distance augmente en conséquent entre un platine(II) donné et le centre de manganèse(II) de son plus proche voisin (de 7.293 à 7.323 Å). Il est donc permis d'affirmer que les distances se contractent au sein d'un complexe, mais que les complexes s'éloignent les uns des autres lorsque la température augmente.

L'analyse des spectres Raman permet d'explorer davantage cette observation. La spectroscopie vibrationnelle est utile pour connaître et comparer la force des liaisons chimiques d'un matériau. En suivant chacune des bandes Raman en fonction

de la température, il est possible de savoir de quelle manière les liaisons chimiques se comportent. La plupart des bandes montrent un déplacement vers les plus basses énergies (voir tableau 4.4) avec l'augmentation de température de 80 à 293 K, ce qui indique un affaiblissement des liaisons cohérent avec l'augmentation en amplitude des vibrations et l'allongement des distances entre les atomes (qui n'est pas observé). Cependant, plusieurs bandes se déplacent dans l'autre direction, davantage que pour les complexes de dithiocarbamates de palladium(II), mais de manière similaire à leurs analogues de platine(II) du chapitre 3. Parmi ces modes qui gagnent en énergie et indiquent des liaisons plus fortes à haute température se trouvent deux modes de la région des liaisons Pt(II)-S (214 et 236 cm^{-1}), plusieurs modes de la région du cisaillement des thiocyanates (entre 404 et 480 cm^{-1}), le mode d'élongation C-S des Pt-SCN_{terminaux} (690 cm^{-1}), un autre mode dans la région des élongations C-S des Mn-SCN (883 cm^{-1}), et finalement plusieurs modes à plus hautes énergies notamment dus à des vibrations des ligands (entre 1042 et 1278 cm^{-1} , entre 1432 et 1472 cm^{-1} et à 1808 cm^{-1}).

Les spectres de luminescence observés pour le complexe trimétallique proviennent de la transition d-d du plan carré de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ de nature ${}^3E_g \rightarrow {}^1A_{1g}$, soit la même transition responsable de l'émission du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$,^{16,30-32} tel que démontré par différentes comparaisons dans la section précédente. En effet, la forme et l'énergie de la bande, son comportement avec la variation de température et leurs durées de vie de luminescence sont très semblables, et l'absence d'émission pour le $\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2$ seul permet de confirmer que l'origine de l'émission est le fragment plan carré de platine(II).

Les calculs DFT⁷⁸ effectués avec la structure exacte du plan carré $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ se trouvant au centre du complexe trimétallique confirment la nature d-d de la transition, et montrent que la transition d'absorption s'effectue entre deux états où l'électron passe d'une région spatiale ou orbitale électronique HOMO de nature d_{xz} ou d_{yz} (niveaux presque dégénérés, tel que montré dans le modèle pour un plan carré d^8 de la figure 3.4) jusqu'à une orbitale LUMO de géométrie $d_{x^2-y^2}$. Puisque la HOMO

représente une interaction π hors-phase (voir figure 4.21) et que la LUMO est de type σ hors-phase, la transition change momentanément la force et la longueur des liaisons métal-ligand, ce qui stimule divers modes vibrationnels lors de l'absorption ou de l'émission. Ces modes sont parfois visibles sous forme de progressions vibroniques pour certains systèmes, comme le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$,³⁰ mais la spectroscopie à très basse température effectuée sur le complexe trimétallique n'a montré aucune résolution de ce type.

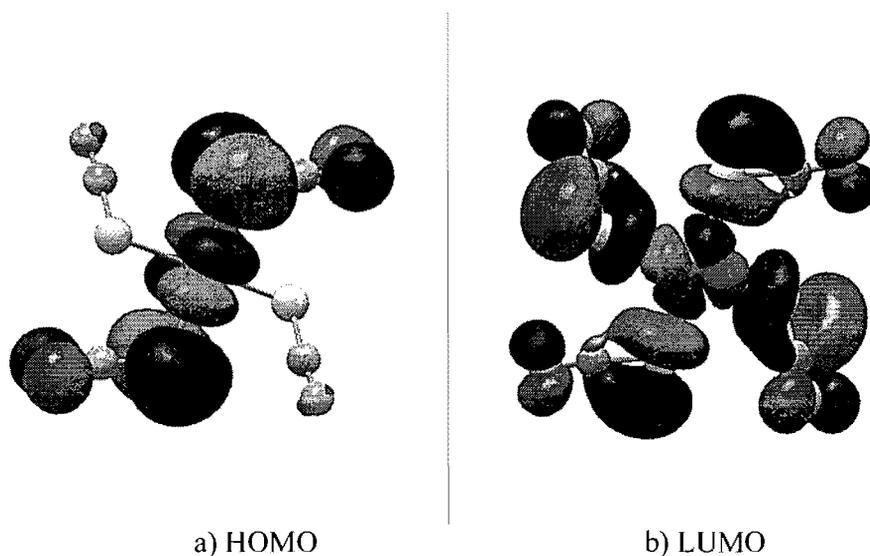
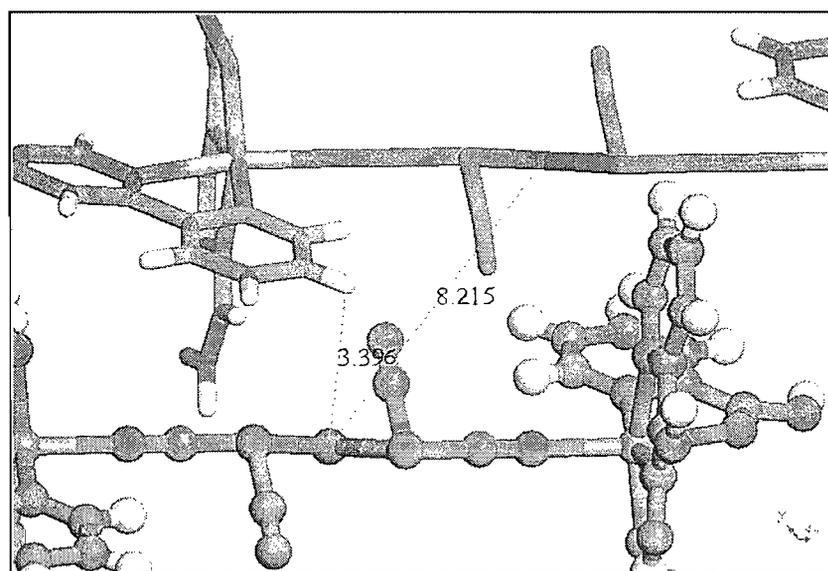


Figure 4.21 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT : orbitales HOMO et LUMO.

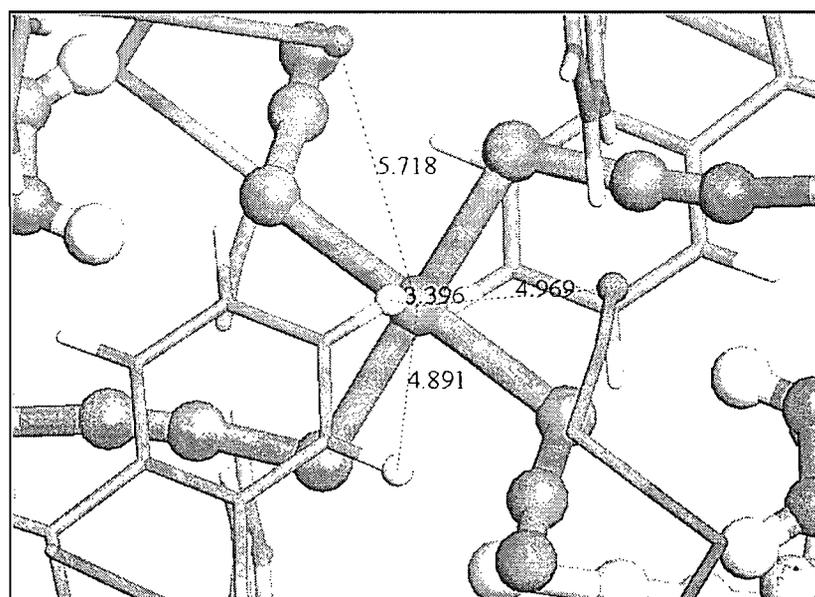
Il a été vu qu'avec l'augmentation de la température, la bande de luminescence du $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ se déplace vers le bleu (comme pour tous les complexes de platine(II) étudiés ici ainsi que plusieurs de la littérature^{30,31,58}) de $+2.9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ (voir figures 4.6 et 4.8), davantage que celle du $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ ($+1.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$).³⁰ La diminution des la plupart des fréquences métal-ligand à haute température observée lors de l'étude vibrationnelle Raman devrait correspondre à une diminution de l'écart entre la HOMO et la LUMO (puisque la HOMO de nature π^* décroît moins en énergie que ne le fait la LUMO σ^*), ce qui entraîne un déplacement de la bande d'émission vers le rouge. Cet effet est plus important si la longueur des liaisons change avec la température, alors qu'il est plus mineur si la diminution de fréquence est due à l'anharmonicité des vibrations

métal-ligand. Ici cet effet est contrebalancé et même surpassé par le phénomène de population thermique de niveaux vibrationnels à partir desquels la transition d'émission est davantage permise. La bande se déplace ainsi vers de plus hautes énergies en s'approchant de la température ambiante.

Les durées de vie de luminescence à plusieurs températures (voir figure 4.7) sont nettement plus courtes pour le complexe trimétallique que pour le complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$,³⁰ ainsi que pour les complexes de dithiocarbamates du chapitre 3. Alors que les durées sont de l'ordre des centaines de micro-secondes à basse température (4-5 K et 77 K) pour les $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}(\text{SCN})_4$ et les $\text{M}(\text{PDTC})_2$ (M=Pd(II) et Pt(II)),³⁰ celle du complexe trimétallique est plus courte de plusieurs ordres de grandeur et n'est que de 1.3 μs à 5 K. Cependant, à plus haute température, sa valeur rejoint celle du complexe $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ (0.4 μs à 250 K pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ versus 0.3 μs à 200 K pour le plan carré simple).³⁰ Elle reste cependant beaucoup plus petite que pour le $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$ (145 μs à 200 K). Les très courtes durées de vie de l'émission à basse température indiquent que les processus de relaxation non-radiatifs sont beaucoup plus efficaces pour le complexe trimétallique que pour les autres complexes étudiés. Il est alors justifié de postuler que des interactions supplémentaires sont en cause, et que la désexcitation se fait par un grand nombre de modes vibrationnels au sein de la molécule et possiblement en passant d'une molécule à l'autre. Le branchement vers les deux sections de manganèse(II) permet une plus grande désactivation par des vibrations se propageant dans le complexe. L'hypothèse d'une interaction intermoléculaire le long de l'axe z des plans carrés de platine(II)-thiocyanates est également avancée, puisqu'à cet endroit (au-dessous et sur le dessus du plan carré) se trouvent les ligands bipyridines de complexes voisins, qui comportent un grand nombre de modes vibrationnels hauts en énergie (voir figure 4.22). À température ambiante, cependant, la différence de durée de vie, et donc d'importance des processus de désexcitation par des vibrations, n'est plus significative entre le complexe trimétallique et le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$.³⁰



a)



b)

Figure 4.22 : Environnement du platine(II) central dans le cristal de $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ selon deux points de vue a) et b).

Le fait que l'intensité de la luminescence n'augmente pas de manière vertigineuse avec la pression comme pour les $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ pointe également dans cette direction,³⁰ soit une désactivation non-radiative causée par davantage d'interactions pour le complexe trimétallique. La plus surprenante caractéristique du

complexe trimétallique reste cependant le grand décalage vers le rouge de sa bande de luminescence avec la pression croissante de $-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, qui ne se produit pas pour les $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$ simples ni pour les complexes de dithiocarbamates (voir chapitre 3). Les complexes de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ montrent des décalages vers le bleu de $+10$ à $+24 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ selon le contre-ion utilisé³⁰⁻³² et les complexes platine(II) dithiocarbamates montrent des valeurs similaires (voir chapitre 3). Les complexes analogues de palladium(II) ont également des comportements semblables. Ces décalages vers les hautes énergies peuvent être expliqués par la plus grande déstabilisation de la LUMO (σ^*) que de la HOMO (π^*) dont l'origine est la réduction des distances métal-ligands induite par la compression.

Des décalages vers le rouge de la bande de luminescence ou des bandes d'absorption avec la pression ont été reportés pour différents composés plans carrés de platine(II) formant des empilements en colonnes (exemples : $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\text{Pt}(\text{dmg})_2$, etc.). Les valeurs typiques varient entre -115 et $-320 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ et sont une conséquence des interactions métal-métal croissantes avec la pression.^{31-35,37-41,43-45,54,55} Le composé trimétallique montre un déplacement d'une valeur comparable, mais qui ne peut pas être attribuée à des interactions entre des métaux voisins. En effet, la structure du cristal (voir figure 4.22) montre que les ions de platine(II) ne sont pas empilés, et sont clairement décalés, à une distance d'au moins 8.2 \AA . De plus, l'empilement π des ligands bipyridines (voir figure 4.2) et la structure générale du cristal ne permet pas un glissement induit par la pression pouvant aligner et rapprocher les ions de platine(II) les uns des autres de manière à former un empilement en colonnes.

En considérant l'environnement des centres de platine(II) montré à la figure 4.22, l'hypothèse d'une interaction avec les ligands bipyridines de deux complexes voisins est proposée. L'arrangement structural créé par les ligands thiocyanates hors du plan et les ligands bipyridines empilées en π montre des cavités se trouvant au-dessus et au-dessous du centre métallique de platine(II), où deux liaisons C-H de bipyridines voisines se retrouvent presque alignées en z de chaque côté du plan carré

Pt(II)-S₄ à une distance Pt...H d'environ 3.4 Å (voir figure 4.22), formant un octaèdre extrêmement allongé. Cette caractéristique structurale mène à l'hypothèse que la pression externe pousse les ligands bipyridines dans les cavités décrites ci-haut, créant une interaction entre le platine(II) et les liaisons C-H en mesure d'expliquer le décalage spectral observé.

Afin de vérifier cette hypothèse, l'effet sur les énergies des orbitales HOMO et LUMO d'une distance plus courte entre le plan carré de platine(II) et les ligands bipyridines voisins a été calculé par DFT en utilisant un modèle où un complexe [Pt(SCN)₄]²⁻ isolé (selon les coordonnées cristallographiques de l'unité centrale de platine(II) du composé trimétallique) est situé entre deux pyridines (représentant la moitié des bipyridines voisines et placées initialement selon leurs coordonnées). La distance Pt...H(bpy) est de 3.4 Å aux conditions ambiantes. Pour simuler l'effet de la compression (figure 4.23), les deux pyridines sont rapprochées graduellement jusqu'à une distance où des interactions peuvent se produire (moins de 3 Å).⁹⁴

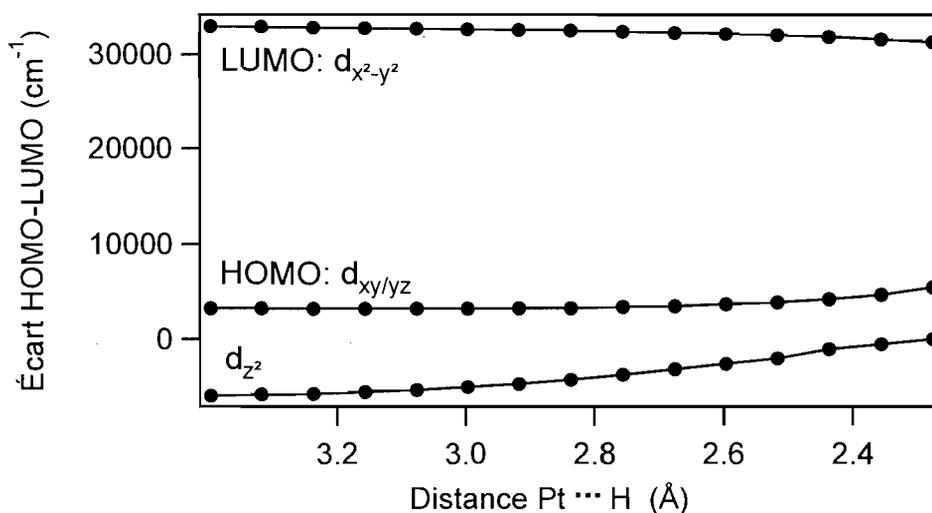


Figure 4.23: Énergies des orbitales $d_{x^2-y^2}$ (LUMO), $d_{xy/yz}$ (HOMO) et d_{z^2} pour un complexe de [Pt(SCN)₄]²⁻ calculées par DFT en fonction de la distance entre le platine(II) et les protons de deux pyridines.

L'écart HOMO-LUMO devient bel et bien de plus en plus petit avec le rapprochement des pyridines : près de -1000 cm⁻¹ entre les distances Pt...H de 3.4 et 2.9 Å et environ -3000 cm⁻¹ entre les conditions ambiantes et une distance Pt...H

autour de 2.5 Å. Le calcul montre également un effet de déstabilisation de l'orbitale d_{z^2} avec la compression. Ces résultats indiquent qualitativement que le déplacement spectral vers le rouge peut être causé par le rapprochement des bipyridines du $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ central et une interaction en z de type $\text{Pt}\cdots\text{H}$ devenant de plus en plus importante avec la pression.

Des mesures cristallographiques préliminaires ont été effectuées sur le complexe trimétallique (par le laboratoire de Dominique Luneau) à une pression de 0.5 kbar afin de vérifier ce qu'il advient des distances au sein de la molécule et plus particulièrement à la distance $\text{Pt}\cdots\text{H}$ et si l'hypothèse d'une interaction de type agostique induite et renforcée par l'application de pression tient toujours. Cette étude montre que la distance $\text{Pt}\cdots\text{H}$ utilisée pour les calculs augmente légèrement entre la pression ambiante et 0.5 kbar (de 3.42 à 3.45 Å), ce qui est en désaccord avec le modèle présenté plus haut. Cependant, la distance entre le platine(II) et un autre proton situé un peu plus loin $\text{Pt}\cdots\text{H}'$ diminue de 3.80 à 3.78 Å, ce qui indique qu'une partie des ligands bipyridines s'approchent bel et bien du platine(II) central avec la compression. Plusieurs autres liaisons ont un comportement surprenant puisqu'elles semblent s'allonger avec la pression (les liaisons $\text{Pt}(\text{II})\text{-S}_{\text{terminal}}$ de +0.003 Å et la distance Pt-Mn intra- et intermoléculaires de +0.01 et +0.005 Å respectivement), mais la distance Pt-S_{μ} diminue tel qu'attendu (de -0.002 Å).

Cependant, les études spectroscopiques ont été effectuées sur un domaine de pression allant jusqu'à près de 50 kbar, et il faudra attendre les résultats cristallographiques à ces pressions extrêmement élevées pour vérifier quantitativement l'hypothèse d'une telle interaction pouvant causer un aussi fort décalage spectral vers le rouge.

Chose certaine, cette étude montre que de grands déplacements de la luminescence vers le rouge avec la pression appliquée de l'ordre d'une centaine de $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ peuvent être atteints avec des complexes plan carré ne formant pas d'empilement en colonne et ne donnant donc pas lieu à des interactions métal-métal.

Les changements spectraux observés pour le $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ semblent provenir d'interactions intermoléculaires, et fort probablement d'une interaction de type agostique entre le platine(II) central et les ligands bipyridines des complexes voisins. L'exploration plus approfondie de telles interactions présente un grand intérêt puisqu'elles peuvent être contrôlées aussi bien par la structure et la nature du complexe lui-même que par l'empilement tridimensionnel du cristal formé.

Chapitre 5 : Spectroscopie de complexes plans carrés de palladium(II) et de platine(II) comportant des interactions selon l'axe z

5.1 Introduction et présentation des complexes

Alors que le chapitre précédent montrait qu'avec la pression, l'influence croissante d'une interaction perpendiculaire au plan carré pouvait modifier les propriétés spectroscopiques d'un système, ce chapitre apporte une dimension supplémentaire à cette étude en observant le comportement de composés de palladium(II) et de platine(II) de symétrie pyramidale à base carrée très allongée. Il s'agit de composés possédant un ligand cyclique 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn) qui comporte trois atomes de soufre, dont deux font partie d'une coordination plane carrée alors qu'un troisième atome de soufre est suspendu au-dessus du métal selon l'axe z et se lie plus faiblement avec lui, à une distance variant selon le métal et le type de système (voir figure 5.1).^{76,79-83, 84}

Les distances interatomiques importantes se retrouvent au tableau 5.1 pour certains composés étudiés. La charge 2+ du complexe $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})]^{2+}$ (a), $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})]^{2+}$ (c) et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{bpy})]^{2+}$ (d) est contrebalancée par deux contre-ions de $(\text{PF}_6)^-$.⁷⁶ Notons que le quatrième type de complexe contient un ion de platine(II) et un ligand bipyridine, mais un ligand différent ne comportant pas de soufre en position axiale (voir figure 5.1 d). Les résultats obtenus avec ce dernier complexe serviront pour fin de comparaisons et d'analyses.

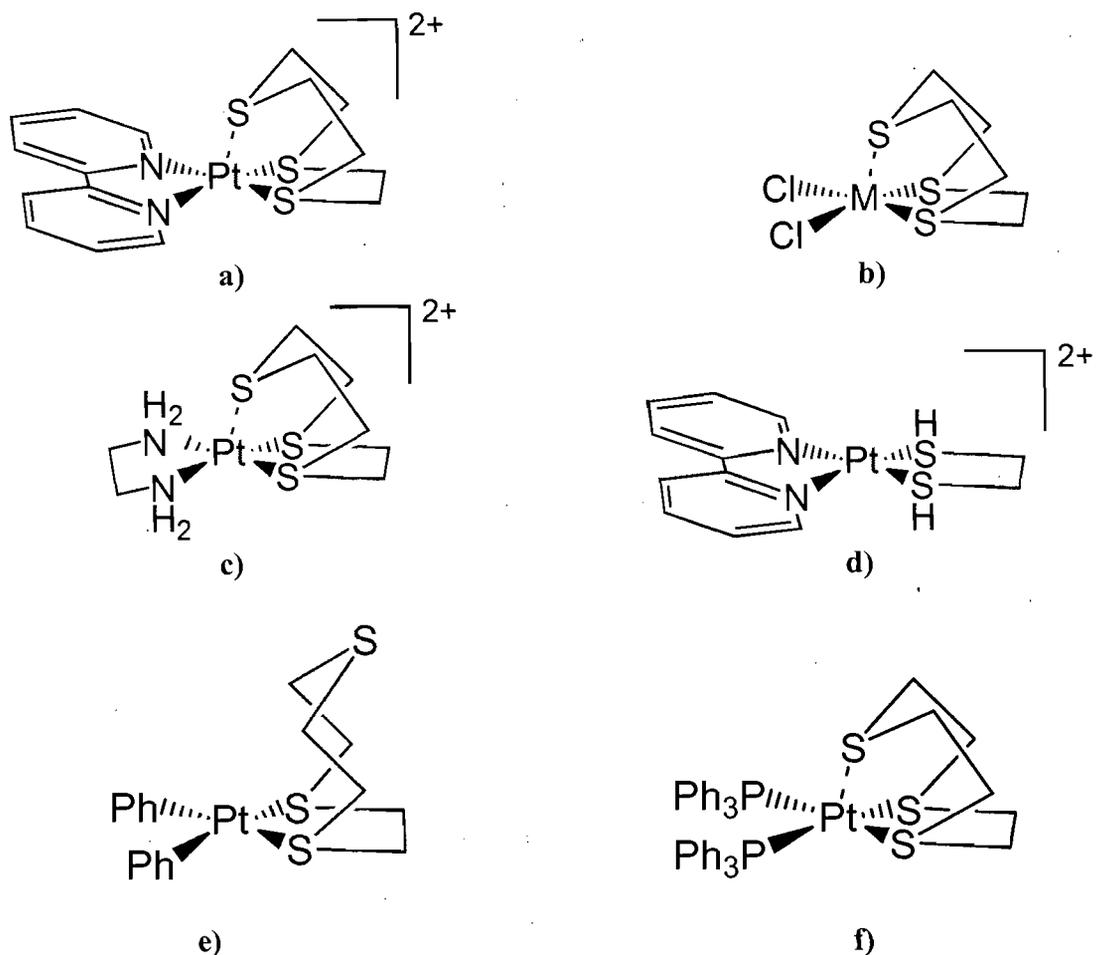


Figure 5.1 : Représentation des complexes discutés au chapitre 5 : a) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})]^{2+}$, b) $[\text{M}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}(\text{II})$), c) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})]^{2+}$, d) $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})]^{2+}$, e) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{Ph})_2]$ et f) $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$.

	Distance M-S ₁ /S ₂ (plan carré) (Å)	Distance M...S ₃ (axial) (Å)
$[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$	2.2627(6)/ 2.2751(5)	2.8423(6)
$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$	2.221(3)/ 2.237(3)	3.260
$[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$	2.267(2)/ 2.246(2)	3.140(2)
$[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$	2.2586(19)/2.2657(18)	3.03
$[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{Ph})_2]$	2.350(2)/2.345(2)	4.103(2)
$[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$	2.358(2)/2.485(3)	2.638(3)

Tableau 5.1 : Paramètres structuraux des composés de 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn) de Pd(II) et de Pt(II), où S₃ est l'atome de soufre situé en position axiale.^{74,77-81,84,95}

Des études comparant les différents complexes de platine(II) du ligand ttcn⁷⁶ montrent une corrélation entre la distance séparant l'ion de platine(II) de l'atome de soufre situé en position axiale et les caractères accepteur/donneur σ et π du ligand ancillaire. Ainsi, les complexes comportant le ligand ttcn accompagné de ligands halogénures montrent une plus grande distance Pt...S₃ (3.26 Å pour des ligands chloro) car ils sont davantage π -donneurs que les ligands de type phosphines (distance Pt...S₃ entre 2.64 et 2.87 Å) (voir figure 5.1 e).^{76,84} Les ligands diimine utilisés ici sont de forts accepteurs- π , mais les distances entre le platine(II) et le soufre apical sont intermédiaires entre celles des ligands ancillaires halogénures et phosphines, ce qui prouve une influence supplémentaire du caractère σ -donneur. Ainsi, les ligands à la fois accepteurs- π et donneurs- σ montreront des distances Pt...S₃ plus longues. Par exemple, le ligand phényle (Ph), étant donné son caractère très donneur- σ , induira une très longue distance entre le platine(II) et le soufre apical S₃ (4.103(2) Å), ce qui force le ligand ttcn à adopter une géométrie de type *exo*, où le troisième soufre ne fait plus partie de la coordination du métal (tel que montré à la figure 5.1 f).⁹⁵ Notons que plus la distance métal...S₃ est courte, plus le métal est déplacé en *z* selon le plan *xy* formé par les quatre ligands du plan carré pour se rapprocher du soufre en position axiale.^{76,84}

5.2 Spectroscopie vibrationnelle Raman

Cette section contient les spectres vibrationnels Raman des quatre composés du ligand cyclique 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn) ainsi que du composé du ligand S₂C₂H₆ (figure 5.2).

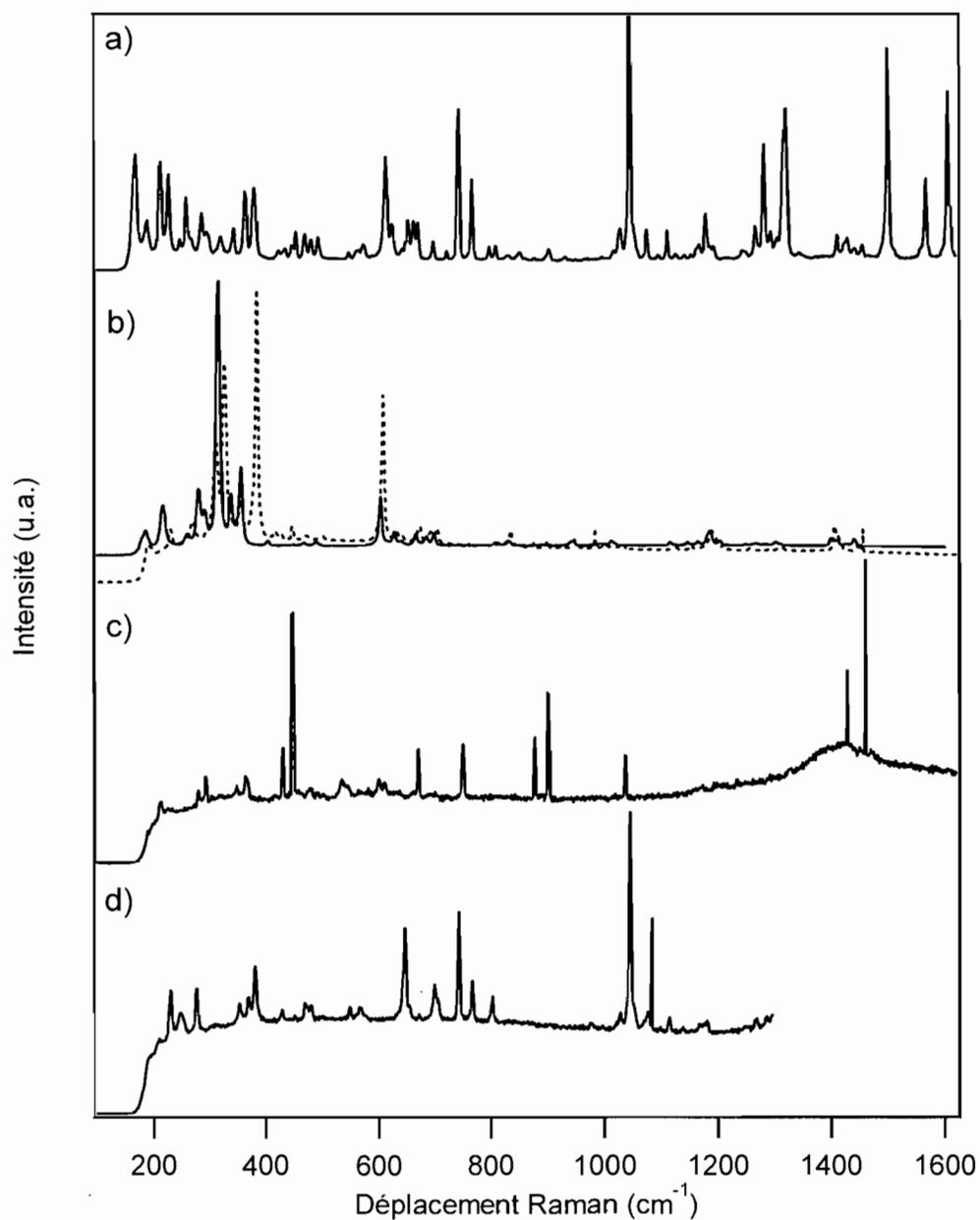


Figure 5.2 : Spectres vibrationnels Raman des composés de 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn) **a)** $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, **b)** $\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2$ (en trait plein) et $\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2$ (en trait pointillé), **c)** $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ et **d)** $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm.

5.3 Résultats spectroscopiques pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Dans cette section sont présentés les divers résultats obtenus en spectroscopie vibrationnelle Raman et en spectroscopie électronique de luminescence (à température et pression variable) pour le complexe de 1,4,7-trithiacyclononane (ttn) $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (voir figure 5.1 a). La spectroscopie d'absorption en solution de ce composé (dans l'acétonitrile)⁷⁶ effectuée par le laboratoire de William B. Connick montre deux bandes intenses : une vers 31250 cm^{-1} ($\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) attribuée à une transition centrée sur le ligand (LC) bipyridine de type $\pi\text{-}\pi^*$, ainsi qu'une autre vers 25000 cm^{-1} ($\epsilon = 2200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) provenant d'une transition de type transfert de charge MLCT permise par le spin (singulet-singulet) entre le platine(II) central et le ligand bipyridine. Le spectre est similaire aux spectres des autres composés de platine(II) et de bipyridine, et l'attribution des bandes a été faite en conséquent.⁷⁶ Notons qu'en solution, le ligand cyclique ttn effectue une rotation sur lui-même, ce qui rend les trois atomes de soufre équivalents.⁷⁹ Ainsi, les bandes d'absorption sont larges étant donné la présence de ces conformères à convertissement rapide.

5.3.1 : Spectroscopie de luminescence et Raman à température variable pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Le spectre d'émission du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ en solution gelée d'éthanol et de méthanol (77 K) de la littérature⁷⁶ montre une bande large vers 16130 cm^{-1} attribuée à une transition MLCT interdite par le spin (triplet-singulet) entre le métal et le ligand diimine. L'interaction apicale $\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}_3$ stabilise cette transition interdite, ce qui la rend davantage visible que pour les composés où il n'y a pas de troisième soufre en position axiale.

Les spectres de luminescence du composé $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ sous forme cristalline effectués dans cette recherche montrent une bande qui perd en intensité

lorsque la température de l'échantillon augmente, tel qu'observé pour tous les autres composés vus précédemment. La figure 5.3 montre que la bande est située vers 15000 cm^{-1} à 111 K, et qu'elle diminue en intensité tout en se déplaçant vers le bleu (voir figure 5.4) de $+3.4 (\pm 0.5) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ lorsqu'on s'approche des conditions ambiantes. Cette valeur de décalage vers le bleu avec la température s'apparente à celles observées pour les complexes de platine(II) des chapitres précédents.

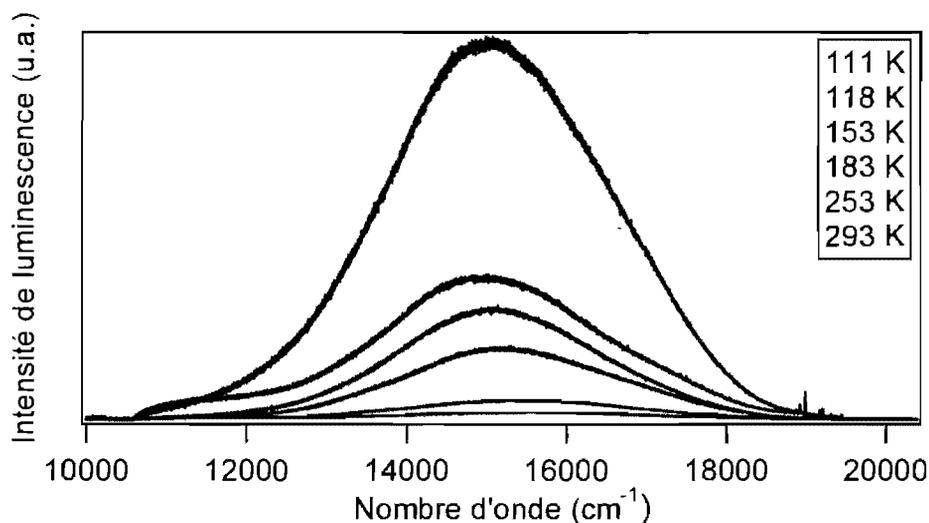


Figure 5.3 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ cristallin à différentes températures. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm.

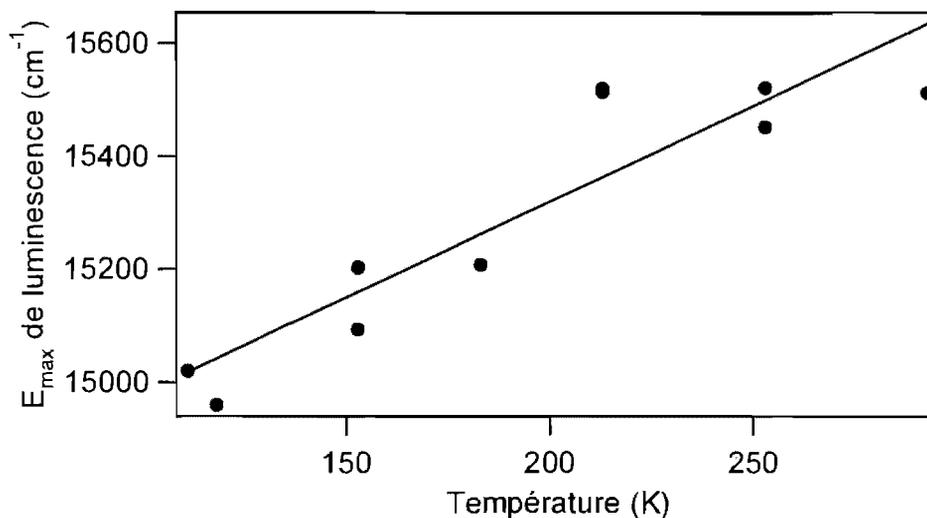


Figure 5.4 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la température pour le $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$. La régression linéaire donne une pente de $+3.4 (\pm 0.5) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

L'étude spectroscopique vibrationnelle Raman en fonction de la température (figures 5.5 à 5.8 et tableau 5.3) indique que la plupart des bandes associées aux modes vibrationnels du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ se déplacent régulièrement vers les plus basses énergies lors de l'augmentation de température, tel qu'observé pour tous les complexes vus précédemment. La forme des bandes Raman ne montre pas de changements significatifs à part une meilleure résolution des bandes à basse température. Par exemple, un épaulement apparaît vers 120 K dans la région des modes de vibration platine-soufre, soit vers 165 cm^{-1} (voir figure 5.5).

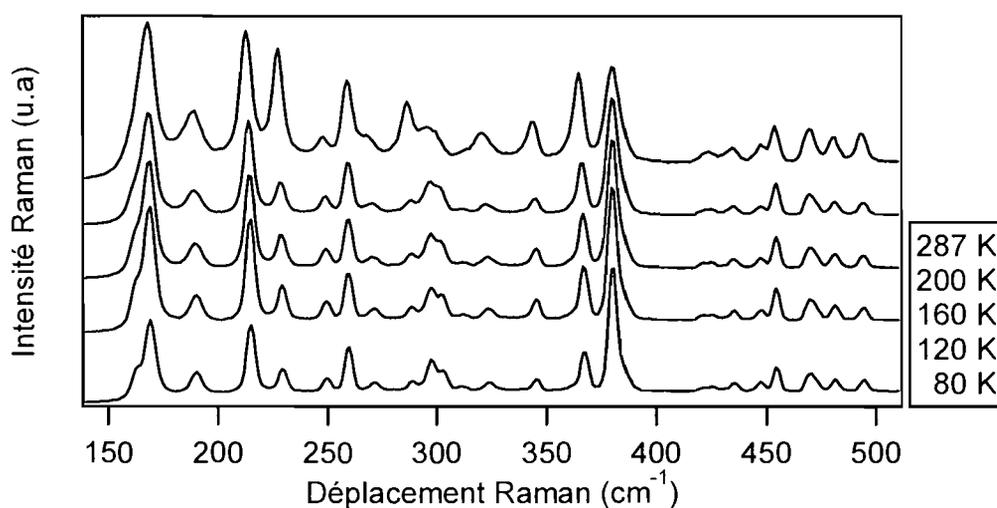


Figure 5.5 : Spectres Raman à différentes températures du $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région de 145 à 510 cm^{-1} .

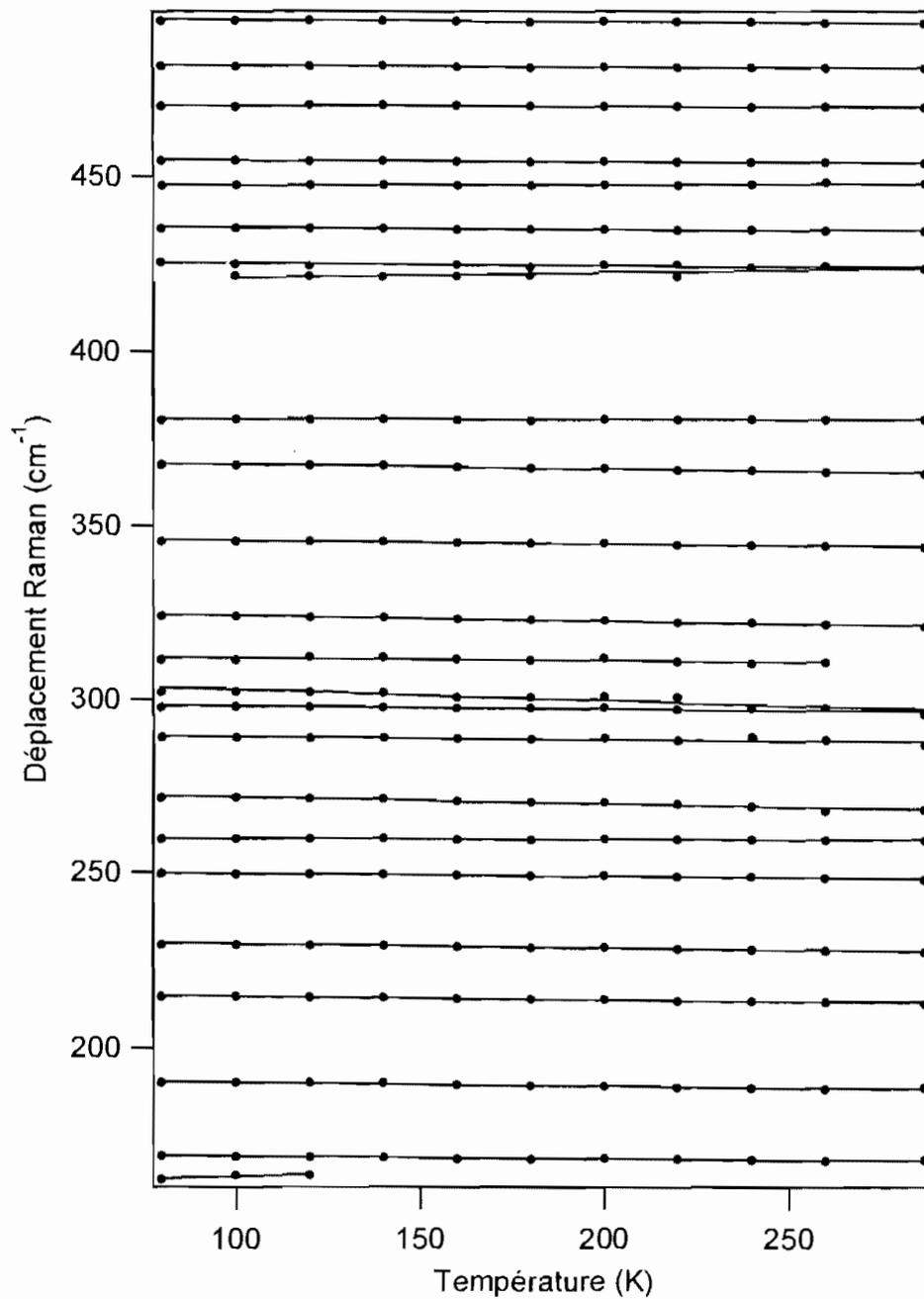


Figure 5.6 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 100 à 500 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

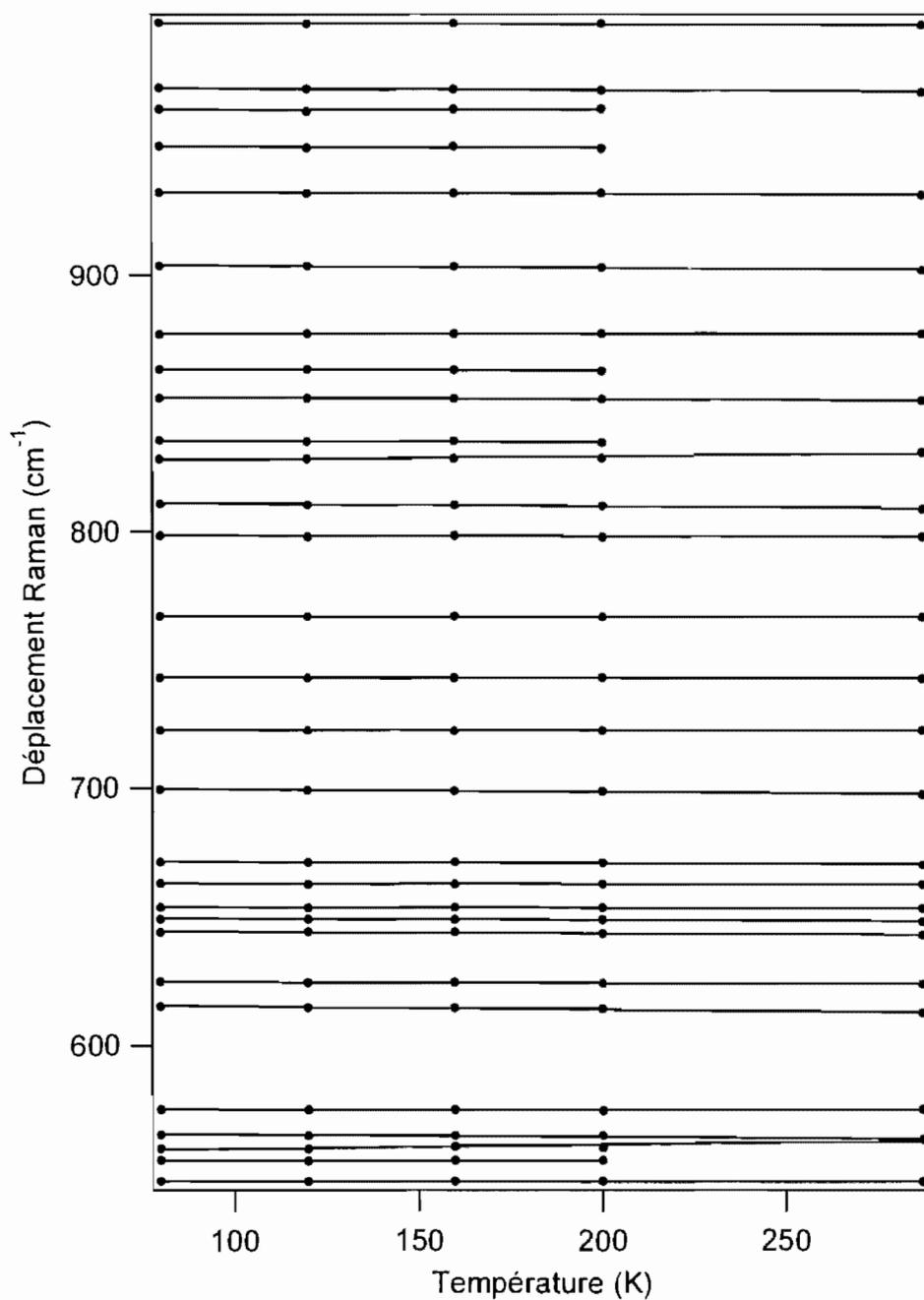


Figure 5.7 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

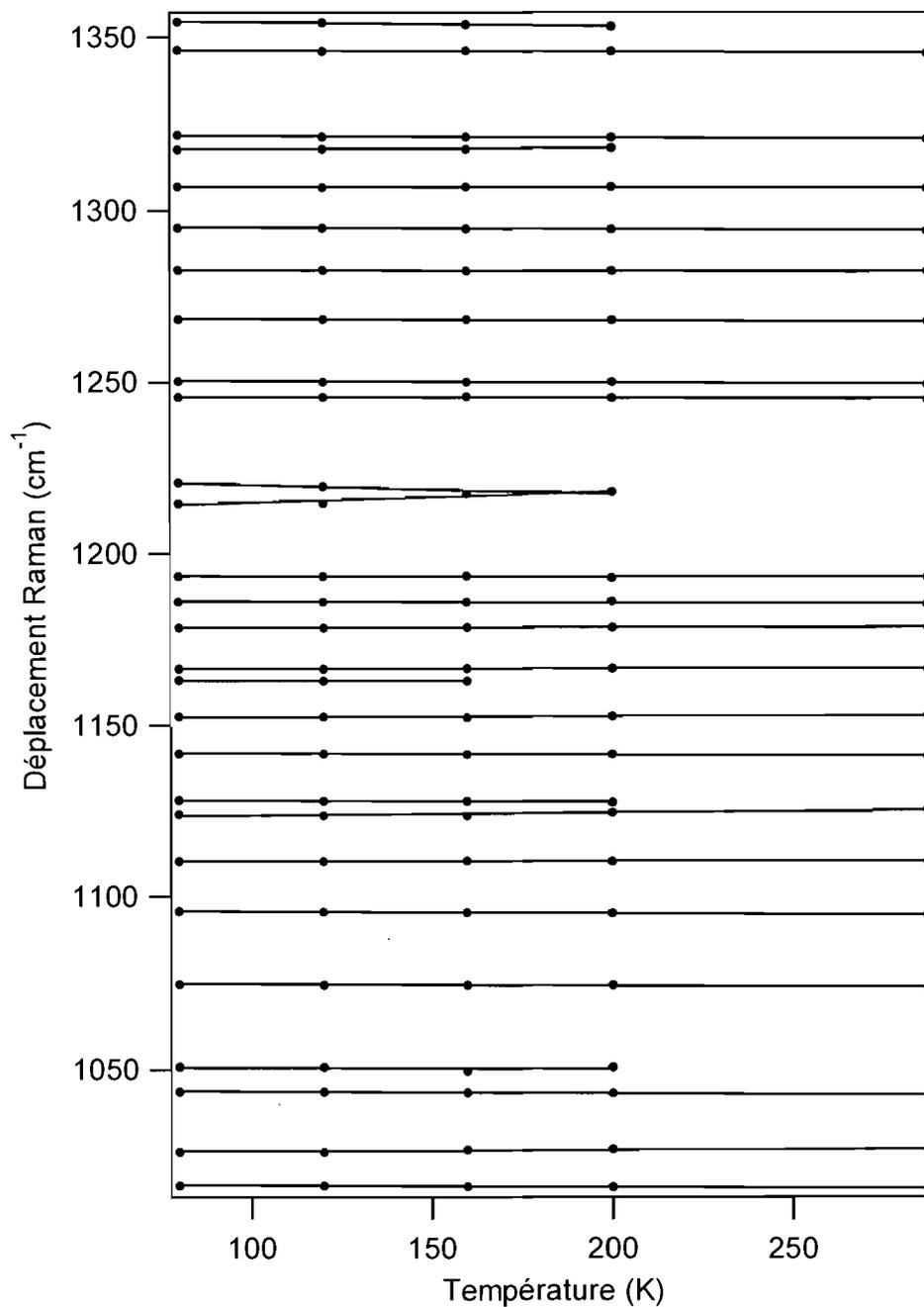


Figure 5.8 : Déplacements Raman en fonction de la température pour les complexes de $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /K)
163.7*	+0.028	835.1 ^{††}	-0.0056
167.9	-0.0073	851.2	-0.0060
188.6	-0.0108	862.8 ^{††}	-0.0063
212.6	-0.0103	877.0	-0.0005
227.1	-0.0115	902.3	-0.0088
247.8	-0.0086	931.2	-0.0052
259.2	-0.0029	949.7 ^{††}	-0.0049
267.8	-0.0202	964.7 ^{††}	+0.0033
286.6	-0.0082	971.0	-0.0074
295.3	-0.0081	996.9	-0.0044
300.7**	-0.0307	1015.6	-0.0043
310.4 [†]	-0.0072	1026.8	+0.0036
320.5	-0.0163	1042.9	-0.0046
343.6	-0.0095	1050.7 [‡]	-0.0025
364.8	-0.0131	1073.7	-0.0039
380.2	-0.0012	1094.6	-0.0049
423.7	+0.0154	1110.1	-0.0004
425.2**	-0.0065	1125.4	+0.0082
434.4	-0.0053	1127.5 [‡]	-0.0035
448.1	+0.0022	1140.9	-0.0037
453.8	-0.0038	1152.9	+0.0020
469.6	-0.0026	1163 ^{††}	-0.0005
480.6	-0.0042	1166.5	+0.0002
493.4	-0.0051	1178.7	+0.0010
547.6	-0.0010	1185.3	-0.0035
555.9 [‡]	+0.0010	1193.2	-0.0016
563.7	+0.0156	1217.9 [‡]	+0.0328
565.4 [‡]	-0.0083	1219.6*	-0.026
573.4	-0.0007	1244.7	-0.0035
612.8	-0.0126	1249.1	-0.0048
624.0	-0.0045	1267.2	-0.0040
642.7	-0.0064	1282.1	-0.0024
647.9	-0.0052	1294	-0.0043
653.1	-0.0017	1306.2	-0.0023
662.3	-0.0019	1318.0 [‡]	+0.0047
670.1	-0.0052	1320.4	-0.0052
697.6	-0.0092	1345.0	-0.0043
722.4	-0.0011	1352.8 [‡]	-0.0117
742.7	-0.0030	1411.3	+0.0007
766.8	-0.0024	1428.9	+0.0018
798.0	-0.0023	1441.6	-0.0019
809.1	-0.0095	1451.5 ^{††}	+0.0136
831.1	+0.0121	1456.2	-0.0105

Tableau 5.2 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de [Pt(ttcn)(bpy)](PF₆) en fonction de la température (de 80 à 295 K). L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 287 K, sauf : * = 120 K, ** = 220 K, † = 260 K, ‡ = 200 K, †† = 160 K.

5.3.2 : Spectroscopie de luminescence et Raman à pression variable pour le $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$

Cette section montre les résultats obtenus en spectroscopie sous pression pour le $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$. Les spectres de luminescence se trouvent aux figures 5.9 et 5.10, où on remarque que l'émission varie peu en intensité avec la pression, mais qu'elle se déplace en énergie vers le rouge de $-21 (\pm 6) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Cette valeur se distingue de celles obtenues pour les complexes plans carrés plus simples $[M(SCN)_4]^{2-}$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) ou pour les complexes de dithiocarbamates du chapitre 3, qui montraient plutôt des décalages vers le bleu de $+10$ à $+29 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.³⁰⁻³² Elle ne correspond pas non plus aux valeurs typiques des composés possédant une structure en colonne, dont la bande d'émission se déplace vers le rouge de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.^{32-35,37-41,43-45,54,55} La valeur de déplacement vers le rouge obtenue pour le $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)$ est également beaucoup plus faible que celle obtenue avec le composé trimétallique étudié au chapitre précédent ($-99 \pm 6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$).⁷²

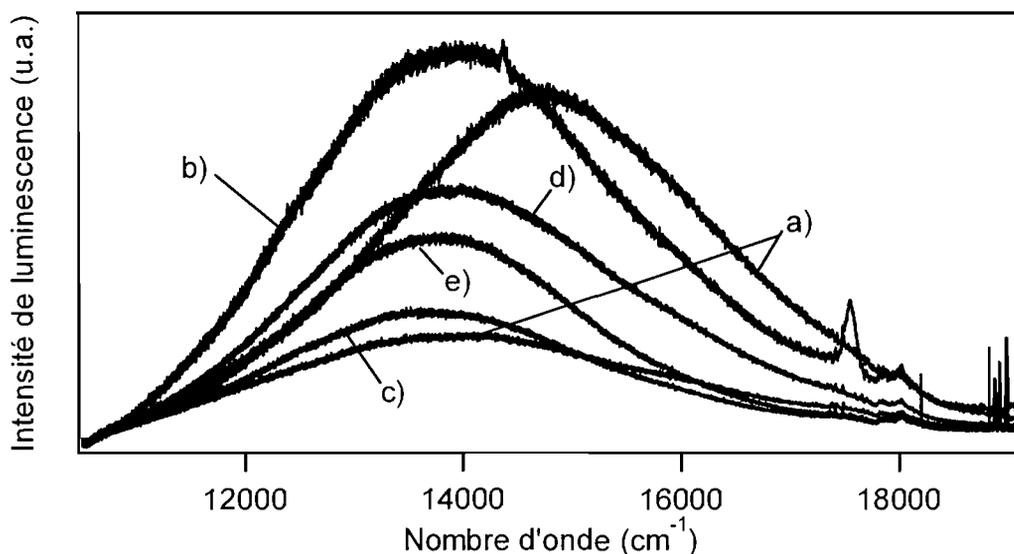


Figure 5.9 : Spectres de luminescence du $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$ cristallin à différentes pressions : a) 14, b) 18, c) 26, d) 31 et e) 38 kbar. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le pic étroit vers 14400 cm^{-1} provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité des principales bandes Raman.

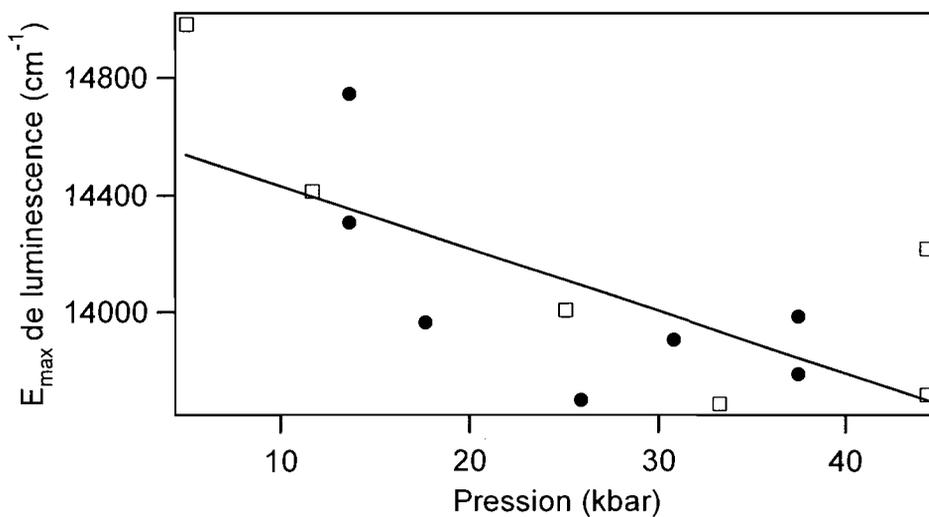


Figure 5.10 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$. Les points de formes différentes proviennent d'expériences différentes. La régression linéaire donne une pente de $-21 (\pm 6) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Le suivi des modes vibrationnels montre des variations importantes dans le profil du spectre Raman lorsque la pression à laquelle les cristaux sont soumis augmente (voir figure 5.11). La région spectrale des modes vibrationnels métal-soufre est très influencée par la pression : la bande située vers 165 cm^{-1} augmente considérablement en intensité entre 5 et 40 kbar, tel que le montre la comparaison de spectres normalisés. Un tel effet sur le spectre Raman n'avait pas été observé pour les composés vus précédemment dans cette étude sans être accompagné par un dédoublement des bandes attribuables à une perte de symétrie.

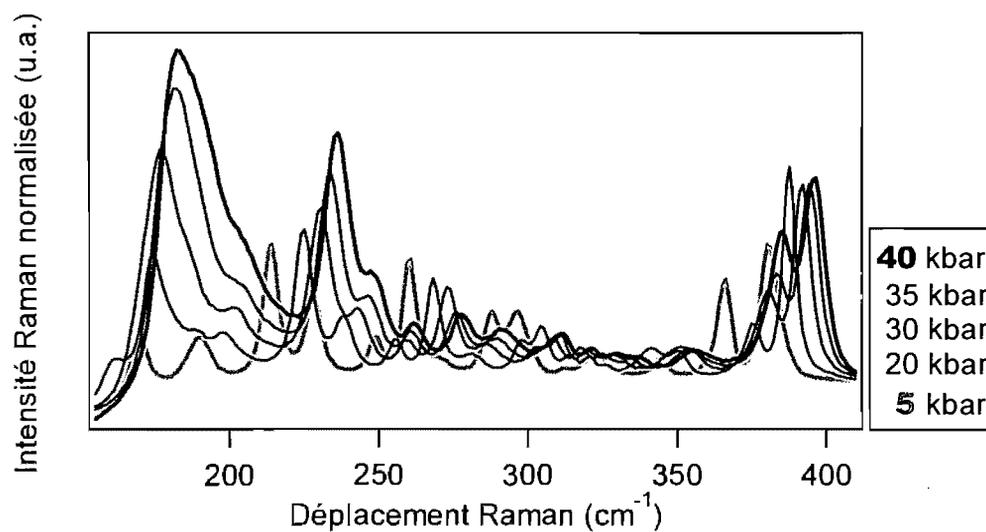


Figure 5.11 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ pour la région de 155 à 320 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés en égalisant les intensités d'une bande Raman située vers 800 cm^{-1} .

Le suivi détaillé du déplacement des bandes Raman se trouve dans les figures 5.12 à 5.14 ainsi qu'au tableau 5.3, et montre un déplacement vers les hautes énergies avec la pression pour la plupart, de manière semblable aux observations faites sur les composés des chapitres précédents.

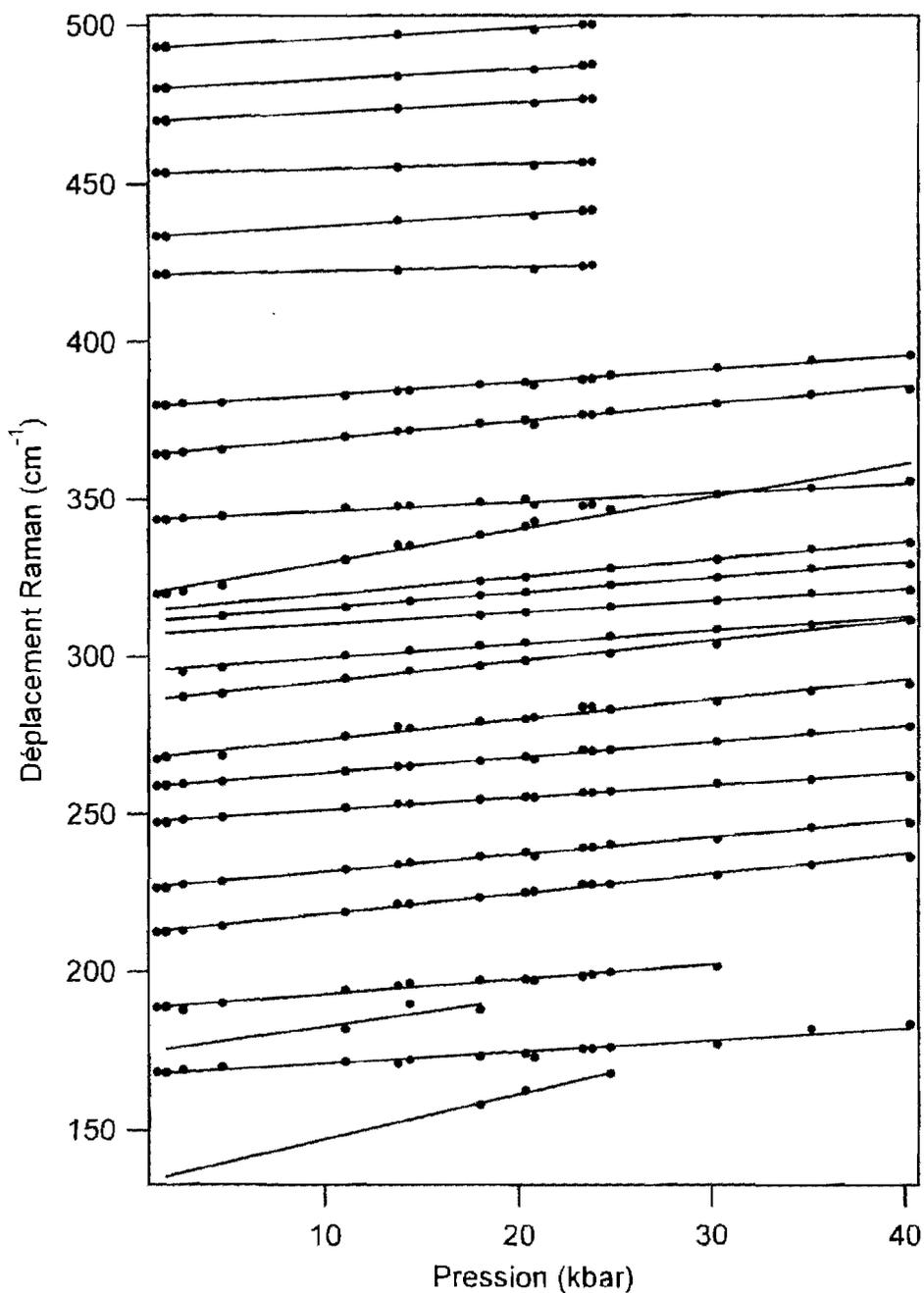


Figure 5.12 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $[\text{Pd}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 150 à 500 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

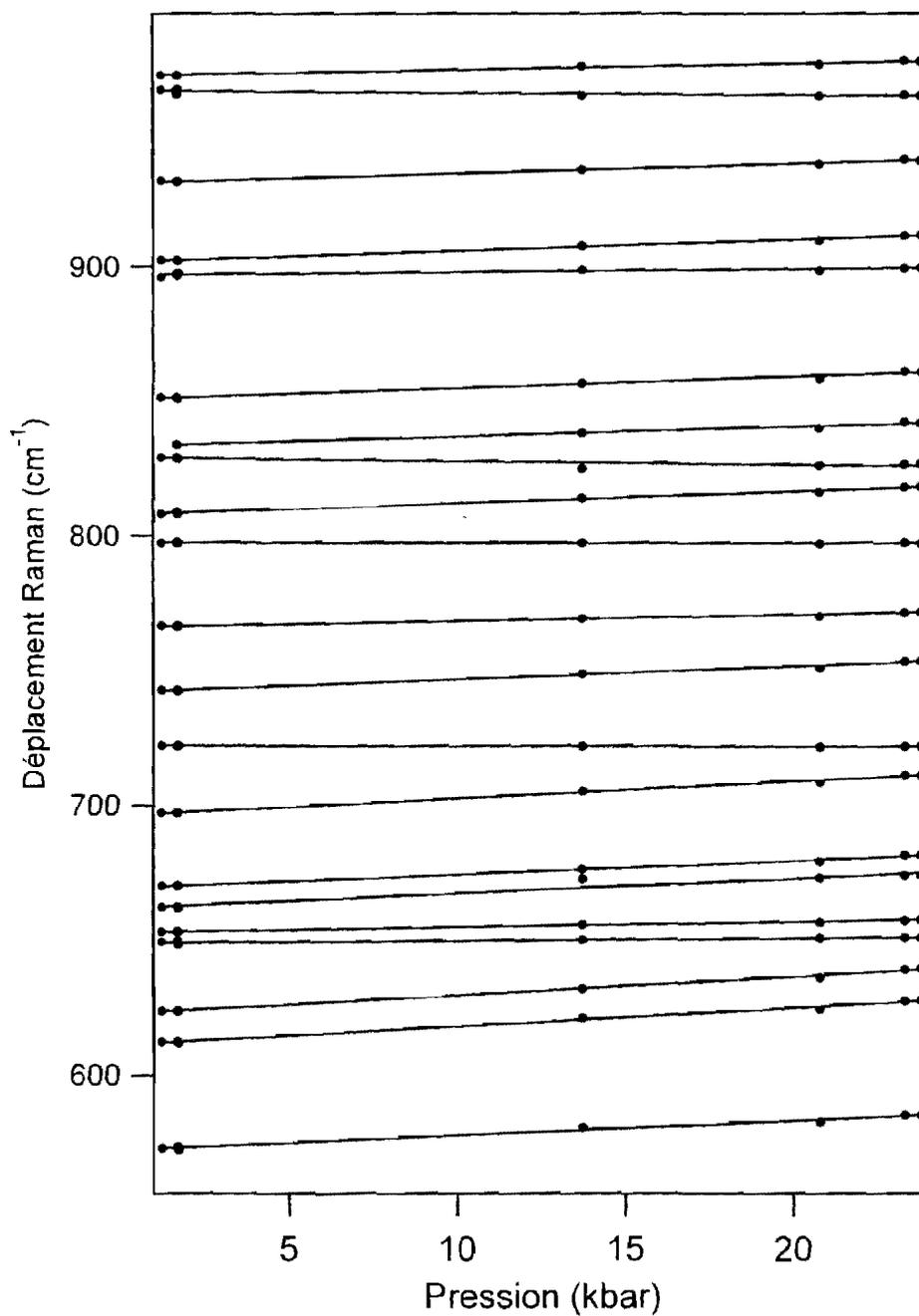


Figure 5.13 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $[\text{Pd}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 500 à 1000 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm.

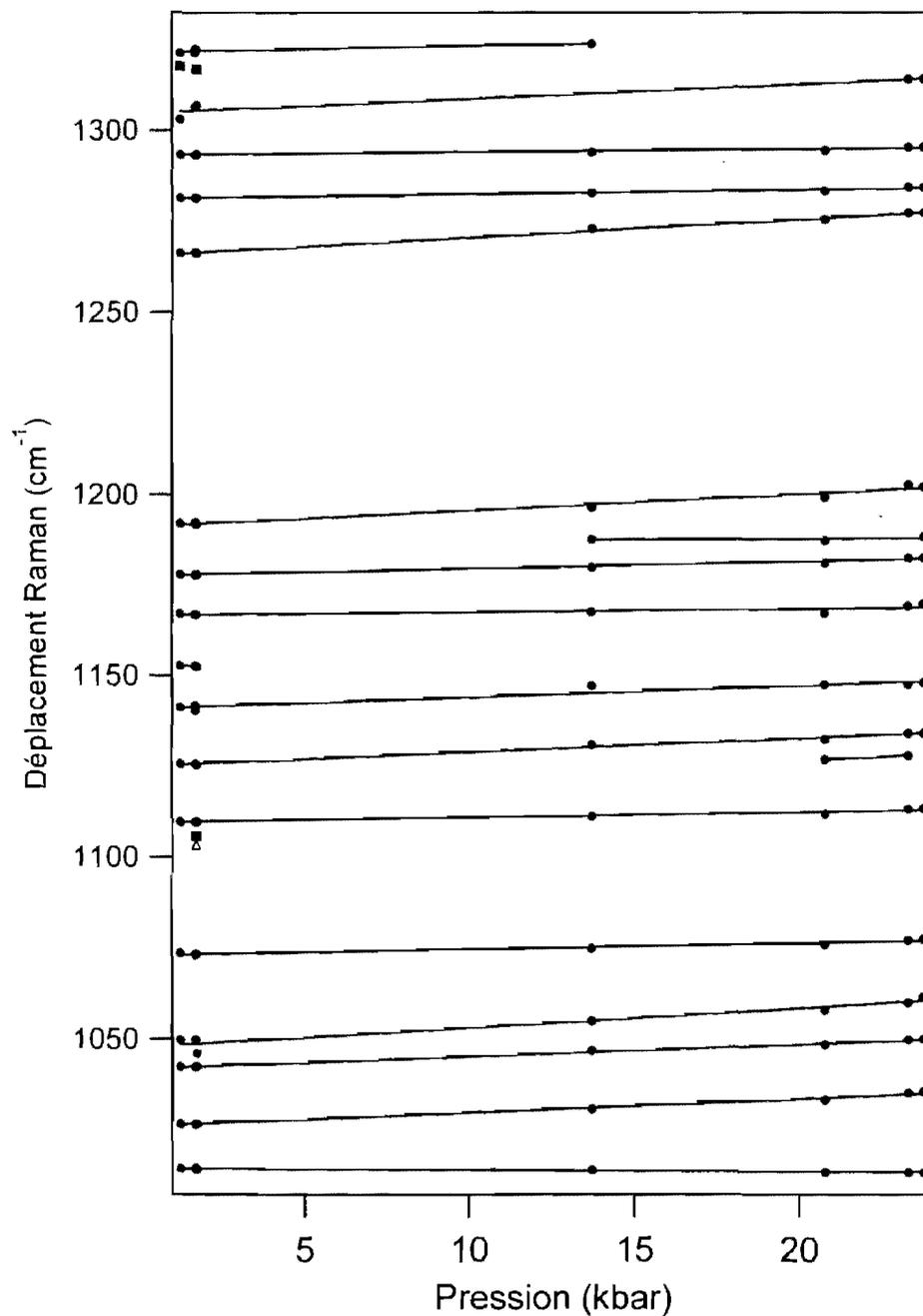


Figure 5.14 : Déplacement des bandes Raman en fonction de la pression pour les complexes de $[\text{Pd}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$ pour la région des spectres vibrationnels de 1000 à 1400 cm^{-1} . Les droites tirées entre les points représentent les régressions linéaires. La longueur d'onde d'excitation est de 785 nm .

Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)	Énergie de la bande (cm ⁻¹)	Pente (cm ⁻¹ /kbar)
133.2*	+1.4126	831.1	-0.1241
167.9	+0.3629	835.1 ^{††}	+0.3606
174.2	+0.8645	851.2	+0.4227
188.6	+0.4702	896.9*	+0.1096
212.6	+0.6386	902.3	+0.4071
227.1	+0.5597	931.2	+0.3495
247.8	+0.3930	964.7	-0.0817
259.2	+0.4944	971.0	+0.2328
267.8	+0.6342	1015.6	-0.0506
286.6	+0.6553	1026.8	+0.3737
295.3	+0.4361	1042.9	+0.3322
306.7*	+0.3737	1050.7 [‡]	+0.5326
310.4	+0.4807	1073.7	+0.1669
314.4*	+0.5520	1110.1	+0.1470
320.5	+1.0518	1118.9*	+0.3905
343.6	+0.2947	1125.2*	+0.3736
364.8	+0.5611	1140.9	+0.3173
380.2	+0.4138	1152.9	-0.5210
423.7	+0.1226	1166.5	+0.0893
434.4	+0.3699	1178.7	+0.1969
453.8	+0.1564	1185.3	+0.0423
469.6	+0.3130	1193.2	+0.4486
480.6	+0.3372	1267.2	+0.4940
493.4	+0.3180	1282.1	+0.1291
573.4	+0.5492	1294	+0.0801
612.8	+0.6825	1306.2	+0.3904
624.0	+0.6876	1320.4	+0.1734
647.9	+0.0925	1411.3	+0.2478
653.1	+0.1954	1428.9	+0.1325
662.3	+0.5681	1441.6	+0.0492
670.1	+0.5129	1453.7*	+0.5128
697.6	+0.6303	1500.0	+0.247
722.4	-0.0129	1566.8	+0.1956
742.7	+0.4833	1605.7	+0.3712
766.8	+0.2224	1609.9	+0.3276
798.0	-0.0081		
809.1	+0.4348		

Tableau 5.3 : Pentés des régressions linéaires pour la variation en énergie des bandes Raman de [Pt(ttcn)(bpy)](PF₆) en fonction de la pression. L'énergie des bandes indiquée est celle du spectre pris à 287 K à pression ambiante, sauf * qui représentent l'ordonnée à l'origine (P= 0 kbar) des régressions linéaires.

5.4 Résultats spectroscopiques pour les composés $[M(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ($M= \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$), $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Cette section montre les résultats spectroscopiques en fonction de la pression obtenus pour trois autres complexes analogues à celui de la section précédente. Les complexes $[M(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ($M= \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) (voir figure 5.1 b) et $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ (voir figure 5.1 c) possèdent le ligand 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn), et il sera question de comparer les résultats tirés de ces composés avec ceux du $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (voir figure 5.1 d), qui ne possède pas de soufre apical, afin d'explorer les effets spectroscopiques de l'application de pression sur ce type de composés. Tout d'abord, il est utile de montrer (voir figure 5.15) le spectre d'absorption du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ qui servira dans l'analyse subséquente (section 5.5.3) des effets de la pression sur cette famille de composés. Les transitions importantes observables sont la transition d-d permise par le spin à 27000 cm^{-1} ($\epsilon \sim 75 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et la transition MLCT également permise par le spin vers 37500 cm^{-1} ($\epsilon \sim 600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

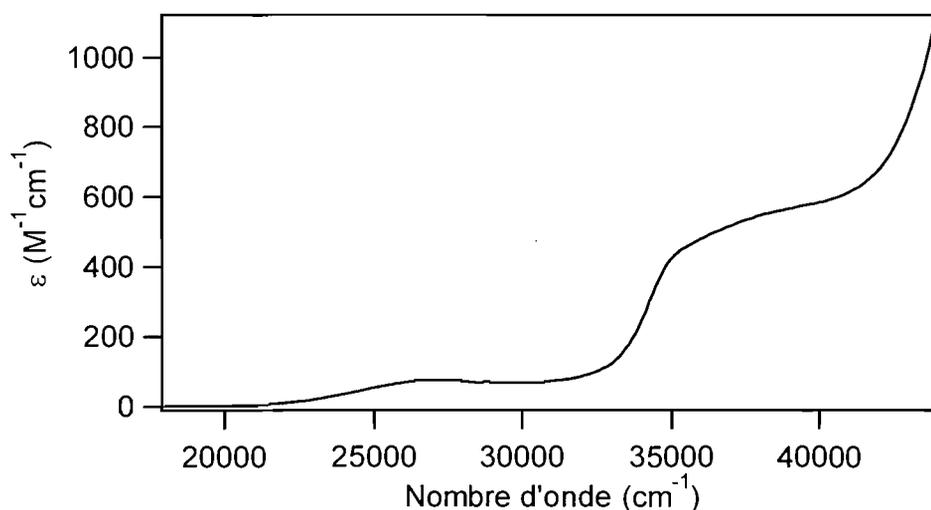


Figure 5.15 : Spectre d'absorption du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ en solution dans l'acétonitrile (la concentration est de $3.13 \times 10^{-3} \text{ M}$).

5.4.1 : Spectroscopie à pression variable des complexes de platine(II) [Pt(ttcn)Cl₂] et [Pt(ttcn)(en)](PF₆)₂

Les deux complexes de platine(II) [Pt(ttcn)Cl₂] et [Pt(ttcn)(en)](PF₆)₂, montrent des comportements spectroscopiques induits par l'application de pression similaires à ceux observés pour le complexe possédant un ligand bipyridine [Pt(ttcn)(bpy)](PF₆)₂. En effet, comme le montrent les spectres d'émission des deux composés (figures 5.16 et 5.18), l'intensité de leur luminescence varie peu avec la pression, contrairement à ce qui avait été observé pour les complexes plans carrés plus simples de platine(II) et de palladium(II) comme le (*n*-Bu₄N)₂M(SCN)₄ (M=Pd(II), Pt(II))^{30,31} et pour les complexes de dithiocarbamates du chapitre 3 de cette étude. La bande de luminescence des deux complexes se déplace vers le rouge avec la pression selon des variations de $-23 (\pm 15)$ et $-18 (\pm 10)$ cm⁻¹/kbar pour le [Pt(ttcn)Cl₂] et le [Pt(ttcn)(en)](PF₆)₂, respectivement (figures 5.17 et 5.19). Ces valeurs de déplacement sont du même ordre de grandeur que celle observée pour le complexe de bipyridine [Pt(ttcn)(bpy)](PF₆)₂.

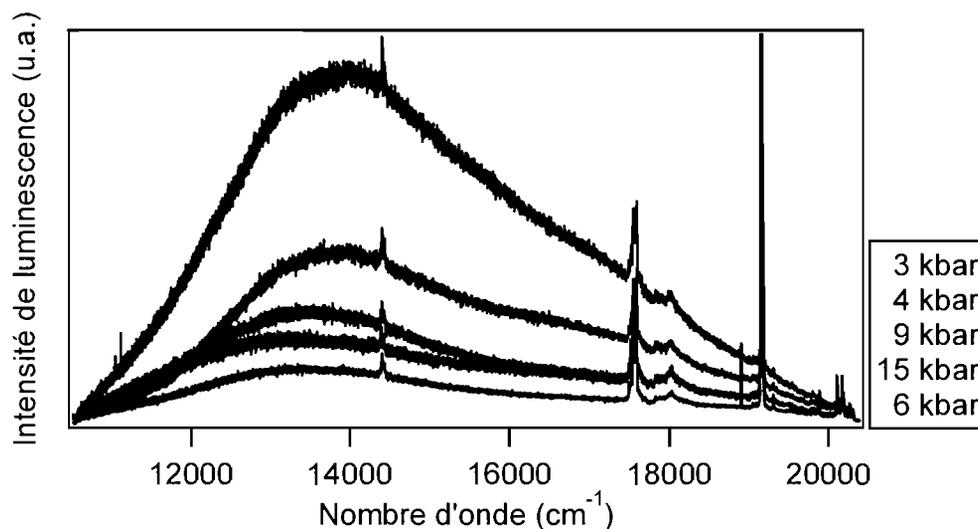


Figure 5.16 : Spectres de luminescence du [Pt(ttcn)Cl₂] cristallin à différentes pressions. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le pic étroit vers 14400 cm⁻¹ provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité des principales bandes Raman.

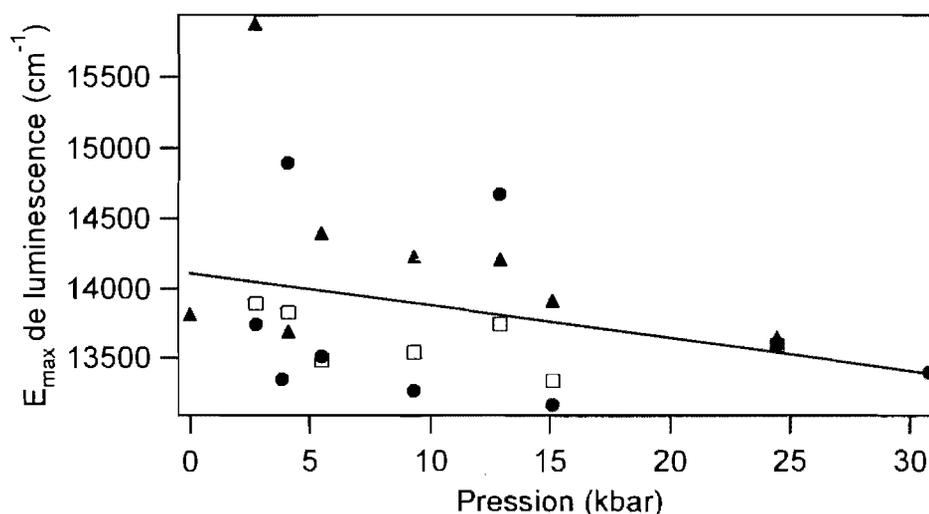


Figure 5.17 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$. Les points de formes différentes proviennent d'endroits différents dans l'échantillon. La régression linéaire donne une pente de $-23 (\pm 15) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

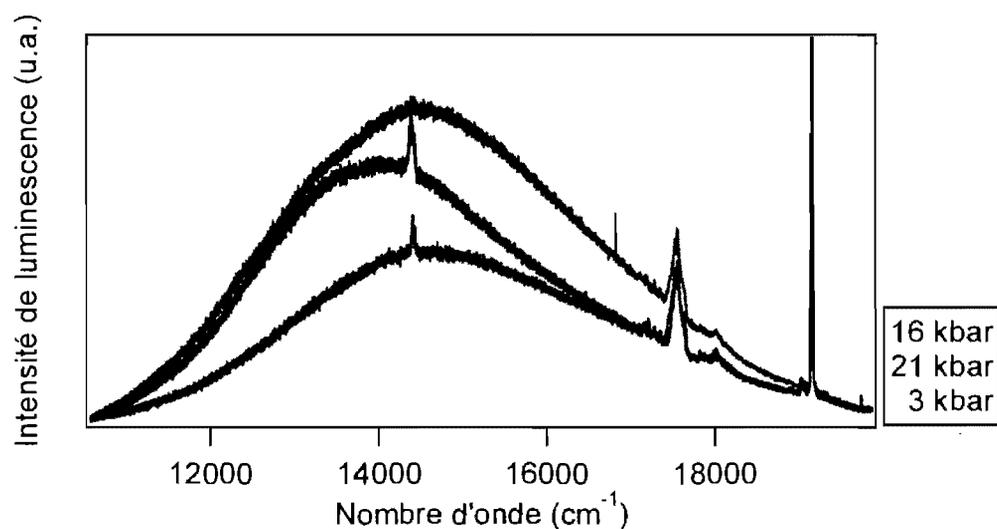


Figure 5.18 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ cristallin à différentes pressions. La longueur d'excitation utilisée est de 488 nm. Le pic étroit vers 14400 cm^{-1} provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité des principales bandes Raman.

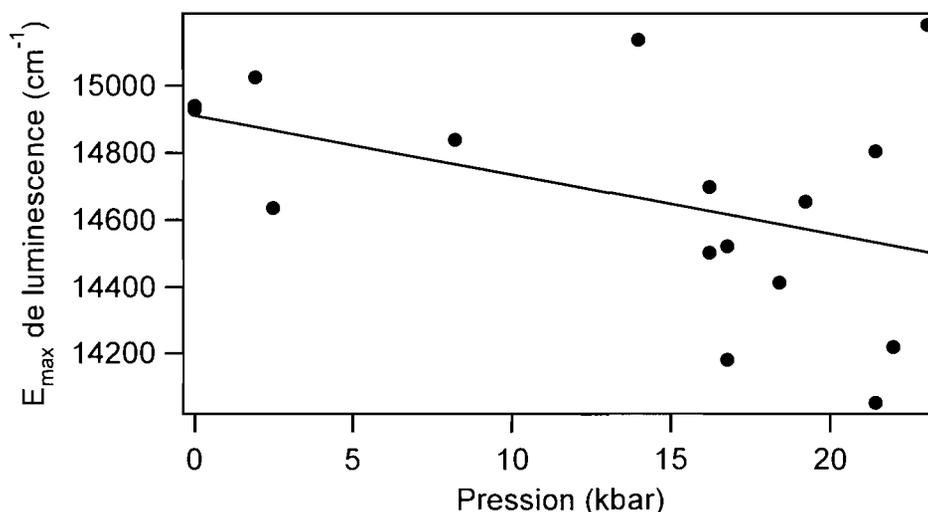


Figure 5.19 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$. La régression linéaire donne une pente de $-18 (\pm 10) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Comme le montrent les spectres Raman à différentes pressions des figures 5.20 et 5.21, les fréquences vibrationnelles des composés $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ augmentent en énergie de manière régulière, comme les complexes étudiées dans les chapitres précédents, sans modification notable du relief comme il avait été observé pour le complexe $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (voir figure 5.11).

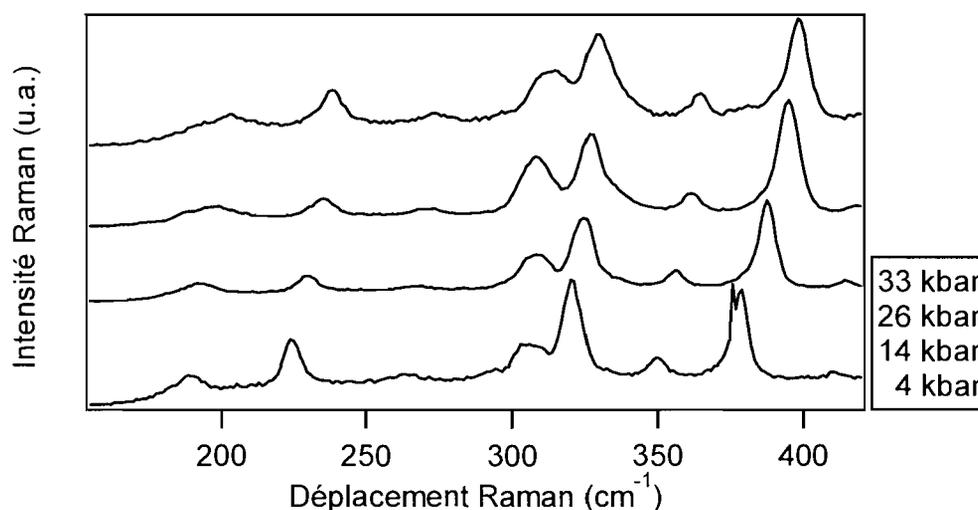


Figure 5.20 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ pour la région de 155 à 420 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés en égalisant les intensités d'une bande Raman située vers 600 cm^{-1} .

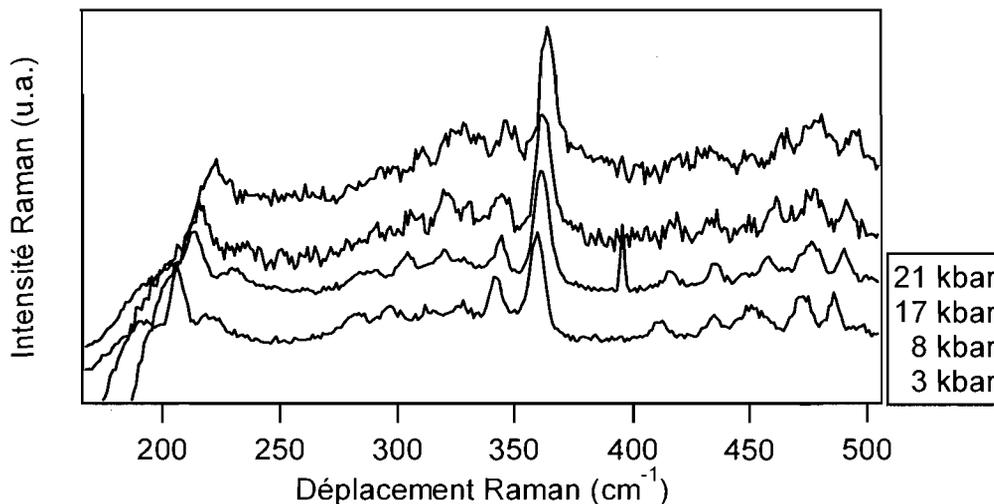


Figure 5.21 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ pour la région de 150 à 500 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés en égalisant les intensités d'une bande Raman située vers 800 cm^{-1} .

5.4.2 : Spectroscopie à pression variable du complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$

Le composé $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ a été étudié en cristallographie sous pression par Schröder et Allan,⁹⁶ et montre une transition de phase vers 44 kbar se traduisant par un changement de couleur. Les mesures structurales effectuées indiquent une distance entre le centre de palladium(II) et l'atome de soufre axial décroissant régulièrement de 3.159 Å à 3.010 Å entre la pression ambiante et 42.5 kbar (pente estimée de -0.0035 Å/kbar). Un autre atome de soufre appartenant à un complexe voisin se rapproche quant à lui de 3.526 Å à 3.205 Å pour le même intervalle de pressions. Notons que les distances entre le métal et les autres ligands du plan xy (soufre et chloro) ne montrent pas de changement aussi important. Ensuite se produit la transition de phase jusqu'à 46 kbar, où les distances entre le métal et les deux atomes de soufre sus-mentionnés diminuent subitement jusqu'à 2.847 Å et 3.118 Å respectivement. Ainsi, il est possible d'affirmer que la coordination du complexe à 46

kbar est de cinq, avec une influence provenant d'un sixième ligand. Aux pressions plus élevées, les distances métal-soufre continuent de diminuer régulièrement.⁹⁶ Dans la présente recherche, la pression appliquée n'atteignait pas la valeur requise pour que se produise la transition de phase, les spectres ayant été pris à des pressions allant seulement jusqu'à 34 kbar. Les résultats cristallographiques de l'étude de Schröder et Allan⁹⁶ peuvent cependant être corrélés avec les résultats spectroscopiques pour indiquer la distance entre le métal central et le soufre axial.

Le $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ montre peu de changement dans l'intensité de la bande de luminescence en fonction de la pression (figure 5.22) dans l'intervalle de pression étudié, à l'instar des autres complexes du ligand ttn. Le déplacement de la bande avec la pression est de $+4.7 (\pm 0.8) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ vers le bleu (figure 5.23), valeur proche de celles obtenues pour les différents complexes de dithiocarbamates de palladium(II) et de platine(II) vus au chapitre 3. Selon les études cristallographiques, l'atome de soufre en position axiale se trouve à environ 3.05 \AA du métal vers 34 kbar.⁹⁶

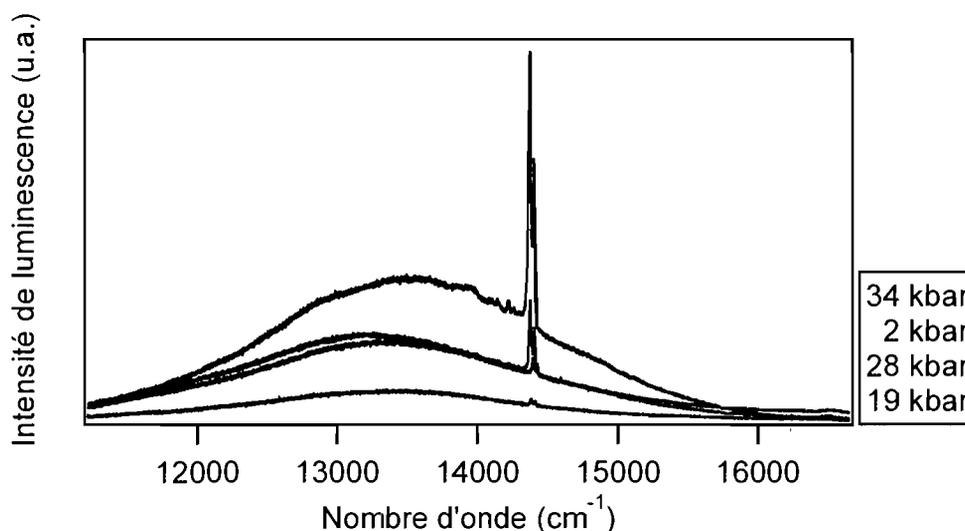


Figure 5.22 : Spectres de luminescence du $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ cristallin à différentes pressions. La longueur d'excitation utilisée est de 488 nm. Le pic étroit et intense vers 14400 cm^{-1} provient du rubis. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité des principales bandes Raman.

La région spectrale caractéristique des vibrations palladium(II)-ligand du $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ ne montre pas de transformation aussi notable avec la pression (voir figure 5.24) que pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)$, seulement un léger déplacement de la plupart des bandes vers les hautes énergies (par exemple, la bande d'élongation métal-ligand située vers 316 cm^{-1} se déplace de $+0.31 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) comme il a été observé pour tous les composés de cette étude. Les bandes situées à plus haute énergie montrent un comportement analogue. En faisant le parallèle de ces résultats spectroscopiques avec les mesures cristallographiques sous pression effectuée par l'équipe de Schröder et Allan sur le complexe $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$,⁹⁶ il devient évident que les liaisons métal-ligands raccourcissent avec la pression, et cela se traduit par un déplacement des bandes Raman des modes d'élongation vers des fréquences plus élevées. En effet, la distance entre le palladium(II) et d'un atome de soufre en position équatoriale passe de $2.261(6) \text{ \AA}$ à $2.248(5) \text{ \AA}$ entre la pression ambiante et 36 kbar, alors que la distance entre l'ion métallique et un des atomes de chlore varie de $2.331(7) \text{ \AA}$ à $2.326(4) \text{ \AA}$.⁹⁶ Il y a donc lieu de supposer que l'observation du déplacement des bandes Raman vers les plus hautes énergies avec la pression correspond généralement à un raccourcissement des liaisons pour des systèmes tels que ceux étudiés dans cette recherche.

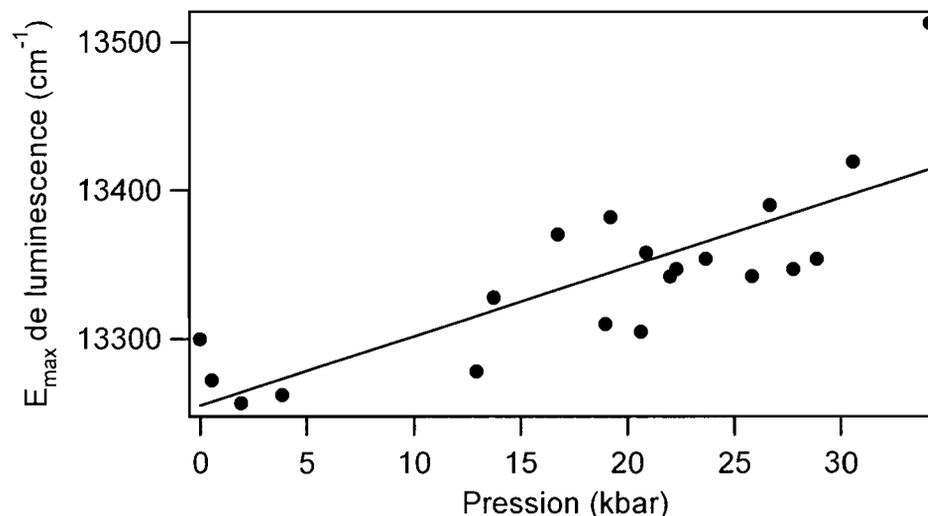


Figure 5.23 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$. La régression linéaire donne une pente de $+4.7 (\pm 0.8) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

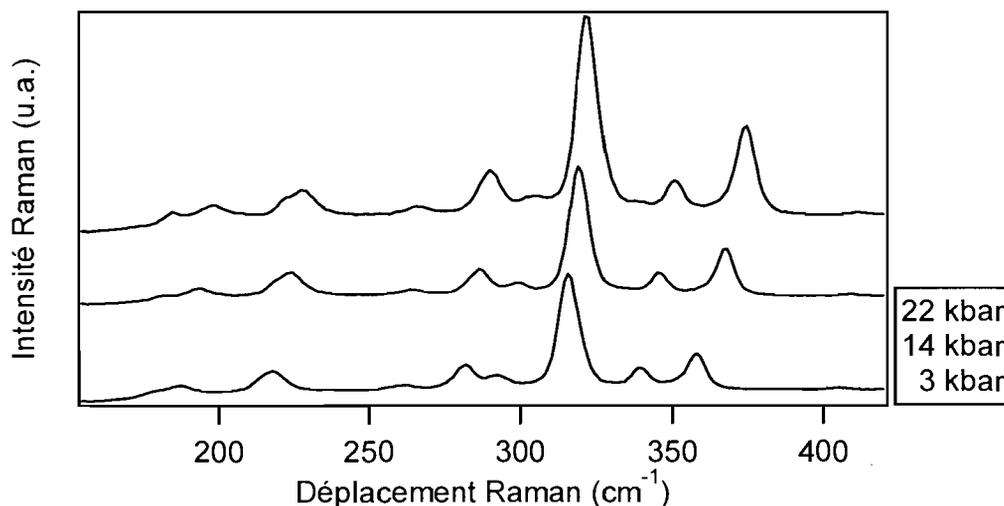


Figure 5.24 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ pour la région de 155 à 420 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés en égalisant les intensités d'une bande Raman située vers 700 cm^{-1} .

5.4.3 : Spectroscopie à pression variable du complexe de platine(II) $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$

Cette section présente les spectres obtenus avec le complexe de platine(II) et de bipyridine similaire au premier complexe de ce chapitre, mais avec un ligand ne comportant que deux atomes de soufre, et donc formant un plan carré simple sans interaction en z . Ces résultats serviront de comparaison pour isoler l'effet du soufre en position axiale dans les modifications structurales induites par la pression. Les spectres de luminescence à différentes pressions du composé en phase cristalline ainsi que la variation de leurs maxima en fonction de la pression peuvent être examinés aux figures 5.25 et 5.26. L'intensité de la luminescence tend à augmenter avec la pression appliquée, mais de manière modérée, à l'instar des complexes des chapitres précédents. Le déplacement de la bande avec la pression de $+3 (\pm 1) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ est beaucoup plus faible que pour le $[\text{Pd}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, et plus faible que pour les autres composés de cette recherche. Les spectres Raman pris à différentes pressions

(voir figure 5.27) ne montrent pas de changements notables excepté le déplacement habituel des bandes vers les plus hautes énergies.

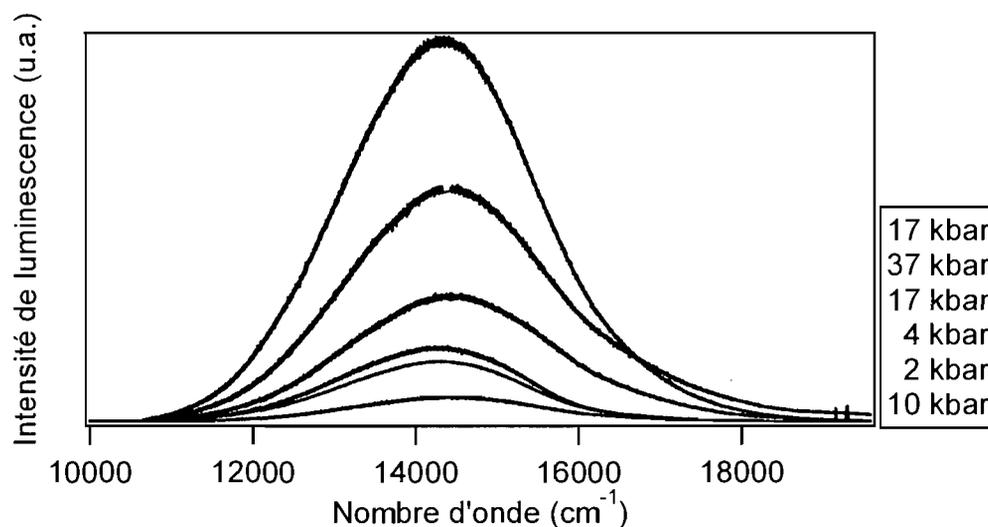


Figure 5.25 : Spectres de luminescence du $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ cristallin à différentes pressions. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 488 nm. Le pic provenant du rubis a été éliminé. Les spectres sont normalisés en égalisant l'intensité des principales bandes Raman.

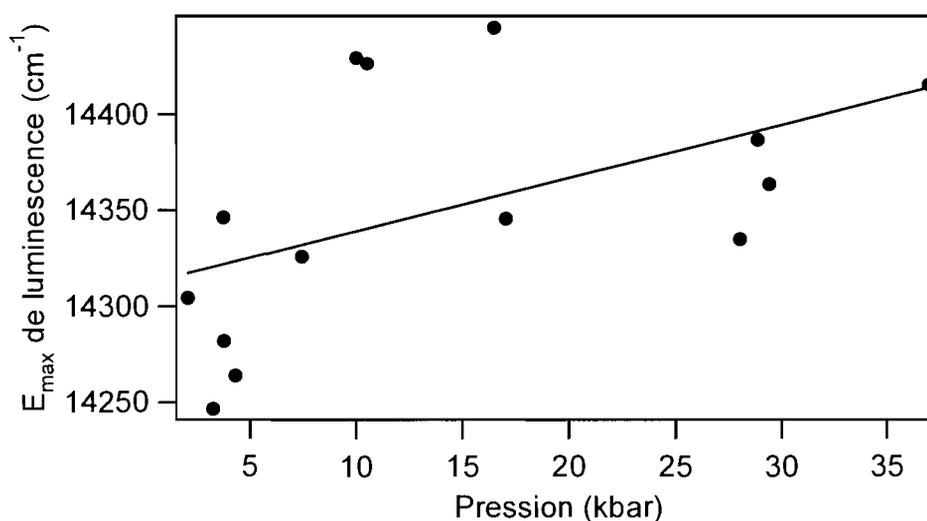


Figure 5.26 : Variation du maximum de la bande de luminescence en fonction de la pression pour le $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$. La régression linéaire donne une pente de $+3 (\pm 1) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$.

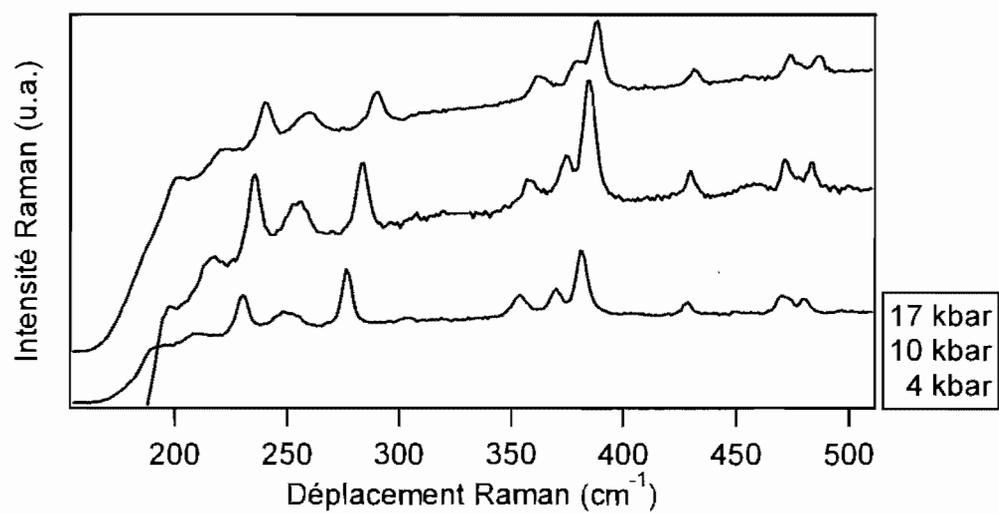


Figure 5.27 : Spectres Raman à différentes pressions du $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ pour la région de 150 à 510 cm^{-1} . Les spectres sont normalisés en égalisant les intensités d'une bande Raman située vers 800 cm^{-1} .

5.5 Discussion des résultats spectroscopiques obtenus avec les complexes du ligand cyclique ttcn

Cette discussion sur les complexes du ligand ttcn comportant une interaction métal-soufre le long de l'axe z en plus des quatre liaisons d'un plan carré central se divisera en trois parties. Tout d'abord sera faite l'analyse des orbitales obtenues lors de calculs DFT⁷⁸ et les comparaisons entre les complexes de ce chapitre quant à la nature de la transition donnant lieu à la luminescence observée. Ensuite, il sera question de discuter de l'émission observée en solution gelée versus celle sous forme cristalline ainsi que des changements spectraux observés avec la variation de température. Finalement, le comportement sous pression des différents complexes de ttcn et du ligand à deux atomes de soufre S₂C₂H₆ sera étudié en détail et révélera de nombreux aspects intéressants liés à la nature des transitions électroniques impliquées.

5.5.1 : Transition émissive et calcul d'orbitales moléculaires

Il est important de souligner le fait que la transition causant l'émission observée en spectroscopie ne peut être la même pour tous les complexes de ce chapitre. Alors que l'émission du premier composé [Pt(ttcn)(bpy)](PF₆) provenait d'une transition de transfert de charge MLCT interdite par le spin entre le métal et le ligand bipyridine,⁷⁶ les complexes où le ligand diimine est remplacé par deux ligands chloro ou un ligand éthylènediamine ne possède cet état excité émissif où l'électron est localisé sur le ligand. La transition sera plutôt de type d-d, également interdite par le spin. Afin de visualiser les orbitales impliquées dans cette transition, des calculs DFT⁷⁸ ont été effectués pour le [Pt(ttcn)(bpy)]²⁺ (figure 5.28) et pour le [Pt(ttcn)Cl₂] (figure 5.29). Il est raisonnable de poser que les orbitales HOMO et LUMO obtenues sont similaires à celles du [Pt(ttcn)Cl₂] pour le complexe de palladium(II) et pour le [Pt(ttcn)(en)]²⁺. Pour le dernier composé, où le ligand ttcn est remplacé par un ligand à deux atomes de soufre S₂C₂H₆, tout porte à croire que la transition est également de

nature MLCT comme pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})]^{2+}$, mais sans la contribution du troisième soufre dans l'orbitale HOMO (voir figure 5.28 a)).

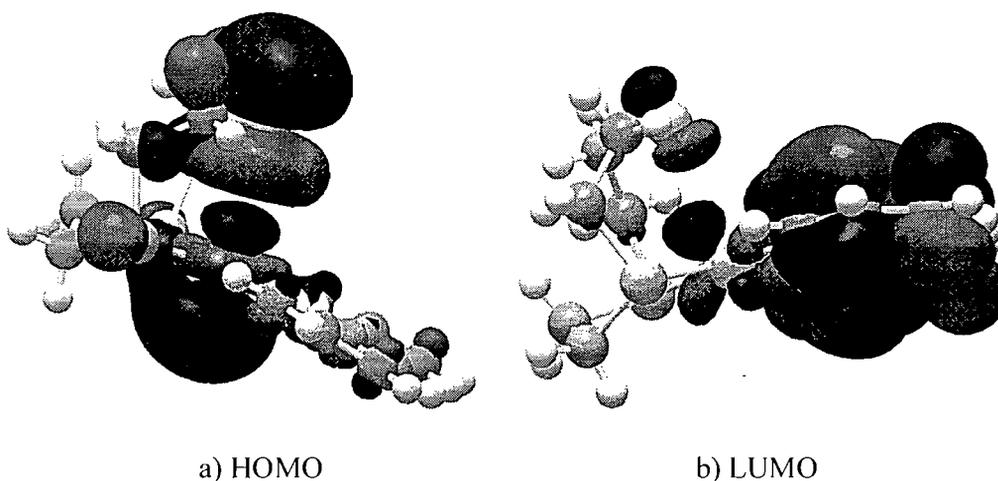


Figure 5.28 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT pour $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})]^{2+}$: orbitales HOMO et LUMO.

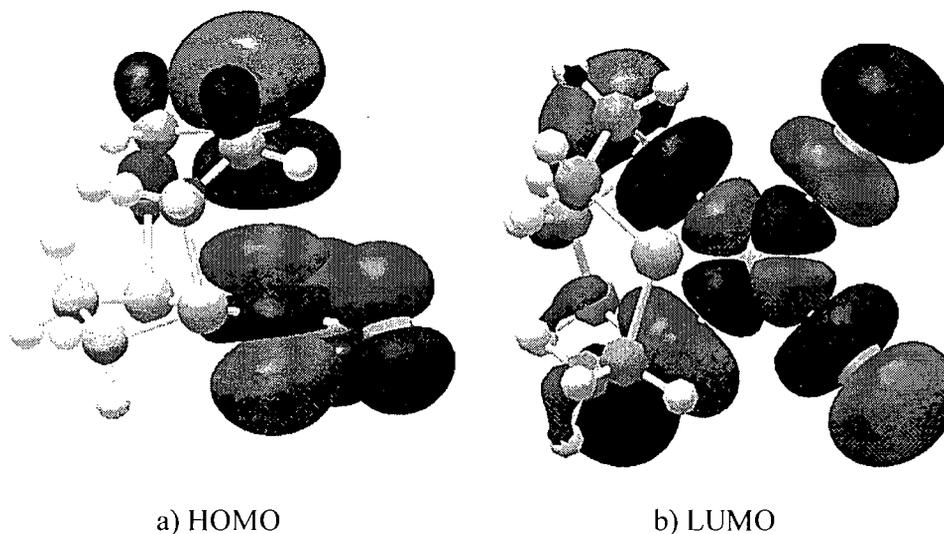


Figure 5.29 : Distributions spatiales des états électroniques calculées par DFT pour $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$: orbitales HOMO et LUMO.

Les calculs DFT effectués confirment la nature des transitions qui avaient été posées précédemment.⁷⁶ En effet, l'orbitale HOMO pour tous les types de complexes du ligand ttn (figures 5.28 et 5.29) est de nature d_{z^2} , centrée sur le métal avec une

contribution de l'orbitale p_z du soufre en position axiale formant une interaction hors-phase. Dans le cas des complexes plans carrés simples comme le $[M(SCN)_4]^{2-}$, des complexes de dithiocarbamates du chapitre 3 et même du complexe trimétallique du chapitre 4, l'orbitale HOMO était plutôt de type d_{xz}/d_{yz} , tel que prévu par le modèle décrit à la figure 1.1 et démontré par les calculs théoriques. Dans le cas des complexes comportant un soufre en position axiale, l'interaction σ^* du métal avec ce dernier déstabilise l'orbitale d_{z^2} au point qu'elle se retrouve plus haute en énergie que les orbitales d_{xz}/d_{yz} , et devient la HOMO. Il y a donc lieu de poser l'hypothèse que la HOMO du complexe du ligand à deux atomes de soufre $[Pt(S_2C_2H_6)(bpy)](PF_6)_2$ serait plutôt constituée des orbitales métalliques d_{xz}/d_{yz} comme pour les plans carrés simples.

Les orbitales LUMO calculées par DFT pour le $[Pt(ttcn)(bpy)]^{2+}$ (figure 5.28) montrent bien que la part importante de la densité électronique est située sur le ligand et formée des orbitales π^* de la bipyridine. Pour les complexes où la bipyridine est remplacée par des ligands chloro (que ce soit pour le platine(II) ou le palladium(II)) ou par le ligand éthylènediamine, la LUMO est composée majoritairement de l'orbitale métallique $d_{x^2-y^2}$ et ressemble à la LUMO des complexes plans carrés simples. La LUMO devrait être de forme similaire pour le complexe du ligand $S_2C_2H_6$. Les orbitales HOMO/LUMO de tous les complexes de cette recherche et la nature des transitions sont résumées au tableau 5.4 pour référence rapide.

Complexe	HOMO	LUMO	Nature de la transition d'émission
$[M(SCN)_4]^{2-}$	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d-d
$M(EDTC)_2$	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d-d
$M(PDTC)_2$	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d-d
$\{Pt(SCN)_2[(\mu-SCN)Mn(NCS)(bipy)_2]_2\}$	d_{xz}/d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d-d
$[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$	d_{z^2}	$\pi^*(bpy)$	MLCT
$[M(ttcn)Cl_2]$	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d-d
$[Pt(ttcn)(en)](PF_6)$	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d-d
$[Pt(S_2C_2H_6)(bpy)](PF_6)_2$	d_{xz}/d_{yz}	$\pi^*(bpy)$	MLCT

Tableau 5.4 : Nature des orbitales HOMO et LUMO et de la transition électronique causant la luminescence des complexes de cette recherche (M= Pd(II), Pt(II)).

5.5.2 : Émission en solution gelée et sous forme cristalline du $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$

La luminescence du complexe $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$ sous forme cristalline (voir figure 5.3) à basse température (111 K) est environ 1100 cm^{-1} plus basse en énergie que celle mesurée en solution gelée à 77 K.⁷⁶ Ce fait est compréhensible si on pose l'hypothèse que dans le cristal, l'interaction avec les atomes de soufre est plus importante que dans la solution gelée où les molécules du composé sont éloignées et ne constituent pas une contrainte physique les unes pour les autres. En effet, il est connu qu'en solution, le ligand ttcn effectue une rotation rapide (visible en RMN)⁷⁹, ce qui indique que l'atome de soufre en position axiale est moins bien aligné et interagit moins avec l'ion de métal. Il y a donc lieu de supposer qu'en solution gelée, cette interaction reste moins importante que dans le cristal. Au point de vue des orbitales, l'orbitale moléculaire HOMO du système qui est l'interaction σ hors-phase en z entre le métal et l'atome de soufre, devient plus importante et augmente en énergie par ce rapprochement. L'orbitale LUMO, quant à elle, est localisée sur le ligand bipyridine et est moins affectée par l'empilement cristallin et son énergie varie moins en passant de la solution au solide. Ainsi, c'est l'augmentation en énergie de l'orbitale HOMO qui rend l'écart HOMO-LUMO plus petit pour le complexe sous forme cristalline que pour le complexe en solution, ce qui se traduit par une transition plus faible en énergie.

De plus, le spectre d'émission du $[Pt(ttcn)(bpy)](PF_6)_2$ perd énormément d'intensité lorsqu'on augmente la température de l'échantillon, puisqu'il est dû à une transition interdite MLCT (mais moins interdite qu'une transition de type d-d), et se déplace en énergie vers le bleu de $+3.4 (\pm 0.5)\text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Ce déplacement correspond à ceux observés pour tous les autres complexes de platine(II) plan carrés mentionnés aux chapitres précédents. Le fait que la transition à l'origine de l'émission soit de nature MLCT plutôt que d-d n'influence pas ce phénomène, qui peut être attribué au peuplement thermique des niveaux vibrationnels de l'état excité tel que décrit au chapitre 3.

5.5.3 : Spectroscopie électronique et vibrationnelle à pression variable

La récapitulation des résultats spectroscopiques sous pression pour les complexes de ce chapitre amène l'observation suivante : les trois complexes de platine(II) et du ligand 1,4,7-trithiacyclononane (ttn) montrent un déplacement de leur bande de luminescence vers le rouge avec la pression d'environ $-20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, mais seul le complexe avec le ligand bipyridine $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ voit son spectre Raman changer dramatiquement avec la pression dans la région des vibrations métal-ligands. Le complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ et celui du ligand à deux atomes de soufre $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ montrent quant à eux un petit déplacement vers le bleu de leur émission de $+4.7 (\pm 0.8)$ et $+3 (\pm 1) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, respectivement, et leurs spectres Raman à pression variable changent peu et ne montrent que l'habituel déplacement de presque toutes les bandes vers les plus hautes énergies.

Le cas du complexe $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, où il n'y a pas d'interaction selon l'axe z , est le plus simple à interpréter : le petit décalage vers le bleu observé peut être attribué à une déstabilisation légèrement plus grande de la LUMO de nature π^* localisée sur le ligand bipyridine par rapport à la HOMO de nature π^* située autour du centre métallique (orbitales d_{xz}/d_{yz}).

Le décalage vers le rouge avec la pression observé pour les trois autres complexes de platine(II) indique que d'autres influences sont à l'œuvre, puisque cela diffère du décalage vers le bleu attendu pour un complexe plan carré. Il peut être expliqué par la très forte déstabilisation de l'orbitale HOMO par rapport à la LUMO. En effet, l'orbitale HOMO de ces trois composés est formée de l'orbitale d_{z^2} du platine(II) en interaction σ hors-phase avec le troisième atome de soufre du ligand qui est situé en position axiale. Lors de l'application de pression, cet atome de soufre est contraint de se rapprocher du métal central, formant presque une coordination de cinq, de géométrie pyramidale à base carrée très allongée. Par cette interaction croissante, l'interaction σ entre l'orbitale d_{z^2} du métal et l'orbitale p_z de l'atome de soufre en position axiale est grandement stabilisée, donc sa contrepartie σ^* (HOMO)

est déstabilisée. La LUMO, quant à elle, est également déstabilisée, mais de manière moins importante. Dans le cas du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, la LUMO est une orbitale π^* située sur le ligand bipyridine, et a probablement un comportement semblable à la LUMO du complexe sans interaction axiale, soit une légère déstabilisation avec la pression. Dans le cas des deux autres complexes de platine(II) et de ttcn $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)$, la transition émissive est de type d-d et la LUMO est formée de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ du platine(II) formant une interaction de type σ^* également, mais avec les ligands situés dans le plan carré. La déstabilisation en énergie de ce niveau est moins importante que pour la HOMO, étant donné le changement moindre dans les distances métal-ligand du plan xy comparativement à la perturbation importante de l'interaction en z . Ces hypothèses sont appuyées par des observations faites en spectroscopie Raman, tel qu'il sera vu plus loin.

Le complexe $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, montre quant à lui un léger déplacement vers le bleu de son spectre de luminescence lors de l'application de pression malgré le fait que ses niveaux énergétiques et ses orbitales HOMO et LUMO soient de même nature que pour son analogue de platine(II). Cela correspond à la situation « normale » pour un complexe plan carré, ce qui montre que l'effet causant le décalage vers le rouge chez les autres complexes de cette famille est moins important pour le complexe de palladium(II). Il a été vu dans le chapitre 3 qu'une substitution d'un centre métallique de platine(II) par un de palladium(II) n'est pas sans effet sur le comportement spectroscopique d'un système, et il a été montré que les perturbations structurales induites par la pression sur ces complexes du ligand ttcn ne sont pas aussi dramatiques pour un centre de palladium(II) que pour un centre de platine(II). Il est probable que la taille plus petite de l'ion de palladium(II) fasse en sorte que l'orbitale d_{z^2} (HOMO) soit moins déstabilisée par la pression que pour l'analogue de platine(II), et que cette différence soit suffisante pour qu'un léger accroissement de l'écart HOMO/LUMO, donc qu'un léger déplacement vers le bleu soit obtenu. Il est possible de conclure que l'interaction, croissante avec la pression, entre le métal et l'atome de soufre placé en z , est moins importante dans le cas du complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ que pour son analogue de platine(II). Les études cristallographiques

sous pression effectuée par Schröder et Allan⁹⁶ pour le complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ indiquent que la distance entre le centre métallique et l'atome de soufre du ligand ttn situé en position axiale décroît d'environ -0.0035 \AA/kbar avant la transition de phase (vers 44 kbar). Il est raisonnable de poser que les autres complexes de ttn montrent des changements structuraux du même ordre de grandeur avec la pression, mais probablement légèrement supérieurs à la lumière des résultats spectroscopiques.

Les observations faites sur les complexes de ttn en spectroscopie vibrationnelle Raman en fonction de la pression apportent énormément à cette étude, puisqu'elles révèlent un effet de pré-résonance Raman dont il n'a pas été question ni dans les chapitres précédents, ni dans les études précédentes faites sur les complexes plans carrés de platine(II) et de palladium(II). Parmi les cinq composés étudiés (quatre de ttn et un de $\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6$) dans cette section, le seul montrant des changements majeurs apportés par l'application de pression dans le relief du spectre Raman est le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (voir figure 5.11). Pour ce complexe, la bande Raman à plus basse énergie, soit dans la région des vibrations métal-ligand et attribuable à un mode de cisaillement, connaît une énorme augmentation en intensité avec la pression croissante. La résonance (et pré-résonance) Raman se produit lorsque le composé est excité par une radiation d'une longueur d'onde proche de celle requise pour qu'ait lieu une transition électronique.⁹⁷ Elle se détecte par l'amplification en intensité d'un pic Raman correspondant à la coordonnée du plus grand changement structural ayant lieu lors de la transition électronique (puits d'énergies des états fondamental et excités décalés selon l'axe Q de ladite coordonnée, voir figure 1.3).⁹⁷ Il est donc permis de poser que la croissance de la bande Raman observée pour le $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ provient d'une résonance avec la transition électronique de transfert de charge MLCT triplet-singulet (interdite par le spin) ou d'une pré-résonance avec la transition MLCT singulet-singulet (permise par le spin).

Normalement, les expériences de résonance (et pré-résonance) Raman s'effectuent en excitant l'échantillon avec des lasers de différentes énergies et en

mesurant un spectre vibrationnel.⁹⁷ La pré-résonance Raman consiste en l'observation de cet effet, mais lorsque l'énergie d'excitation est légèrement inférieure à celle nécessaire pour effectuer la transition électronique. Ici, la longueur d'onde d'excitation lors de la prise des spectres Raman est fixée à 785 nm (12739 cm^{-1}), et c'est lors de l'application de la pression que l'effet devient plus important et mesurable.

À haute pression, il devient évident que la transition électronique doit amener de grandes perturbations structurales. En effet, la transition amène la perte d'un électron de l'HOMO correspondant à la région spatiale de l'orbitale d_{z^2} qui forme une interaction σ hors-phase de plus en plus importante et répulsive avec l'atome de soufre en z avec la pression croissante. L'effet de pré-résonance observé indique que ce sont les modes de vibrations métal-ligands qui sont le plus affectés à pression élevée par la transition. Ainsi, l'interaction de plus en plus importante entre le platine(II) et l'atome de soufre en position axial qu'amène la pression est très perturbée lors de la transition électronique, ce qui a pour effet de déstabiliser les liaisons entre le métal et les autres ligands, où on observe l'effet de pré-résonance Raman.

Cet effet n'est pas visible pour les autres complexes de platine(II). Évidemment, le complexe avec le ligand à deux atomes de soufre $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_6)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ ne comporte pas d'interaction en z susceptible de créer cet effet, et les spectres Raman ne montrent pas de changements au niveau de l'intensité des bandes. Les autres complexes de ttcn $[\text{M}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II})$) et $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)$, quant à eux, ne montrent pas de pré-résonance à cause de la nature différente de la transition électronique impliquée. Ces derniers doivent leur luminescence à une transition d-d interdite par le spin, qui est beaucoup moins permise qu'une transition de transfert de charge MLCT interdite par le spin comme celle ayant lieu dans le $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$. La comparaison des spectres d'absorption du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ et du $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{en})](\text{PF}_6)$ (voir figure 5.15) montrent que l'absorption est beaucoup plus intense pour la transition de transfert de

charge ($\epsilon \sim 2200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que pour la transition centrée sur le métal ($\epsilon \sim 75 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ainsi, l'effet de pré-résonance Raman n'est pas visible pour les complexes avec des ligands chloro et éthylènediamine car l'absorption est trop faible pour les complexes où la transition émissive est de nature d-d.

Il est à noter qu'il s'agit de la principale raison pour laquelle l'effet d'augmentation d'intensité Raman des modes vibrationnels de cisaillement n'est pas observé, et non parce que les perturbations structurales sont moins importantes pour les complexes où l'effet n'est pas détecté. Les décalages similaires de la bande d'émission en fonction de la pression pour tous les composés de platine(II) avec le ligand ttcn prouvent que les changements structuraux impliqués dans le rapprochement de l'atome de soufre en z sont probablement comparables.

Chapitre 6: Conclusion

Cette recherche a permis d'avancer dans l'exploration des particularités propres à différents complexes de géométrie plane carrée de palladium(II) et de platine(II) comportant des ligands liés au métal par des atomes de soufre. Par des méthodes spectroscopiques permettant de tirer de l'information sur les états électroniques et sur les modes vibrationnels, il a été possible de suivre les variations structurales induites par la pression sur les systèmes étudiés.

Tout d'abord, l'étude de différents complexes de palladium(II) et de platine(II) et la comparaison avec les résultats de la littérature ont révélé que la nature du métal central influençait la direction du déplacement de la bande de luminescence en fonction de la température, soit vers le rouge pour les complexes de palladium(II) et vers le bleu pour ceux de platine(II). Cela peut être attribué à un équilibre différent entre les effets de l'augmentation de la température sur l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, causant un décalage vers le rouge du spectre d'émission, et l'effet dû au peuplement thermique des niveaux vibrationnels de l'état excité survenant à haute température causant un déplacement vers le bleu.

Lors de l'application de pression, les complexes de palladium(II) et de platine(II) de type chélates avec des ligands dithiocarbamates montraient des déplacements en énergie vers le bleu similaires à ceux observés pour les complexes plans carrés simples causés par l'effet de déstabilisation relative des HOMO et LUMO où la HOMO de nature π^* est moins déstabilisé que la LUMO σ^* par la compression des distances métal-ligands, amenant un écart énergétique plus grand. Cependant, l'intensité de la luminescence n'augmentait pas de manière aussi drastique que pour les composés $[M(SCN)_4]^{2+}$ étant donné que les déformations structurales induites par la pression sont moins importantes dans les complexes de type chélates.

Alors que les complexes de dithiocarbamates ne montraient que des effets dominant de nature intra-moléculaire lors de l'application de pression, le grand décalage vers le rouge du spectre de luminescence observé pour le complexe trimétallique $\{\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2\}$ ($-99 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) et les plus petits décalages vers le rouge observés pour les complexes de platine(II) du ligand cyclique à trois atomes de soufres ttcn montrent que des effets structuraux différents sont à l'œuvre. Une interaction selon l'axe z perpendiculaire au plan formé par les ligands en géométrie plane carrée est donc envisagée. Pour le composé trimétallique, la modélisation d'une interaction en z de type $\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{H}$ avec les cycles de ligands bipyridines de complexes voisins permet d'expliquer l'effet spectroscopique observé. Les mesures exploratoires faites en cristallographie sous pression corroborent cette hypothèse, mais des pressions plus hautes devraient être atteintes afin de couvrir l'intervalle de pressions étudié en spectroscopie. Un montage optique d'absorption en solution sous pression devrait permettre de confirmer s'il s'agit bien d'un effet inter-moléculaire entre les différents complexes du réseau cristallin.

Les complexes du ligand cyclique ttcn, quant à eux, voient leur nombre de coordination passer de quatre à cinq lors de l'application de pression, puisque le troisième soufre placé en z se rapproche suffisamment du métal dans l'intervalle de pression étudié pour qu'une interaction importante soit créée. Cela se dénote par un décalage vers le rouge de la luminescence. Un effet de pré-résonance Raman induit par la pression et par l'interaction croissante du troisième soufre a également pu être observé pour le $[\text{Pt}(\text{ttcn})(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$. Des études supplémentaires sur les composés de cette famille permettraient de caractériser plus en détail ce type de système, notamment avec le $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Ph}_2](\text{PF}_6)_2$, où le ligand ttcn est en position *exo*, c'est-à-dire avec le troisième soufre qui n'interagit pas avec le métal. Ce phénomène de changement graduel de coordination du complexe avec la pression et l'interaction du ligand supplémentaire avec le métal présente un grand intérêt puisqu'il représente le début d'une réaction d'oxydo-réduction.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Christian Reber pour sa patience, sa générosité, son enthousiasme, ses encouragements, sa bonne humeur et bien sûr ses talents de pédagogue et de scientifique.

Je voudrais également remercier Dominique Luneau et Christophe Aronica de l'Université de Lyon 1 avec qui la collaboration a amené des surprises intéressantes et beaucoup de succès. Merci aussi à William B. Connick et à son groupe de l'Université de Cincinnati qui nous a fourni des échantillons très appréciés. Merci également à Esther, stagiaire en 2006, pour les synthèses et les spectres.

Merci beaucoup à mes collègues passés et présents du groupe qui m'ont fait rire comme jamais, et qui m'ont bien sûr aidée dans ce projet: John qui m'a appris beaucoup sur la spectroscopie sous pression, Rémi pour ses explications claires, François pour son aide toujours utile et appréciée, Étienne pour ses talents variés, et bien sûr Gwenaël, Emmanuel, Karine, Carmen et Alexandre. Merci à tous pour l'excellent divertissement apporté par leur présence.

Je voudrais aussi remercier certains collègues du groupe Lafleur avec qui j'ai beaucoup partagé : mes amis Marjolaine, Lesley (et sa petite) et Martin, mais également tous les autres qui m'ont bien fait rire et que j'ai eu grand plaisir à croiser dans le corridor. Merci aussi à mon ex-partenaire de labo Annie.

Un énorme merci à ma famille pour leur confiance et leurs encouragements à me voir terminer ce mémoire. Merci aussi à tous mes vrais amis qui ont été présents lorsque j'en avais besoin et qui m'ont permis d'avancer dans toutes les transitions vécues ces dernières années. Et bien sûr, un merci infini à Danis qui est la réponse et avec qui tout se conclue parfaitement bien.

Bibliographie

1. García-Lastra, J. M.; Barriuso, M.T.; Aramburu, J. A.; Moreno, M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 113104.
2. Udomkan, N.; Limsuwan, P.; Winotai, P.; Meejoo, S. *Intern. J. of Modern Phys. B* **2005**, *19*, 3273.
3. Moreno, M.; Barriuso M.T.; Aramburu J.A.; García-Fernández P.; García-Lastra, J. M. *J. Phys. : Condens. Matter* **2006**, *18*, 315.
4. Drickamer, H.G. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1990**, *20*, 1.
5. Hemley, R. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 763.
6. Drickamer, H. G. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 329.
7. Drickamer, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 39.
8. Kenney III, J. W. In *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, eds Roundhill, D. M. and J. P. Fackler Jr.; Plenum Press, New York and London, **1999**, p. 231.
9. Bray, K. L. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *213*, 1.
10. Grey, J. K.; Butler, I. S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 713.
11. Parsons, R W.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 930.
12. Reber, C.; Grey, J. K.; Lanthier, E.; Frantzen, K. A. *Comments on Inorg. Chem.* **2005**, *26*, 233.
13. Wenger, O.S.; Güdel, H. U.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 75.
14. Deeth, R. J.; *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 279.
15. Harvey, P. D.; Reber, C.; *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 16.
16. Pelletier, Y.; Reber, C.; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4535.
17. Ferraro, J. R.; Meek, D. W.; Siwiec, E. C.; Quattrochi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3862.
18. Fisher, D. C.; Drickamer, H. G.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4825.

19. Gütlich, P.; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1811.
20. Jeftic, J.; Ecolivet, C.; Hauser, A.; *High Press. Res.* **2003**, *23*, 359.
21. Drickamer, H. G.; Bray, K. L. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 55.
22. Bray, K. L.; Drickamer, H. G. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 559.
23. Bray, K. L.; Drickamer, H. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2154.
24. Bray, K. L.; Drickamer, H. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7604.
25. Bray, K. L.; Drickamer, H. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7037.
26. Bray, K. L.; Drickamer, H. G.; Schmitt, E. A.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2849.
27. Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2290.
28. Brunold, T. C.; Güdel, H. U. In *Inorganic Structure and Spectroscopy* Vol. 1, Solomon, E. I. and Lever, A. B. P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1999, p. 259.
29. Zink, J. I.; Kim Shin, K. S. *Adv. Photochem.* **1991**, *16*, 119.
30. Grey J. K.; Butler, I. S.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6503.
31. Grey J. K.; Butler, I. S.; Reber, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9384.
32. Hidvegi, I.; Tuszynski, W.; Gliemann, G. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *77*, 517.
33. Gliemann, G.; Yersin, H. *Struct. Bonding* **1985**, *62*, 87.
34. Zahner, J. C.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1960**, *3*, 1625.
35. Yersin, H.; Riedl, U. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1642.
36. Wenger, O. S.; García-Revilla, S.; Güdel, H. U.; Gray, H. B.; Valiente, R. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 190.
37. Shirovani, I. *Solid State Comm.* **1986**, *59*, 533.
38. Konno, M.; Okamoto, T.; Shirovani, I. *Acta Crystallogr.* **1989**, *B45*, 142.
39. Shirovani, I.; Inagaki, Y.; Utsumi, W.; Yagi, T. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 1041.

40. Shirotani, I. *Proc. Japan Acad. B.* **1992**, *68*, 57.
41. Takagi, H. D.; Noda, K.; Itoh, S.; Iwatsuki, S. *Platinum Metals Rev.* **2004**, *48*, 117.
42. Yersin, H.; Trümbach, D.; Wiedenhofer, H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1411.
43. Lechner, A.; Gliemann, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7469.
44. Takeda, K.; Shirotani, I.; Yakushi, K. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 912.
45. Yersin, H.; Hidvegi, I.; Gliemann, G.; Stock, M. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 177.
46. Heines, P.; Keller, H.-L.; Armbrüster, M.; Schwarz, U.; Tse, J. *Inorg. Chem.* **2006**, p.4081, DOI: 10.1039/b606736k.
47. Cummings, S. D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949.
48. Zuleta, J. A.; Bevilacqua, J. M.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 237.
49. Martin, D. S. *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, *5*, 107.
50. Connick, W. B.; Henling, L. M.; Marsh, E. M.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6261.
51. Yang, F.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4805.
52. Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3644.
53. Aldridge, T. K.; Stacy, E. M.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 722.
54. Leyrer, E.; Zimmermann, F.; Zink, J. I.; Gliemann, G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 102.
55. Tuszynski, W.; Gliemann, G.; *Z. Naturf.* **1979**, *84a*, 211.
56. Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Deuschel-Cornioley, C.; Jolliet, P. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1053.
57. Isci, H.; Dag, Ö.; Mason, W.R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3909.
58. Houlding, V. H.; Miskowski, V. M. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 145.

59. Cummings, S. D.; Eisenberg R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2007.
60. Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125.
61. Cummings, S. D.; Eisenberg R. *Prog. Inorg. Chem.* **2003**, *52*, 315.
62. Cummings, S. D.; Eisenberg R. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 225.
63. Connick, W. B.; Miskowski, V. M.; Houlding, V. H.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2585.
64. Miskowski, V. M. ; Houlding, V. H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1529.
65. Zuleta, J. A.; Bevilacqua, J. M.; Proserpio, D. M.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2396.
66. Miskowski, V. M.; Houlding, V. H.; Che C. M.; Wang, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2518.
67. Fleeman W. L.; Connick, W. B. *Comm. on Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 205.
68. Gidney, P. M.; Gillard, R. D.; Heaton, B. T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 132.
69. Chen, Y.-D.; Zhang, L. Y.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7493.
70. Delahaye, S. ; Loosli, C. ; Liu S. X. ; Decurtins, S. ; Labat, G. ; Neels, A. ; Loosli, A. ; Ward, T. R. ; Hauser, A. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 286.
71. Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690.
72. Levasseur-Thériault, G.; Reber, C.; Aronica, C.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2379.
73. Krogmann, K. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1969**, *8*, 35.
74. Miller, J. S.; Epstein, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *20*, 43.
75. Werden, B. G.; Billig, E.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 78.
76. Green, T. W.; Lieberman, R.; Mitchell, N.; Krause Bauer, J. A.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1955.
77. Davis, M. J.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4585.

78. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 01, Development Version (Revision A.01-); Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2001**.
79. Nikol, H.; Bürgi, H.-B.; Hardcastle, K. I.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6319.
80. Grant, G. J.; Patel, K. N.; Helm, M. L.; Mehne, L. F.; Klinger, D. W.; VanDerveer, D. G. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1361.
81. Grant, G. J.; Brandow, C. G.; Galas, D. F.; Davis, J. P.; Pennington, W. T.; Valente, E. J.; Zubkowski, J. D. *Polyhedron* **2001**, *21*, 3333.
82. Blake, A. J.; Roberts, Y. V.; Schröder, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1885.
83. Blake, A. J.; Holder, A. J.; Roberts, Y. V.; Schröder, M. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1988**, *44*, 360.81
84. Grant, G. J.; Poullaos, I. M.; Galas, D. F.; VanDerveer, D. G.; Zubkowski, J. D.; Valente, E. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 564.
85. Barnes, N. A.; Brisdon, A. K.; Fay, J.G.; Pritchard, R.G.; Warren, J. E. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 2543-2548.
86. Baker, A. T.; Emmett, M. T. *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 429.
87. Jian, F.; Bei, F.; Zhao, P.; Wang, X.; Fun, H.; Chinnakali, K. *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 429.
88. Riekkola, M. L.; Pakkanen, T.; Niinistö, L. *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 807.

89. Beurskens, P. T.; Cras, J.A., Hummelink, T. W.; Noordik, J. H. *J. Cryst. Mol. Struct.* **1971**, *1*, 253.
90. Mawby, A.; Pringle G. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2213.
91. Hiltunen, L.; Hölsä, J.; Strek, W. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, *178*, 243.
92. Rohde, J.-U.; von Malottki, B.; Preetz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 905.
93. Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th Edition*, Vol. 2, John Wiley & Sons ed., Toronto, 1986.
94. Brookhart, M.; Green, M. L.; Wong, L.-L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
95. Bennett, M. A.; Canty, A. J.; Felixberger, J. K.; Rendina, L. M.; Sunderland, C.; Willis, A. C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1951.
96. Allan, D. R.; Blake, A. J.; Huang, D.; Prior, T. J.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **2006**, 4081.
97. Czernuszewicz, R. S.; Spiro, T. G. In *Inorganic Structure and Spectroscopy*, Vol. 1, Solomon, E. I. and Lever, A. B. P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1999. p.353.

Annexe A : Spectre RMN ^1H du composé $[\text{Pt}(\text{ttn})(\text{en})](\text{PF}_6)_2$ en solution dans le CD_3CN , $J_{\text{Pt-H}} = 19.6 \text{ Hz}$

