

Université de Montréal

**Spectroscopie de complexes plans carrés de platine(II) et  
de palladium(II) en fonction de la température et de la  
pression : structure et énergie**

par

Alexandre Rodrigue-Witchel

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

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

Décembre 2011

© Alexandre Rodrigue-Witchel, 2011

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée:

Spectroscopie de complexes plans carrés de platine(II) et de palladium(II) en fonction de la température et de la pression : structure et énergie

Présentée par :  
Alexandre Rodrigue-Witchel

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Matthias Ernzerhof, président-rapporteur  
Christian Reber, directeur de recherche  
Davit Zargarian, membre du jury  
Oliver Wenger, examinateur externe  
Iosif Polterovich, représentant du doyen de la FAS

## Résumé

Les interactions entre des complexes de platine (II) ou de palladium (II) ont une grande influence sur une grande gamme de propriétés chimiques et physiques. Ces propriétés peuvent être étudiées par plusieurs méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie Raman, d'absorption, d'émission et de réflectivité diffuse. L'empilement de molécules a un effet important sur les propriétés spectroscopiques de plusieurs composés des éléments de transition. La spectroscopie est très utile pour comprendre les effets intermoléculaires majeurs de plusieurs composés inorganiques. Les complexes plan-carré de platine(II) et de palladium(II) sont très intéressants à cause de leur grande quantité d'effets intermoléculaires et intramoléculaires. Des mesures avec des variations de pression (entre 1 bar et 40 kbar) et de température (entre 80 K et 300 K) ont été effectuées sur ces complexes.

La structure à l'état fondamental des composés de platine(II) et de palladium(II) a un effet important sur la spectroscopie de luminescence. Des complexes avec des donneurs axiaux mènent à un effet de déplacement du maximum d'émission vers de plus basses énergies avec l'augmentation de pression. Des complexes similaires sans composante axiale ont un maximum d'émission qui se déplace vers des plus hautes énergies. Ces effets sont explorés à l'aide de plusieurs composés incluant une série de complexes pinceur qui ont démontré des déplacements entre  $-1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et  $-30 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Le changement du type d'émission causé par un changement de pression ou de température est aussi observable. Un complexe de platine(II) montre un changement d'une transition centrée sur le ligand à pression ambiante à une transition de type transfert de charge à plus haute pression. La combinaison de l'information cristallographique et spectroscopique donne de l'information quantitative sur les variations de la structure et des niveaux électroniques de plusieurs complexes.

**Mots-clés :** Spectroscopie de luminescence, spectroscopie Raman, variation température, variation de pression, complexe plan-carré, platine(II), palladium(II).

## Abstract

Interactions between platinum(II) or palladium (II) compounds influence a large range of chemical and materials properties. These properties can be studied with the help of many different spectroscopic methods such as Raman, absorption, luminescence and diffuse reflectance. The stacking of molecules has a very important effect on their photophysical properties. Luminescence spectroscopy is especially useful to understand what role of intermolecular effects in inorganic complexes. Square planar Pt(II) and Pd(II) complexes are very interesting to study because of their multiple intermolecular and intramolecular effects. Work on these complexes under variable external pressure and temperature corresponding to variable intermolecular effects was executed. These changes include variations of pressure (between ambient pressure and 40 kbar) and temperature (from 80 K to 300 K).

The ground-state structure of Pt(II) and Pd(II) square planar complexes has an obvious impact on the luminescence properties. Pressure allows a continuous variation of the structure. Complexes with axial donors show a shift of the luminescence maxima to lower energy as pressure increases, similar complexes without the axial component show a shift of the luminescence maxima to higher energy. The packing also plays an important role defining effects of pressure and temperature. These effects are illustrated with a series of pincer complexes that have shown energy shifts between  $-1 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  and  $-30 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . These complexes also show different emitting states depending on the pressure that is applied. A ligand centered (LC) transition is observed at low pressure replaced by a metal-ligand charge transfer (MLCT) emission at higher pressure. The combination of crystallographic and spectroscopic data gives quantitative variations of the electronic structure for many complexes.

**Keywords:** luminescence spectroscopy, Raman spectroscopy, pressure, temperature, square planar, palladium(II), platinum(II).

## Table des matières

1	Introduction.....	1
1.1	Orbitales d des métaux de transition.....	3
1.2	Orbitales moléculaires.....	5
1.3	Spectroscopie d'absorption.....	10
1.4	Spectroscopie de luminescence.....	13
1.5	Comparaison des spectres d'absorption et de luminescence.....	16
1.6	Effets de la pression.....	17
1.7	Effets de la température.....	18
1.8	Spectroscopie infrarouge.....	20
1.9	Spectroscopie Raman.....	20
1.10	Résumé et structure de la thèse.....	23
2	Partie expérimentale.....	29
2.1	Synthèse des composés.....	29
2.2	Spectroscopie d'absorption à température variable.....	29
2.3	Spectroscopie par réflectivité diffuse.....	30
2.4	Spectroscopie de luminescence et spectroscopie Raman (avec variation de température ou de pression).....	30
2.5	Film de PVA.....	31
2.6	Spectre théorique de luminescence.....	32
3	Spectroscopie des complexes cyclométallés du platine(II) avec des ligands de type NCN.....	33
3.1	Introduction et présentation des complexes.....	33
3.2	Spectroscopie de luminescence et Raman.....	36
3.3	Spectroscopie de luminescence avec variation de pression et de température....	39
3.4	Calcul du spectre de luminescence de NCNPTCl à 80 K.....	44
3.5	Spectroscopie de luminescence de PyNCNPtCl dopé dans un film de PVA.....	46
3.6	Discussion.....	49
4	Spectroscopie de polymères de coordination à base de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .....	53
4.1	Description des composés.....	53

4.2	Structure des composés .....	54
4.3	Analyses spectroscopiques.....	61
4.4	Spectroscopie de luminescence à température variable .....	61
4.5	Spectroscopie Raman à température variable .....	67
4.6	Spectroscopie de luminescence à pression variable.....	71
4.7	Discussion .....	77
5	Spectroscopie des complexes du platine(II) et du palladium(II) avec des ligands de type 1,4,7 trithiacyclononane (9S3) et 1,4,7 triazacyclononane (9N3).....	82
5.1	Introduction.....	82
5.2	Composés étudiés.....	85
5.3	Spectroscopie de luminescence à température variable .....	88
5.4	Spectroscopie Raman .....	91
5.5	Spectroscopie de luminescence à pression variable.....	94
5.6	Discussion .....	98
6	Spectroscopie de luminescence et Raman d'un complexe du platine(II) avec interactions axiale Pt(II)-C-H.....	101
6.1	Structure du composé.....	101
6.2	Spectroscopie Raman .....	103
6.3	Spectroscopie de luminescence à température et pression variables .....	104
6.4	Discussion .....	109
7	Conclusion .....	111
7.1	Avancement des connaissances.....	111
7.2	Travaux futurs .....	113
8	Bibliographie.....	114

## Liste des tableaux

Tableau 3.2 : Paramètres pour le calcul du spectre de luminescence pour NCNPtCl .....	45
Tableau 4.1 : Liste des polymères de coordination avec motifs $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .....	53
Tableau 4.2 : Paramètres cristallographiques des composés $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2+}$ .....	54
Tableau 4.3 : Maxima d'émission en $\text{cm}^{-1}$ en fonction de la température .....	62
Tableau 5.1 : Composés étudiés par spectroscopie de luminescence et les conditions variées pour ces composés.....	85
Tableau 6.1 : Paramètres utilisés pour le calcul théorique du spectre de luminescence de BanPtMe2 à 80 K.....	107

## Liste des figures

Figure 1.1 : a) Représentation des cinq orbitales d et représentation d'orbitales moléculaires (b) $\pi^*$ (impliquant dxy) et $\sigma^*$ (impliquant $dx^2-y^2$ ).....	4
Figure 1.2 : Énergie relative des orbitales d en fonction de la géométrie de coordination des composés.....	5
Figure 1.3 : Orbitales moléculaires calculées de $\text{PdBr}_4^{2-}$ .....	8
Figure 1.4: Transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité.....	9
Figure 1.5 : Spectre d'absorption de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ en solution aqueuse.....	12
Figure 1.6 : Diagramme Tanabe-Sugano d'un complexe octaédrique de configuration $d^8$ .	13
Figure 1.7 : Spectre d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) du composé $\text{K}_2\text{PdBr}_4$ .....	15
Figure 1.8 : Le $\text{PdCl}_4^{2-}$ cristallisé avec des $\text{I}_2$ à une pression de 1 bar (gauche) composé de $\text{Pd}(\text{Cl}_4)\text{I}_2$ à une pression de 50 kbar <sup>27</sup> .....	18
Figure 1.9 : Représentation schématique de transitions vibrationnelles en spectroscopie Raman.....	22
Figure 1.10 : Luminescence de $\text{NCNPtCl}$ à 1 bar (noir) et à 18 kbar (rouge).....	24
Figure 1.11 : Déplacement du maximum d'émission en fonction de la pression pour $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot \text{MeOH}$ .....	25
Figure 1.12: Composé $(9\text{S}3)\text{Pd}(\text{bpy})_2$ .....	26
Figure 1.14 : Structure de $\text{BanPtMe}_2$ .....	27
Figure 3.1 : Structure schématique des complexes a) 1,3,5-tri(2-pirydyl)benzene platinum (II) chloride ( $\text{PyNCNPtCl}$ ), b) 1,3-di(2-pirydyl)benzene platinum (II) chloride ( $\text{NCNPtCl}$ ) et c) 1-bromo-3,5-di(2-pyridyl)benzene platinum(II) chloride ( $\text{BrNCNPtCl}$ ).....	34
Figure 3.2 : Structure cristallographique du complexe $\text{NCNPtCl}$ .....	35
Figure 3.3 : Spectre Raman de $\text{PyNCNPtCl}$ à température ambiante.....	37
Figure 3.4 : Spectre Raman de $\text{BrNCNPtCl}$ à température ambiante.....	37
Figure 3.5 : Spectre Raman de $\text{NCNPtCl}$ à température ambiante.....	37
Figure 3.6 : Spectre de luminescence de $\text{PyNCNPtCl}$ à température ambiante.....	38
Figure 3.7: Spectre de luminescence de $\text{BrNCNPtCl}$ à température ambiante.....	38
Figure 3.8 : Spectre de luminescence de $\text{NCNPtCl}$ à température ambiante.....	38



Figure 3.9 : Spectre de luminescence normalisé pour BrNCNPtCl en fonction de la pression de 16 à 40 kbar (a) et de la température de 80 à 290 K (b) * représente un pic de luminescence du rubis. ....	40
Figure 3.10 : Spectre de luminescence normalisé pour PyNCNPtCl en fonction de la pression de 1 à 9 kbar (a) et de la température de 77 à 298 K (b) * représente un pic de luminescence du rubis. ....	41
Figure 3.11 : Spectres de luminescence .....	42
Figure 3.12 : Variation des états initiaux des transition de luminescence pour NCNPtCl, PyNCNPtCl et BrNCNPtCl.....	43
Figure 3.13 : Comparaison d'un spectre de luminescence calculé pour NCNPtCl (en gris) avec le spectre expérimental à 80 K (en noir). Les valeurs des paramètres du calcul sont mesurées au tableau 3.2.....	45
Figure 3.14 : Spectre de luminescence du PyNCNPtCl dans un film de PVA allant de basse pression (pression 1) à haute pression (pression 10).....	47
Figure 3.15 : Spectre de luminescence du PyNCNPtCl dans un film de PVA entre 80 K et 250 K.....	47
Figure 3.16 : Déplacement des maxima d'émission de NCNPtCl (carré), PyNCNPtCl (cercle) et BrNCNPtCl (triangle) en fonction de la pression. ....	48
Figure 4.1 : Structure de Mn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> ·MeOH (composé 1).....	55
Figure 4.2 : Structure de Zn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> ·MeOH (composé 2).....	56
Figure 4.3 : Structure de Zn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> (haut) et arrangement moléculaire (bas) (composé 3).....	57
Figure 4.4 : Structure de Pb(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> (haut) et arrangement spatial (bas) (composé 4) .....	58
Figure 4.5 : Structure de Zn(tpy)Pt(SCN) <sub>4</sub> (haut) et arrangement spatial (bas) (composé 5) .....	59
Figure 4.6 : Spectres de luminescence de [Mn(bpy) <sub>2</sub> ][Pt(SCN) <sub>4</sub> ] ·MeOH à température variable (composé 1).....	63
Figure 4.7 : Spectres de luminescence de Zn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> ·MeOH à température variable (composé 2).....	64

Figure 4.8 : Spectres de luminescence de $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ à température variable (composé <b>3</b> ).....	65
Figure 4.9 : Spectres de luminescence de $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ à température variable .....	66
Figure 4.10 : Spectres de luminescence de $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Pt}(\text{SCN})_4$ à température variable (composé <b>5</b> ).....	67
Figure 4.11 : Spectres Raman de $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot \text{MeOH}$ <b>1</b> à température variable. ....	68
Figure 4.12 : Spectres Raman de $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot \text{MeOH}$ <b>2</b> à température variable.....	68
Figure 4.13 : Spectres Raman de $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ <b>3</b> à température variable.....	69
Figure 4.14 : Spectres Raman de $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ <b>4</b> à température variable .....	69
Figure 4.15 : Spectres Raman de $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Pt}(\text{SCN})_4$ <b>5</b> à température variable .....	70
Figure 4.16 : Spectres de luminescence de $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot \text{MeOH}$ à pression variable (composé <b>1</b> ).....	72
Figure 4.17 : Spectre de luminescence de $[\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot \text{MeOH}$ à pression variable (composé <b>2</b> ).....	73
Figure 4.18 : Spectre de luminescence de $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ à pression variable.....	74
(composé <b>3</b> ).....	74
Figure 4.19 : Spectre de luminescence de $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$ à pression variable.....	75
(composé <b>4</b> ).....	75
Figure 4.20 : Spectre de luminescence de $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Pt}(\text{SCN})_4$ à pression variable (composé <b>5</b> ) .....	76
Figure 4.22 : a) Effets vibronique avec la température. b) Puits d'énergie potentiel harmoniques à une dimension de l'état fondamental et de l'état excité à pression ambiante (ligne pleine) et à haute pression (ligne pointillé).....	77
Figure 5.1 : Composé plan-carré contenant un ligand de type 9S3 .....	83
Figure 5.2 : Structure de $[\text{PdCl}_2\text{9S3}]$ .....	84
Figure 5.3 : Structure de $\text{Pd}(\text{phpy})\text{9S3}$ .....	86
Figure 5.4 : Structure de $\text{Pd}(\text{phpy})\text{9N3}$ .....	86
Figure 5.5 : Structure de $\text{Pd}(5\text{-Clphen})\text{9N3}$ .....	87
Figure 5.6 : Structure de $\text{Pt}(5\text{-NO}_2\text{phen})\text{9S3}$ .....	87
Figure 5.7: Spectres de luminescence du complexe $\text{Pd}(\text{phpy})\text{9S3}$ à température variable..	89

Figure 5.8: Spectres de luminescence du complexe Pt(phpy) <sub>9</sub> S <sub>3</sub> à température variable...	89
Figure 5.9: Spectre de luminescence du complexe Pd(phpy) <sub>9</sub> N <sub>3</sub> à température variable...	90
Figure 5.10: Spectre de luminescence du complexe Pd(5-Clphen) <sub>9</sub> N <sub>3</sub> à température variable.....	90
Figure 5.11: Spectre de luminescence du complexe Pt(5-NO <sub>2</sub> phen) <sub>9</sub> S <sub>3</sub> à température variable.....	91
Figure 5.12 : Spectre Raman de Pd(phpy) <sub>9</sub> S <sub>3</sub> à température ambiante .....	92
Figure 5.13 : Spectre Raman de Pd(phpy) <sub>9</sub> N <sub>3</sub> à température ambiante.....	92
Figure 5.14 : Spectre Raman de Pd(5-Clphen) <sub>9</sub> N <sub>3</sub> à température ambiante.....	93
Figure 5.15 : Spectre Raman de Pd(5-NO <sub>2</sub> phen) <sub>9</sub> S <sub>3</sub> à température ambiante .....	93
Figure 5.16: Spectre de luminescence du complexe Pd(phpy) <sub>9</sub> S <sub>3</sub> en fonction de la pression .....	95
Figure 5.17: Spectre de luminescence du complexe Pt(5-NO <sub>2</sub> phen) <sub>9</sub> S <sub>3</sub> en fonction de la pression .....	96
Figure 5.18 : Changement des niveaux d'énergie d'un complexe Pt(9S <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> en fonction de la distance Pt-S axiale (gauche) et Pt-S équatoriale.....	97
Figure 6.1 : Structure de Ban(Pt)Me <sub>2</sub> .....	102
Figure 6.2 : Représentation de la maille pour Ban(Pt)Me <sub>2</sub> .....	103
Figure 6.3 : Spectre Raman de BanPtMe <sub>2</sub> en fonction de la température.....	104
Figure 6.4 : Spectres de luminescence du composé Ban(Pt)Me <sub>2</sub> en fonction de la température.....	105
Figure 6.5 : Spectre d'émission expérimental du composé BanPtMe <sub>2</sub> à 80 K (noir) et le spectre théorique calculé (gris). Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul sont données au tableau 6.1 .....	106
Figure 6.6 : Spectres de luminescence du composé Ban(Pt)Me <sub>2</sub> en fonction de la pression .....	108

## Remerciements

Premièrement, je tiens à remercier Christian Reber pour m'avoir donné l'opportunité de faire une maîtrise (qui est devenu un doctorat) dans son groupe de recherche. Sa disponibilité, ses talents de pédagogue et ses grandes connaissances scientifiques (ainsi que sur plusieurs autres sujets) ont été pour moi indispensable pour mon cheminement scolaire et personnel.

J'aimerais remercier le professeur Dominique Luneau pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche durant l'été 2008. J'aimerais aussi remercier les professeurs Connick, Leznoff et Williams (ainsi que leur groupe de recherche respectif) pour nous avoir fourni des échantillons.

Merci à Rémi, François, Étienne, Manu, Gwen et Geneviève pour avoir été mes mentors au bac pour ensuite devenir mes collègues dans le groupe dès mon premier jour de stage. Je tiens à remercier les membres présents du groupe avec qui je passe des bons moments depuis déjà plusieurs années ainsi que pour leur aide dans mon projet. Merci à Yan, Fred, Mourad et Valérie. Je remercie aussi 'nos voisins' du groupe Lafleur pour tous les diners animés.

Je voudrais aussi remercier Carolyn, Stéphanie et Kamila qui ont aidées mes recherches durant leurs stages d'été.

Un merci spécial à Nhi pour tout son amour et pour toute l'aide morale qu'elle m'a donné.

Finalement, je voudrais remercier famille et amis pour leur support sans lequel il aurait été difficile de passer à travers toutes les péripéties des dernières années.

# 1 Introduction

Les couleurs des objets, des teintures, des peintures etc. ont toujours été une fascination pour l'être humain. Les multiples couleurs qui proviennent de pigments minéraux sont utilisées depuis longtemps pour modifier les couleurs que l'on ajoute aux objets. Les couleurs que l'on observe sont nommées couleurs pigmentaires. Elles sont produites par les interactions de la lumière avec la matière qui est étudiée. À leur base est la présence de colorants ou de pigments qui absorbent une partie de la lumière (blanche) et réfléchissent certaines longueurs d'onde. La couleur complémentaire à la couleur qui est absorbée est la couleur qui est observée. À titre d'exemple, si un composé observé semble bleu il absorbe le rouge et réfléchit les autres longueurs d'onde<sup>1</sup>.

Les techniques de spectroscopie sont appliquées dans plusieurs domaines dont l'astronomie, la biophysique et la chimie. La spectroscopie est l'étude des interactions entre la matière et l'énergie irradiée (lumière) et permet la mesure quantitative de couleurs au delà des domaines visibles aux yeux. Plusieurs types de spectroscopie ont été utilisés pour la réalisation de cette thèse. Des techniques d'absorption, de réflectivité diffuse et d'émission donnent des informations importantes sur les transitions et la structure électronique des molécules. Des techniques de spectroscopie de diffusion Raman<sup>2</sup> et d'absorption infrarouge ont aussi été utilisées pour étudier les transitions vibrationnelles, menant à des informations sur les vibrations des molécules<sup>2</sup>.

La lumière qui frappe la matière est une source d'énergie qui excite les électrons du composé étudié. Ces électrons excités passent d'un état électronique fondamental à un état électronique excité. Pour une grande majorité de composés contenant des métaux de transition, cette transition se situe dans le domaine du visible et il est possible d'observer les couleurs des composés à l'œil nu (des exemples sont le rouge du rubis, le vert de l'émeraude, le bleu du bleu de Prusse et beaucoup d'autres). Les couleurs variables des composés des métaux de transition, le vert d'ions de nickel(II) en solution aqueuse ( $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ ) ou le noir du chrome dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont l'une de leurs multiples qualités. En

effet, l'or est un métal auquel on donne une très grande valeur monétaire depuis plusieurs milliers d'années et sa jolie couleur jaune réfléchissante est une raison importante pour laquelle on le considère comme précieux et de grande valeur.

Quand on considère un matériau, il faut explorer tous les facteurs qui influencent les propriétés physiques (comme la dureté et la flexibilité) et leurs propriétés optiques (comme l'absorptivité et la réflectivité) qui leur sont uniques. Des matériaux chimiquement similaires peuvent avoir des propriétés assez différentes. Il est donc possible de modifier les caractéristiques de ces matériaux avec des synthèses différentes. Mais il est aussi possible de modifier leurs caractéristiques avec des facteurs externes comme la température ou la pression<sup>3-11</sup>. Cette possibilité permet de développer des matériaux avec des propriétés qui sont modifiées avec une variation des paramètres externes. Il est donc intéressant de modifier les facteurs externes et de mesurer leur effet sur les composés étudiés pour mieux cibler des nouvelles synthèses afin d'optimiser leurs propriétés. Les diodes émettrices de lumière (LED) sont un bel exemple d'une application de composés qui peuvent voir leurs caractéristiques physiques modifiées par la pression<sup>12</sup>.

Dans cette thèse, il sera question d'étudier les propriétés optiques de plusieurs composés inorganiques. Les composés qui seront les plus étudiés sont des composés de platine(II) et de palladium(II) de structure plan-carré. Ces composés sont étudiés sous plusieurs formes différentes, en solution, sous forme de solide cristallin, sous forme de poudre solide ou dopés dans un film. Pour modifier les propriétés optiques on modifie la température et la pression. Ces modifications ont un effet sur les structures des composés, leurs environnements, leurs longueurs de liaisons ainsi que sur les transitions électroniques et vibrationnelles qui sont observées.

## 1.1 Orbitales d des métaux de transition

Une des particularités des composés des métaux de transition du bloc d est l'importance des orbitales d. Les composés comprenant des métaux de transition ont souvent des orbitales d qui ne sont pas totalement remplies d'électrons, possédant donc moins de 10 électrons dans les orbitales d. Ces orbitales d correspondent très souvent au niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La transition HOMO-LUMO est la transition électronique la plus basse en énergie impliquée dans un changement de population entre des orbitales moléculaires. On peut observer cette transition avec des techniques spectroscopiques. La couleur de plusieurs composés contenant des métaux de transition est souvent attribuable à la dégénérescence des orbitales d. La figure 1.1 donne une représentation schématique des cinq orbitales d. Pour un ion libre ces cinq orbitales sont dégénérées. Dans un composé avec un champ des ligands octaédrique, on observe un niveau d'énergie des orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) et un niveau d'énergie des orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). La différence d'énergie entre les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  est appelée  $\Delta_{oct}$  et est très souvent l'énergie correspondante à la transition HOMO-LUMO qui donne la couleur au composé étudié<sup>1</sup>. On peut observer des couleurs car l'écart énergétique entre  $t_{2g}$  et  $e_g$  est souvent dans le domaine du visible. À l'aide de la théorie du champ des ligands, on peut déterminer la stabilité des complexes de forme octaédrique ainsi que déduire certaines de leurs propriétés spectroscopiques. Une transition HOMO-LUMO est présente dans tous les composés et non seulement dans des composés qui contiennent des métaux de transition, mais peu de composés organiques possèdent une transition HOMO-LUMO qui est située dans le domaine du visible. Souvent on retrouve des écarts dans le domaine de l'ultraviolet, un constat qui explique pourquoi une grande majorité des composés organiques sont incolores.

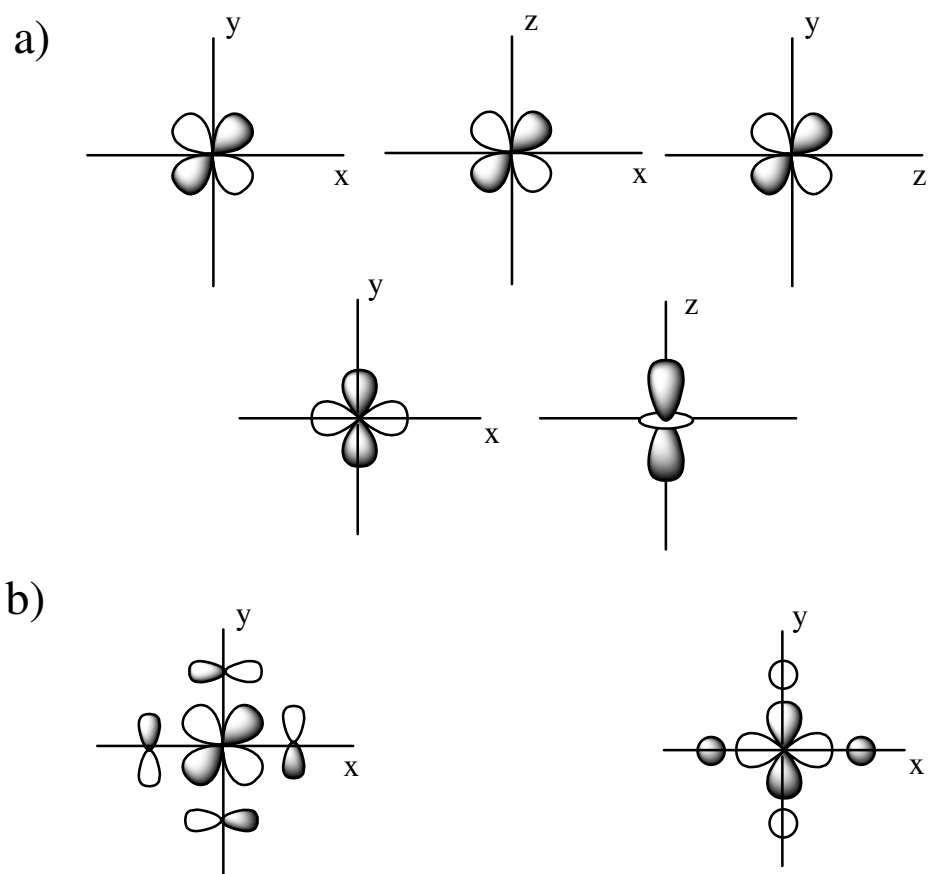


Figure 1.1 : a) Représentation des cinq orbitales d b) représentation d'orbitales moléculaires  $\pi^*$  (impliquant  $d_{xy}$ ) et  $\sigma^*$  (impliquant  $d_{x^2-y^2}$ )



## 1.2 Orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires d'une molécule inorganique sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de tous les atomes de cette molécule. Dans les composés de métaux de transition, les orbitales d, représentées à la figure 1.1, ont un rôle important en ce qui concerne les propriétés spectroscopiques. Pour cette raison, on utilise souvent des modèles limités à ces orbitales, comme par exemple la théorie du champ des ligands<sup>1</sup>. La figure 1.2 représente les niveaux d'énergie des orbitales d pour plusieurs géométries de coordination. Le cas le plus simple est un composé sur lequel un champ de symétrie sphérique est appliqué. Pour ce composé sphérique, les cinq orbitales d sont dégénérées. Dans le cas d'une molécule linéaire, on se retrouve avec trois niveaux pour les orbitales moléculaires avec deux paires dégénérées. Pour un octaèdre, on se retrouve avec deux ensembles d'orbitales moléculaires à énergie différentes, les trois orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ) et les deux orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ). Pour un complexe de structure plan-carré seulement les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dégénérées.

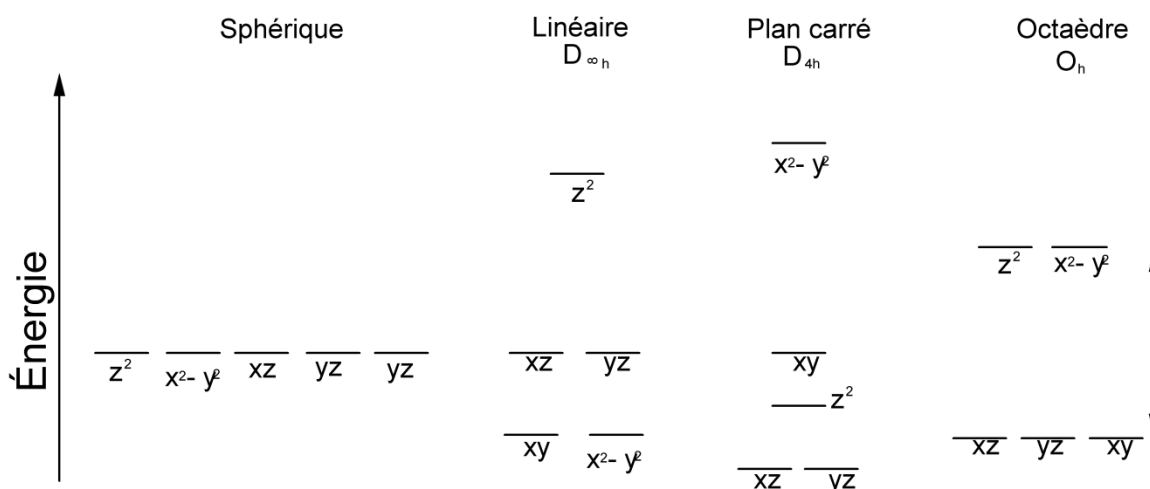


Figure 1.2 : Énergie relative des orbitales d en fonction de la géométrie de coordination des composés

La grande majorité des composés qui sont étudiés dans cette thèse possèdent une géométrie de coordination plan-carrée<sup>13, 14</sup>. Un exemple simple d'un tel composé est un centre métallique avec quatre ligands monoatomiques identiques, par exemple  $\text{PdBr}_4^{2-}$ . Le choix standard des axes d'un système cartésien est d'orienter les axes des x et y dans le plan et l'axe z perpendiculaire au plan de coordination. Les composés de cette thèse sont en majorité des composés à configuration électronique  $d^8$  c'est-à-dire qu'ils possèdent 8 électrons dans leurs orbitales d. L'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  dans un complexe plan-carré est une orbitale  $\sigma^*$  vide pour un composé plan-carré de configuration  $d^8$ . Cette orbitale est à plus haute énergie que les autres orbitales d du métal. Les électrons dans l'orbitale  $d_{z^2}$  sont essentiellement nonliantes. L'ordre énergétique des orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  varient en fonction des ligands et du centre métallique. C'est une différence importante par rapport aux composés octaédriques, où les orbitales  $d_{z^2}(e_g)$  et  $d_{x^2-y^2}(t_{2g})$  sont toujours à énergie plus élevée que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . L'environnement du complexe détermine s'il y a interaction entre la densité électronique perpendiculaire au plan de coordination et d'autres groupements de ligands et/ou centres métalliques. La modification de la pression et de la température modifie l'environnement du composé plan-carré et affecte les interactions intermoléculaires ou intramoléculaires<sup>15</sup> des composés, ce qui influence les niveaux d'énergie ainsi que les transitions qui sont observées.

Les composés plans carrés du platine(II) et du palladium(II) sont des composés de configuration  $d^8$  qui possèdent un état fondamental singulet. Dans le cas de l'état fondamental d'un complexe plan-carré  $d^8$ , tous les électrons sont en paires et le composé adopte une multiplicité de 1 (singulet). Le premier état excité possède une configuration  $(d_{x^2-y^2})^1$  et a cependant une multiplicité de 3 (triplet). L'état triplet se retrouve à plus basse énergie que le premier état excité singulet. Cette situation est différente d'un complexe octaédrique de configuration  $d^8$ , où l'état fondamental est un triplet. Un diagramme Tanabe-Sugano<sup>16-18</sup> est montré à la figure 1.6 et représente les transitions qui sont permises et interdites pour un complexe octaédrique de configuration  $d^8$ . Dans un complexe  $d^8$  octaédrique, on retrouve un état fondamental  $^3A_2$  avec que toutes les orbitales  $t_{2g}$  remplies et les orbitales  $e_g$  sont occupées chacune par un électron avec spin parallèle. Dans le diagramme Tanabe-Sugano, les transitions vers états excités de la même multiplicité que

l'état fondamental sont permises par la règle de sélection du spin tandis que les transitions vers un état excité de multiplicité différente sont interdites. Toutes ces transitions sont interdites par la règle de sélection de Laporte. Cette règle de sélection indique qu'une transition électronique atomique est permise si pour  $\Delta l = \pm 1$ , soit une transition de d à p ou p à s. Pour des molécules à symétrie avec centre d'inversion, la règle de Laporte indique que les transitions  $\Gamma_g \leftrightarrow \Gamma_u$  sont permises, les transitions  $\Gamma_g \leftrightarrow \Gamma_g$  et  $\Gamma_u \leftrightarrow \Gamma_u$  interdites.

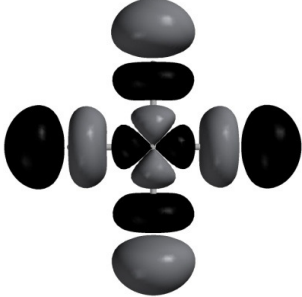
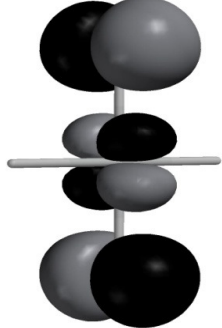

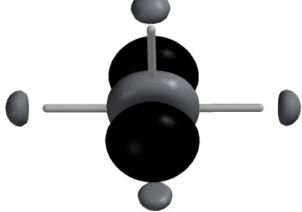
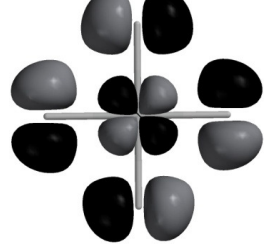
Orbitale	Énergie (eV)	Représentation
LUMO	4.41	
HOMO	1.40	
HOMO-1	1.40	
HOMO-2	1.10	
HOMO-3	1.05	

Figure 1.3 : Orbitales moléculaires calculées de  $\text{PdBr}_4^{2-}$

La figure 1.3 est la représentation des orbitales moléculaires pour le complexe  $\text{PdBr}_4^{2-}$ . Ce composé possède des distances Pd-Br de 2.44 Å et des fréquences de vibration d'étirement Pd-Br<sup>19</sup> de  $148 \text{ cm}^{-1}$  ( $e_g$ ) et  $166 \text{ cm}^{-1}$  ( $a_{1g}$ ). Ces orbitales ont été calculées à l'aide du logiciel Spartan<sup>20</sup>. Elles montrent que la transition HOMO-LUMO est une transition centrée sur le métal de type d-d impliquant une promotion d'un électron dans l'orbitale  $d_{yz}$  vers l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . On retrouve une situation similaire au plan-carré dans la figure 1.2 où l'on peut voir qu'il y a une grande différence d'énergie entre HOMO et LUMO en comparaison avec les différences entre HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et HOMO-3.

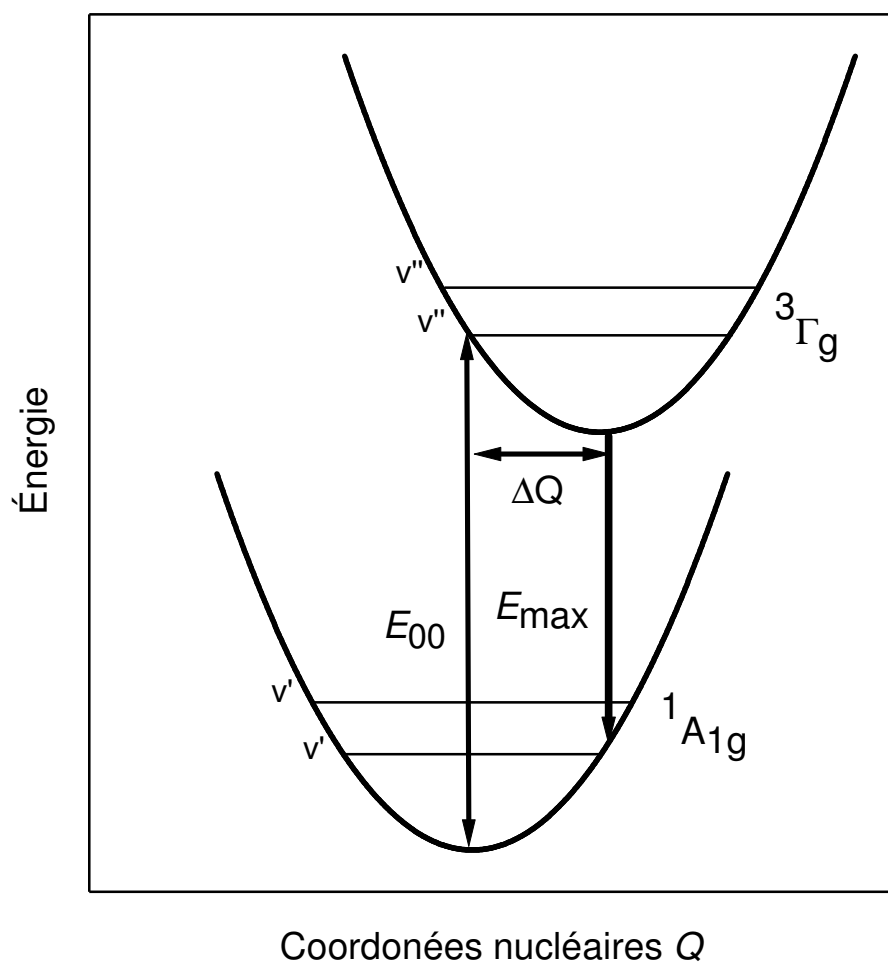


Figure 1.4: Transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité.

La figure 1.4 montre une représentation simple d'une transition impliquant un état électronique fondamental ( $^1A_{1g}$ ) et un état électronique excité ( $^3T_g$ ). La flèche démontre le maximum d'émission que l'on observe dans les spectres d'émission qui indique aussi  $E_{00}$ , soit l'origine électronique. Les valeurs de  $v'$  et  $v''$  sont les représentations des niveaux vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité respectivement. La distance  $\Delta Q$  représente le changement de la structure au cours d'une transition électronique. La coordonnée  $Q$  représente un mode vibrationnel métal-ligand. Pour un complexe octaédrique avec des orbitales d qui ne sont pas complètement remplies, on observe une transition HOMO-LUMO causée par un changement de population d'une orbitale  $\pi^*$  vers une orbitale  $\sigma^*$ . Cette transition affaiblit les liaisons métal ligand.

### 1.3 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption<sup>21, 22</sup> est l'action de passer la lumière d'une source sur le composé étudié et de mesurer l'intensité de la lumière qui traverse l'échantillon. Une partie de la lumière est absorbée et une autre partie passe à travers l'échantillon. Il est possible d'utiliser une grande gamme de longueurs d'onde pour obtenir un spectre d'absorption. La valeur d'absorptivité molaire  $\epsilon$  est unique pour chaque composé. Cette valeur représente la capacité du complexe d'absorber de la lumière. La loi de Beer-Lambert permet d'évaluer la capacité unique à chaque complexe d'absorber de la lumière.

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon lc \quad (\text{Équation 1.1})$$

Avec  $I_0$  étant l'intensité de la source initiale,  $I$  est l'intensité après le passage à travers le composé.  $\epsilon$  est l'absorptivité molaire,  $l$  est la longueur du trajet optique et  $c$  est la concentration. Les valeurs d'absorptivité molaire permettent de classer les composés en fonction de leur qualité à absorber certaines longueurs d'ondes<sup>23</sup>. La figure 1.5 montre le spectre d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  qui donne une valeur d'absorptivité molaire entre 4 et 8 pour les transitions qui sont présentées. Les transitions vers les états  $^3T_1$ ,  $^3T_1$ ,

${}^3T_2$ , sont des transitions permises par la règle de sélection de Laporte et la transition vers l'état  ${}^1E$  est interdite par la règle de sélection de Laporte et par la règle de sélection du spin.

Une transition électronique est extrêmement rapide. D'après le principe Franck-Condon, on considère que les atomes d'une molécule ne changent pas de position durant une absorption car les noyaux bougent beaucoup moins vite que les électrons. Dans des conditions ambiantes, plusieurs niveaux vibrationnels sont peuplés et au moment d'une absorption on observe des transitions vers plusieurs niveaux vibrationnels. Si la résolution du spectre est bonne, on observe plusieurs bandes fines dans le spectre d'absorption (structure vibronique). Souvent, on ne possède pas une assez bonne résolution et seulement des bandes larges sont observées. Les mesures de spectres d'absorption en solution donnent souvent de l'information électronique mais assez rarement de l'information vibrationnelle. Pour les composés en solution, on retrouve souvent des bandes d'absorption qui sont causées par les solvants dans lesquels sont dissous les composés. Il est donc important de bien identifier les absorptions provenant des solvants (et de choisir les solvants en conséquence) et celles provenant des composés étudiés. Les composés solides peuvent présenter de l'information vibrationnelle sous forme de structure vibronique résolue, impliquant des fréquences de vibration que l'on peut mesurer à l'aide des spectroscopies Raman ou infrarouge. Plusieurs composés de cette thèse ont été étudiés par spectroscopie Raman.

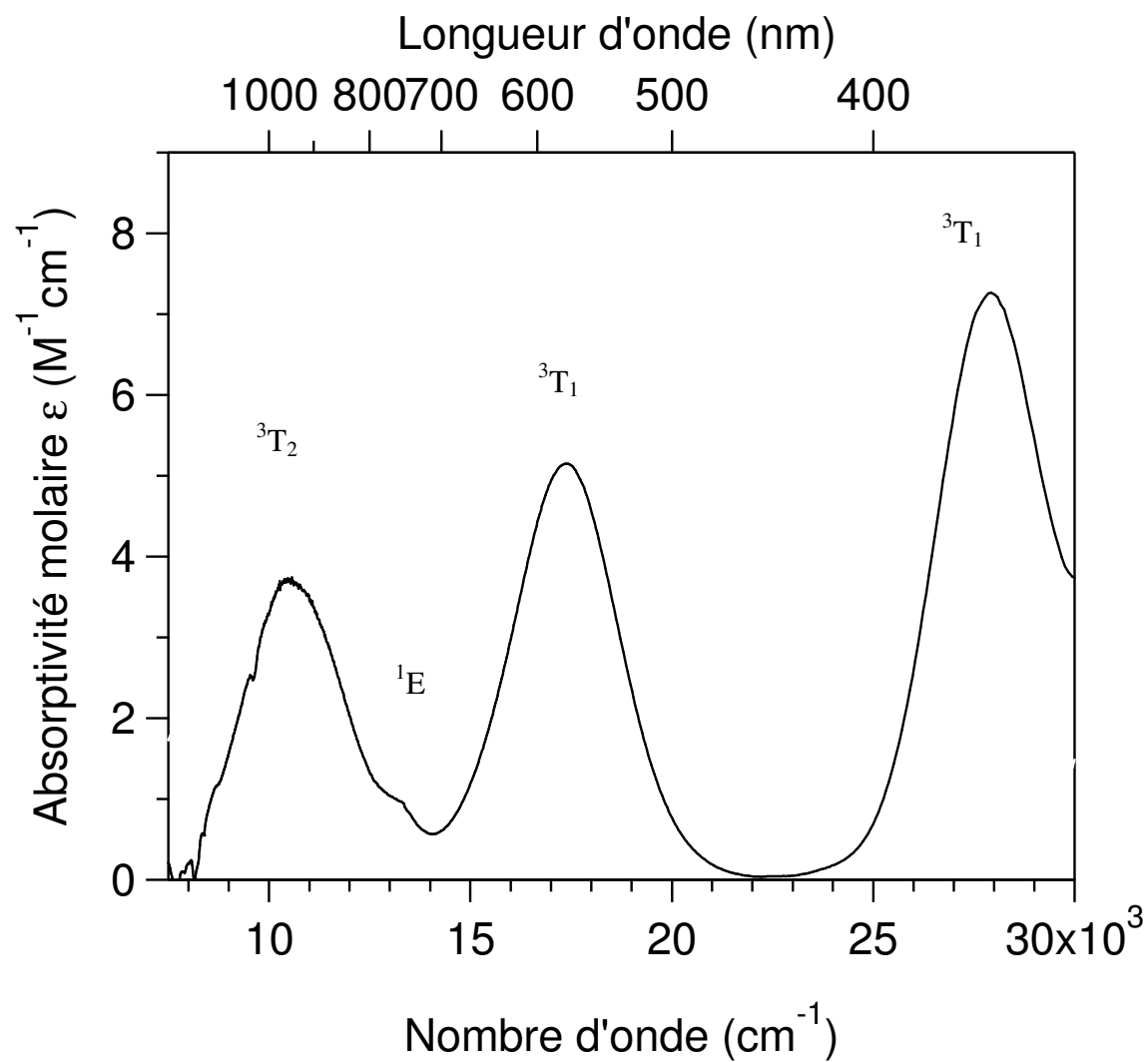


Figure 1.5 : Spectre d'absorption de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  en solution aqueuse



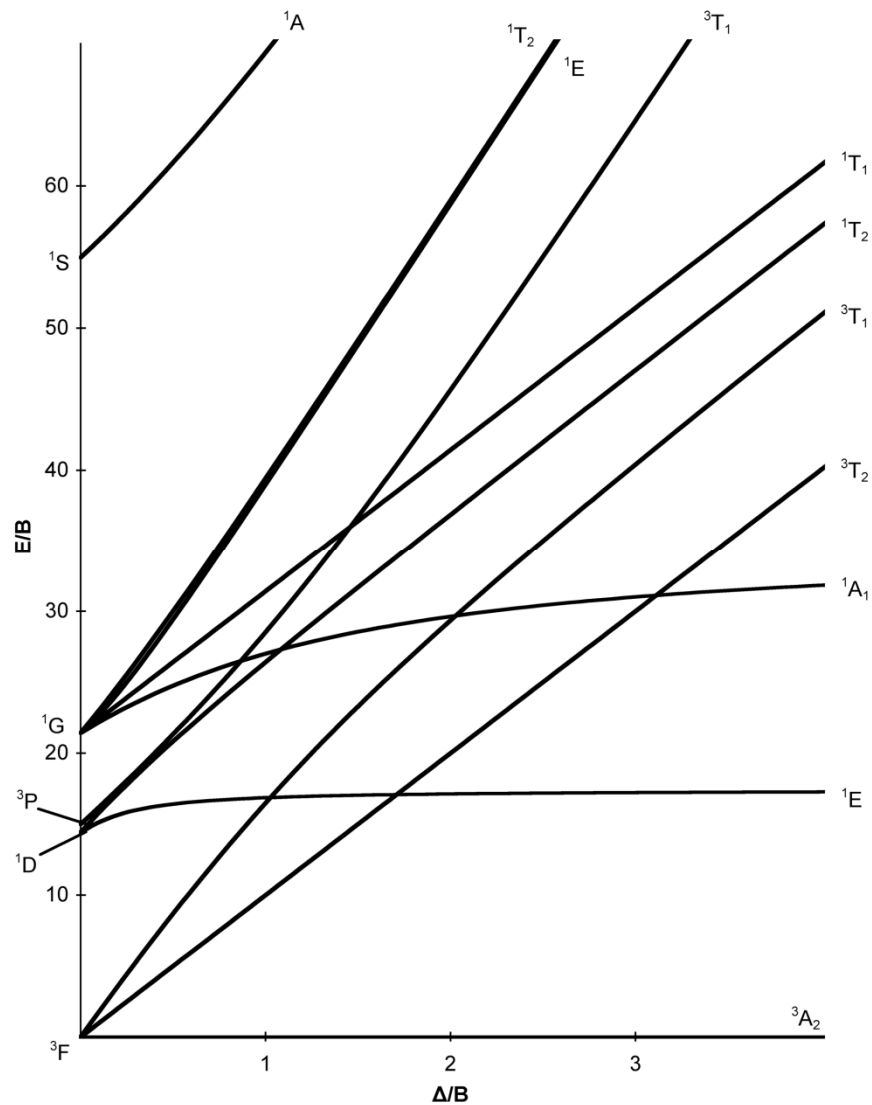


Figure 1.6 : Diagramme Tanabe-Sugano d'un complexe octaédrique de configuration  $d^8$ .

## 1.4 Spectroscopie de luminescence

Pour étudier une émission, on excite un composé avec une source d'énergie (laser) qui excite un électron de l'état électronique fondamental à un état électronique excité, ce qui correspond à un processus d'absorption. Cet électron va ensuite passer au niveau électronique fondamental avec une intensité mesurable. Le temps entre l'excitation et le

retour au niveau fondamental dépend de la durée de vie des états excités du composé. Le retour au niveau fondamental peut être sous forme d'émission de type fluorescence ou phosphorescence ou sous forme non-radiative, avec l'énergie dissipée en chaleur sans émission. Un composé qui a seulement un retour à l'état fondamental sous forme non radiative est considéré comme non émissif et il n'est pas possible de mesurer des spectres de luminescence pour un tel composé dans les conditions utilisées. Beaucoup de composés de platine(II) montrent une émission d'un état triplet qui est l'état excité à plus basse énergie. Cette transition est interdite, lente et possède une durée de vie assez élevée.

Les types de transitions d'émission qui sont fréquemment étudiés sont des transitions d-d centrées sur le métal, aussi appelées MC ou 'metal centered transition', des transitions centrées sur les ligands LC ou 'ligand centered transition', des transitions de transfert de charge du métal au ligand MLCT ou 'metal to ligand charge transfer' et des transitions de transfert de charge du ligand au métal (LMCT ou ligand to metal charge transfer). Certains calculs ont été effectués pour comparer un modèle théorique à un spectre expérimental. La méthode de calcul est décrite dans le chapitre 2.

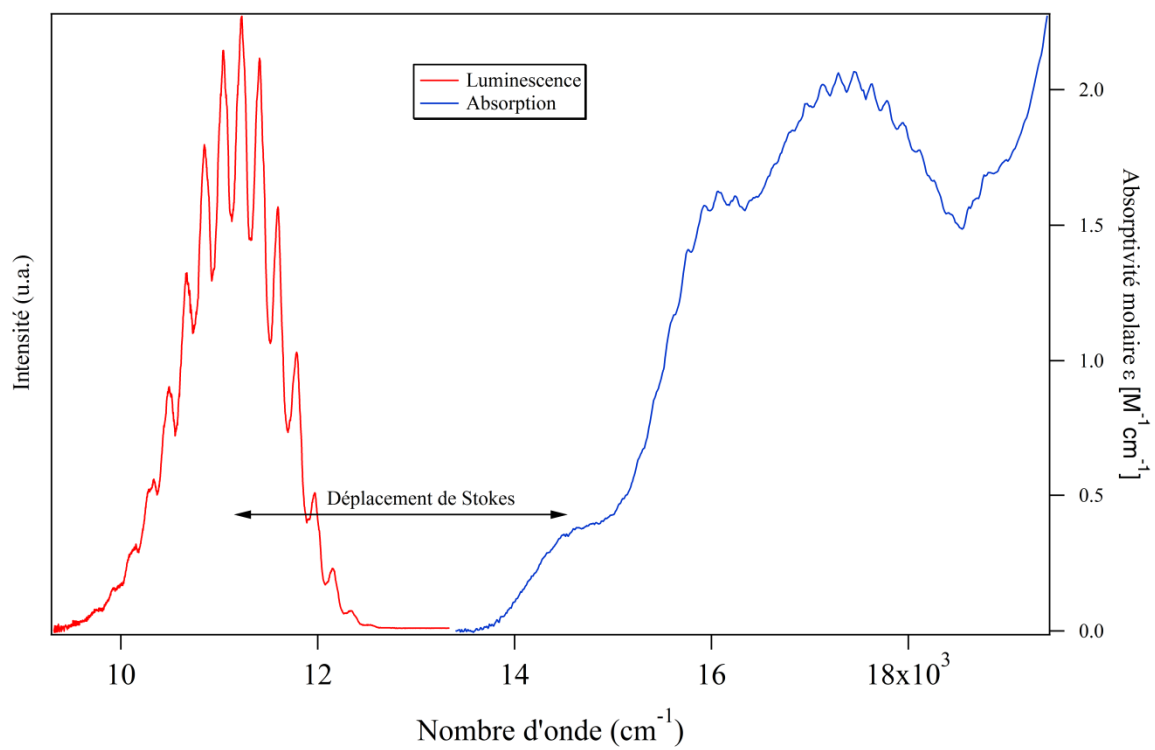


Figure 1.7 : Spectre d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) du composé [K<sub>2</sub>PdBr] <sup>24</sup>

## 1.5 Comparaison des spectres d'absorption et de luminescence

La figure 1.7 donne une représentation des spectres de luminescence et d'absorption<sup>24</sup> du composé  $K_2PdBr_4$ . Ce composé a été choisi comme exemple car il est simple et de conformation plan-carré. À basse énergie, on observe l'émission de ce composé. Ce spectre d'émission a été obtenu à très basse température (8 K) ce qui permet d'avoir beaucoup d'information sur des transitions vibroniques du composé. À plus haute énergie, on observe le spectre d'absorption de ce même complexe de palladium(II). Ce spectre d'absorption a aussi été obtenu à basse température. Des valeurs d'absorptivité molaire  $\epsilon$  ont été déterminées pour le spectre d'absorption de ce composé. Ces valeurs sont entre 0.5 et 2.0  $M^{-1}cm^{-1}$  pour les maxima ce qui correspond à des valeurs attendues pour des transitions interdites centrées sur le métal (d-d). La double flèche noire représente le déplacement de Stokes, différence d'énergie qui correspond à la différence entre le maximum de la première bande d'émission et le maximum de la première bande d'absorbance. La figure 1.7 montre seulement une transition électronique en émission mais il est possible d'observer plus d'une transition électronique sur le spectre d'absorption. Si l'on considère la figure 1.2, plusieurs transitions sont possibles en absorption. Pour un complexe plan-carré on peut avoir une transition de  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  qui est la transition d'absorption à plus basse énergie. On peut aussi observer des transitions  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  qui sont à plus haute énergie.

## 1.6 Effets de la pression

Beaucoup d'expériences spectroscopiques dans cette thèse ont été effectuées avec une pression variable appliquée sur les composés étudiés. La méthode expérimentale est expliquée dans la partie instrumentation. Une pression affecte la structure ainsi que l'énergie des états électroniques des composés<sup>7-9, 25, 26</sup>. Un des effets importants de la variation de pression est la diminution du volume de la maille du composé étudié. Cet effet mène à un rapprochement entre molécules (diminution des distances intermoléculaires) qui mène à plusieurs interactions axiales. Un autre effet important de la pression est la variation des longueurs de liaison. La pression comprime la molécule étudiée et diminue aussi les distances métal-ligand. Cet effet peut déstabiliser plusieurs états électroniques ce qui a une incidence sur les spectres des composés. Pour un complexe octaédrique, les orbitales  $e_g$  à caractère  $\sigma^*$  sont déstabilisées à haute pression. On s'attend aussi à ce que leurs homologues  $\sigma$  liantes provenant d'orbitales à caractère majoritairement ligands soient stabilisées par l'augmentation de pression.

L'ajout de pression sur un complexe peut modifier les liaisons et complètement dénaturer le composé étudié. Il faut contrôler la pression appliquée pour vérifier que les mesures effectuées sont reproductibles. Les mesures de luminescence sous pression variable sont considérées reproductibles si les émissions mesurées sont identiques pour une pression donnée. Il faut que l'on obtienne le même spectre avec l'augmentation de pression ou la diminution de pression.

Certaines expériences ont démontré que la pression mène à des changements permanents de la structure. Un exemple de la littérature illustre ce constat<sup>27</sup>. La figure 1.8 montre le complexe plan-carré  $\text{PdCl}_4^{2-}$  qui a cocrystallisé avec des molécules  $\text{I}_2$ . La structure cristallographique indique que les  $\text{I}_2$  sont perpendiculaires au plan-carré. La distance Pd-I est de 3.05 Å à pression ambiante. Une pression de 50 kbar est appliquée sur ce composé. Ce changement de pression change la coordination de 4 à 6 pour former un octaèdre<sup>27</sup>  $\text{PdCl}_4\text{I}_2^{4-}$  avec une distance entre Pd-I de 2.65 Å, ce qui rend cette nouvelle coordination

possible. Une fois la pression externe est réduite à des conditions ambiantes, le composé reste en conformation octaédrique. Dans toutes les expériences effectuées lors de cette thèse, les effets de pression sur les luminescences des composés sont toujours réversibles avec l'augmentation et la réduction de pression. Aucun effet de la variation de pression des chapitres suivants n'est permanent.

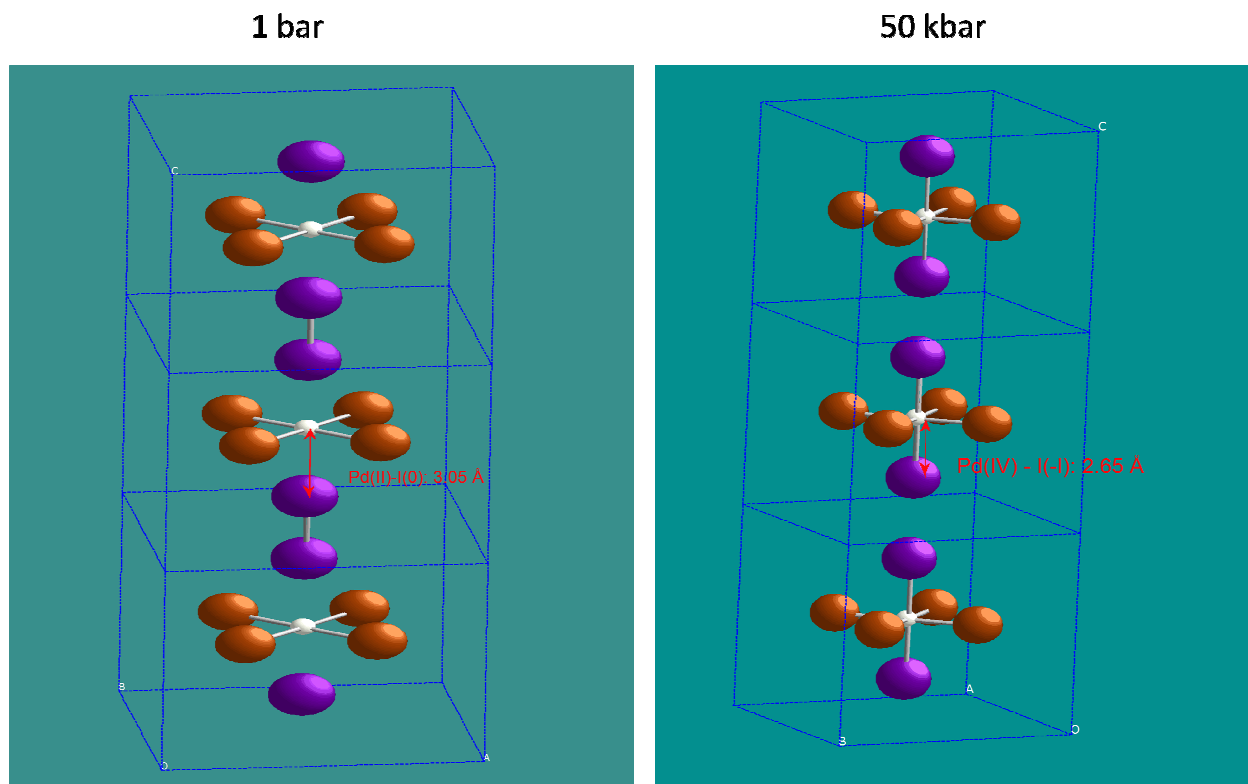


Figure 1.8 : Le  $\text{PdCl}_4^{2-}$  cristallisé avec des  $\text{I}_2$  à une pression de 1 bar (gauche) composé de  $\text{PdCl}_4\text{I}_2$  à une pression de 50 kbar<sup>27</sup>

## 1.7 Effets de la température

La modification de la température est un autre facteur qui a été utilisé pour étudier la luminescence des composés dans cette thèse. La technique de spectroscopie à température variable est expliquée dans la partie expérimentale. La modification de la température permet de varier les populations des états électroniques et vibrationnels. Une diminution de température diminue souvent l'efficacité de la relaxation non radiative et

augmente l'intensité de l'émission. La baisse de température réduit la possibilité de mouvement dans la molécule, ce qui diminue la population des états excités. L'augmentation de la température mène à un effet contraire et augmente la population des niveaux vibrationnels. En spectroscopie Raman, on observe une augmentation des transitions anti-Stokes avec une augmentation de la température causée par une plus grande population thermique de niveaux vibrationnels excités.

## 1.8 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un processus d'absorption similaire à l'absorption de la lumière visible allant d'un état vibrationnel fondamental à un état vibrationnel excité. La lumière infrarouge est à plus basse fréquence (énergie) que la lumière visible. La région de l'infrarouge qui est étudiée en spectroscopie infrarouge est généralement de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Chaque molécule possède plusieurs modes de vibration. Il peut y avoir des étirements symétriques (stretching) étirement antisymétrique, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors plan (wagging) et torsion (twisting). Pour observer une vibration dans un spectre infrarouge, il faut que cette vibration soit active, ce qui implique un changement du dipôle permanent de la molécule avec la vibration. Si on considère les étirements symétriques des molécules de  $\text{N}_2$  et de  $\text{CO}$ , seulement  $\text{CO}$  est actif en infrarouge. Pour  $\text{N}_2$ , comme les deux atomes sont identiques, il n'y a pas de changement dans le moment dipolaire (il n'y a pas de dipôle permanent dans cette molécule) ce qui va rendre cette vibration inactive en spectroscopie infrarouge. Dans le cas d'un étirement symétrique du  $\text{CO}$ , il y a un changement du moment dipolaire et il est possible d'observer cette vibration dans un spectre infrarouge.

Le composé  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  peut avoir deux isomères soit un isomère *cis* et un isomère *trans*. Le composé *cis* a 4 pics dans le spectre infrarouge mais le composés *trans* en a seulement 2. Plusieurs recueils<sup>28-30</sup> de fréquences vibrationnelles existent pour aider à caractériser les vibrations.

## 1.9 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman<sup>31-34</sup> est basée sur des effets de diffusion inélastique. La diffusion est un processus de collision entre un photon incident et la molécule que l'on étudie. Le photon excite dans un niveau d'énergie virtuel représenté à la figure 1.9. Ce niveau d'énergie possède une durée de vie très courte. La diffusion Raman est un échange d'énergie (inélastique) qui peut se résoudre en un déplacement Stokes soit  $h\nu - \nu_0$  ou un



déplacement anti-Stokes  $\nu_0+h\nu$ . S'il n'y a aucun déplacement de l'énergie soit de la diffusion élastique on nomme ce phénomène diffusion de Rayleigh. La majorité de la lumière qui est diffusée est sous forme de diffusion de Rayleigh. La population de l'état fondamental est plus grande que celle de tous les autres niveaux vibrationnels, la diffusion Raman (Stokes) est donc souvent plus intense que la diffusion anti-Stokes. Pour les travaux de cette thèse, seulement des spectres Raman Stokes ont été mesurés et analysés. S'il y a une augmentation de la température, la population des niveaux vibrationnels excités augmente et l'intensité de bandes Raman anti-Stokes augmente aussi. La possibilité d'observer un composé par spectroscopie Raman dépend de sa polarisabilité, soit la détermination de la facilité de déformer le nuage électronique de la molécule. Ce changement rend les transitions actives en spectroscopie Raman. Comme pour la spectroscopie infrarouge, on retrouve des recueils<sup>29</sup> des fréquences Raman pour aider à l'identification des molécules. La spectroscopie Raman est appliquée dans plusieurs domaines, dont la science du crime, chimie analytique ou la détection d'explosif<sup>2, 31, 33, 35-38</sup>.

La combinaison de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie infrarouge peut donner des informations complémentaires intéressantes. Les vibrations qui ne sont pas observées au spectre Raman peuvent l'être en infrarouge et celles qui ne peuvent pas être observées par spectroscopie infrarouge peuvent l'être en Raman.

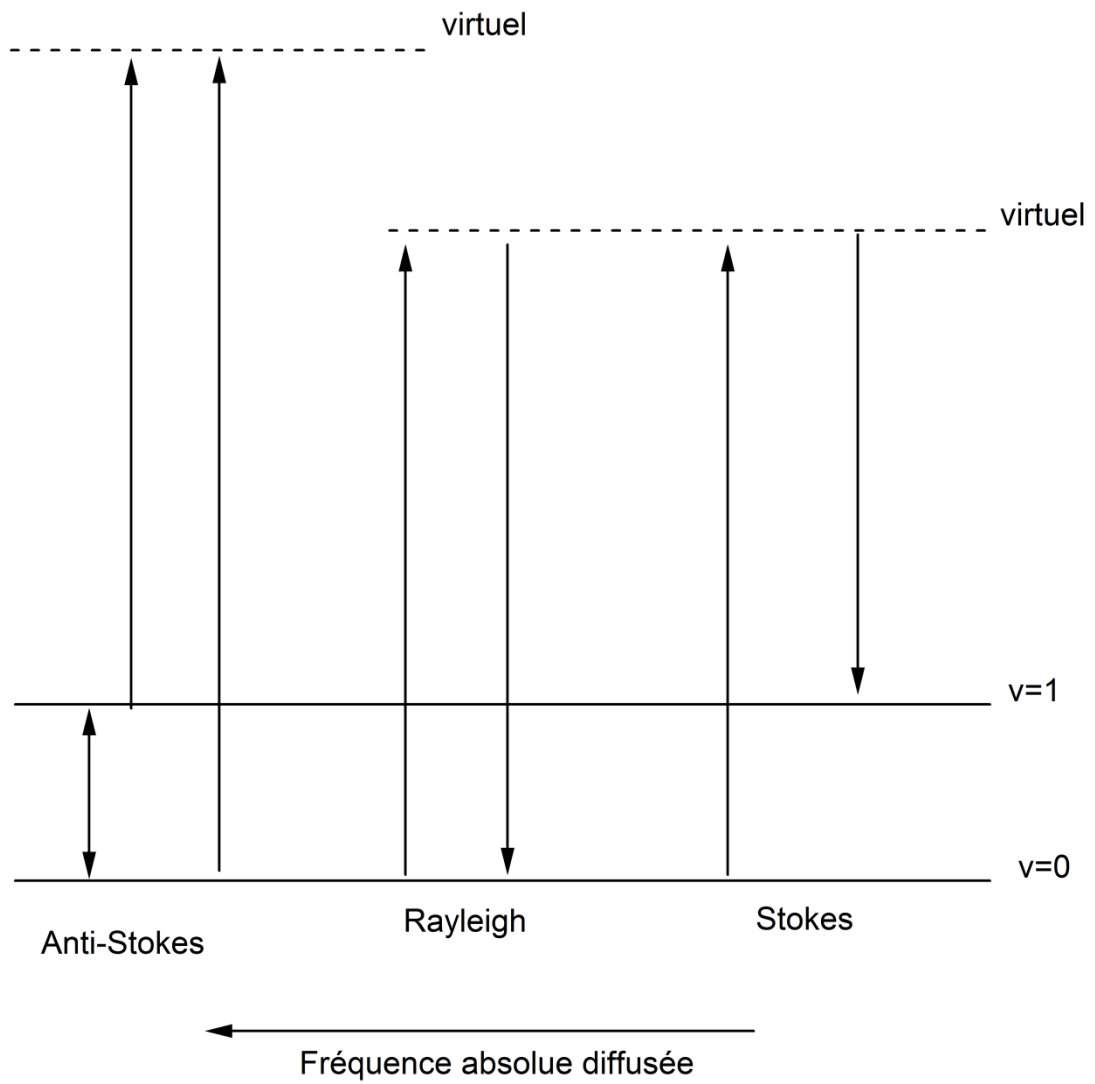


Figure 1.9 : Représentation schématique de transitions vibrationnelles en spectroscopie Raman

## 1.10 Résumé et structure de la thèse

Les méthodes spectroscopiques pour la caractérisation des composés étudiés incluant les appareillages utilisés pour mesures spectroscopiques sont décrites au chapitre 2. Les modèles des instruments, les longueurs d'onde d'excitation, les montages pour varier la pression et la température sont présentés dans ce chapitre. Les modèles théoriques pour calculer des spectres de luminescence sont aussi décrits dans ce chapitre.

Les chapitres 3 à 6 présentent les résultats spectroscopiques obtenus pour les différentes catégories de complexes de structure plan-carré. Le chapitre 3 est axé sur des expériences de luminescence et de diffusion Raman avec des variations de température et de pression sur les composés cyclométallés avec ligands pinces de type NCN (1,3-di(2-pyridyl) benzène). Des changements des états initiaux des transitions de luminescence peuvent être observés dans certains de ces complexes. Les composés cyclométallés présentent des effets intéressants lorsque l'on modifie la pression ou la température appliquée sur ces composés. La figure 1.8 montre un exemple illustrant un tel changement en fonction de la pression pour le complexe NCNPtCl dont la structure schématique est donnée à la figure 1.10. La caractérisation des états impliqués dans les transitions aide à comprendre leur comportement avec la variation de pression et de température. Des calculs sont effectués pour comparer un spectre calculé à un spectre expérimental. Des mesures Raman sont utilisées pour visualiser si le composé subit des changements de phase ou de structure.

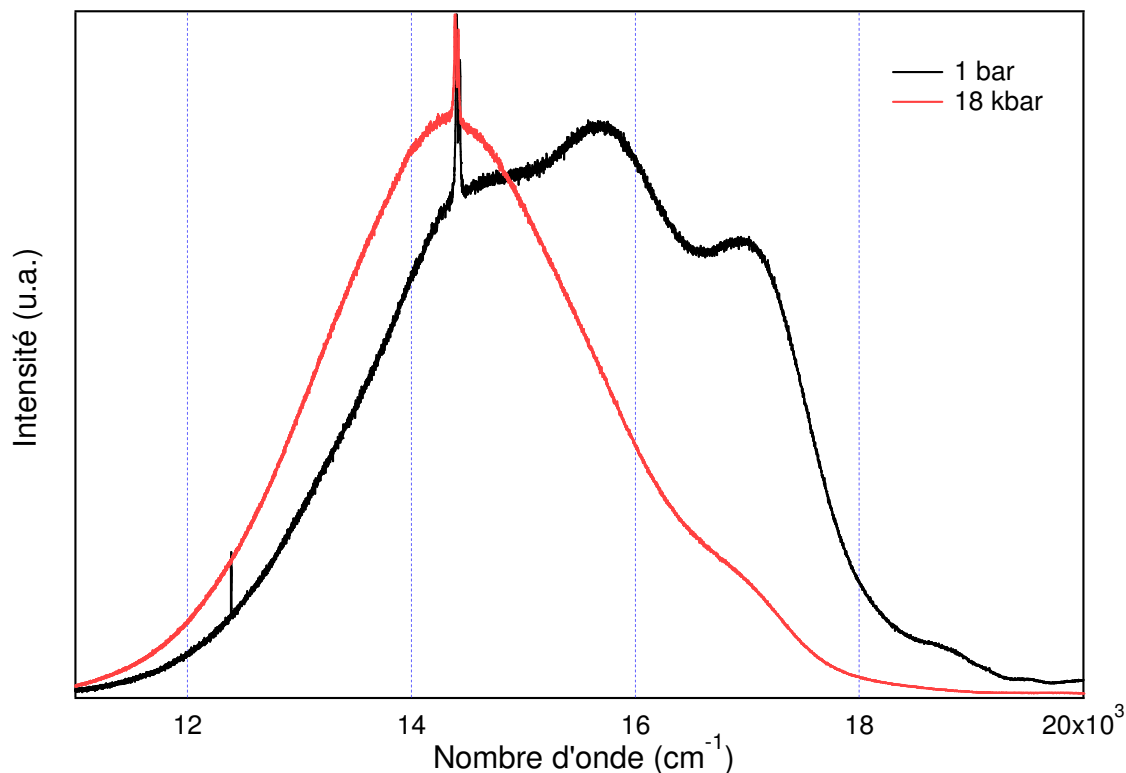


Figure 1.10 : Luminescence de NCNPtCl à 1 bar (noir) et à 18 kbar (rouge)

Le chapitre 4 est axé sur des expériences de luminescence et de Raman avec des variations de température et de pression sur des polymères de coordination de type  $M(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  (où  $M = \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine). Une série de ces composés montre une luminescence d-d décrite à la section 1.4 de cette introduction. Les structures distinctes de ces polymères permettent d'étudier en détail les déplacements des maxima d'émission qui sont grandement influencés par la pression sur ces complexes. L'empilement ainsi que la flexibilité de ces complexes influencent les spectres de luminescence. Ces composés sont intéressants car la pression appliquée mène à plusieurs modifications de la structure électronique étudiée par spectroscopie de luminescence. La figure 1.11 représente cette compétition d'effets que l'on retrouve avec la variation de pression. Il y a l'effet d'un rapprochement intramoléculaire combiné à la diminution des longueurs des liaisons métal-ligand pour certains composés.

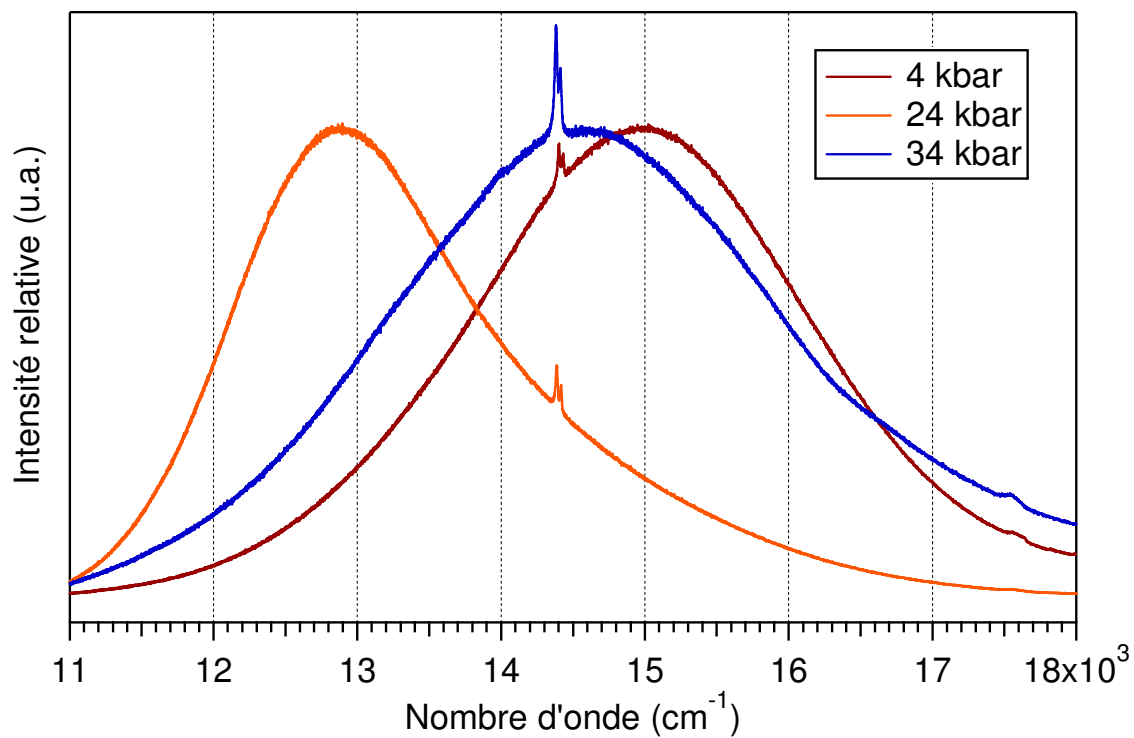


Figure 1.11 : Déplacement du maximum d'émission en fonction de la pression pour  
 $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{MeOH}$

Le chapitre 5 décrit l'étude des spectres de luminescence, d'absorption, de réflectivité diffuse et de Raman avec des variations de température et de pression sur composés avec 2 ou 3 atomes de soufre coordonnés au platine(II), incluant un soufre axial. Une variation intéressante du motif structural plan-carré sont les composés avec un ligand 1,4,7-trithiacyclononane (figure 1.12). Les interactions axiales dans ces composés ont des très grands effets sur les niveaux d'énergie. Les variations de pression et de température permettent de mieux comprendre les interactions axiales entre les métaux et le soufre (chapitre 5). La grande flexibilité de ce type de ligand permet beaucoup de variation de la structure du complexe. Cette flexibilité permet la formation de nouvelles interactions qui influencent les niveaux d'énergie des composés étudiés.

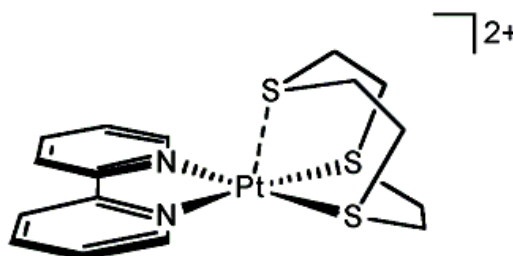


Figure 1.12: Composé  $(9S3)Pt(bpy)_2$

Le chapitre 6 décrit les expériences de luminescence et de Raman avec des variations de température et de pression sur un composé organométallique comportant un atome d'hydrogène perpendiculaire au plan-carré qui contient le métal. Semblables aux composés du chapitre 5, ce composé propose une étude intéressante car il possède un atome d'hydrogène qui peut avoir une interaction axiale avec le centre métallique. Les spectres mesurés à basse température montrent une résolution nette de plusieurs transitions vibroniques. Un spectre théorique a été calculé et fait sur les spectres à basse température pour obtenir des informations sur les propriétés des premiers états excités de notre composé (figure 1.13).

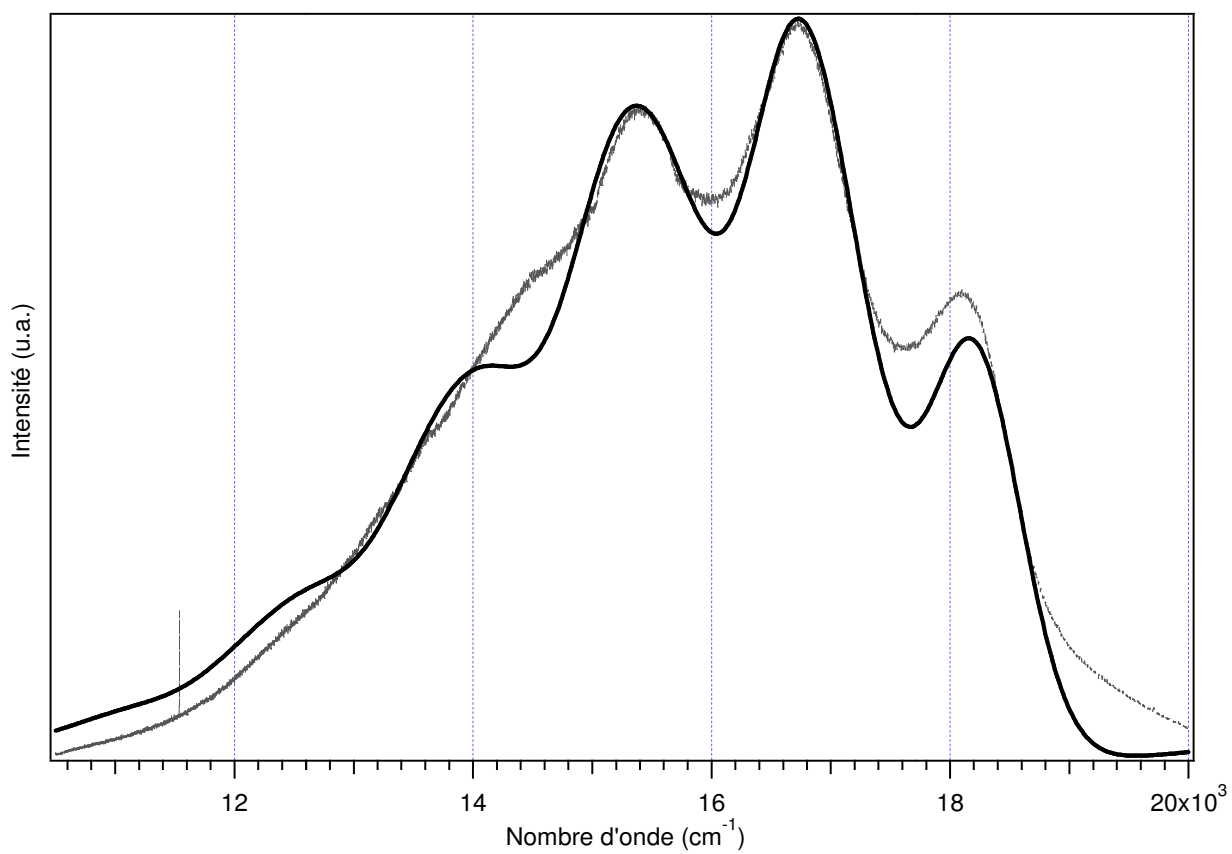


Figure 1.13 : Spectre d'émission de BanPtMe<sub>2</sub> à 80 K (en noir) comparé au spectre théorique (en gris)

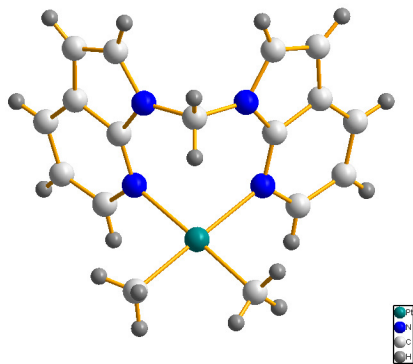


Figure 1.14 : Structure de BanPtMe<sub>2</sub>

En conclusion, après avoir étudié un nombre de composés de platine(II) et de palladium(II), un résumé des interactions étudiées sera fait avec les effets sur la spectroscopie et les effets sur la structure. Plusieurs types de transitions de luminescence ont été étudiées sur plusieurs composés différents. Des effets détaillés ont été observés par spectroscopie avec variation de pression ou de température.



## 2 Partie expérimentale

### 2.1 Synthèse des composés

Les synthèses des composés NCNPtCl, PyNCNPtCl et BrNCNPtCl ont été effectuées<sup>39</sup> par le groupe du professeur Gareth Williams de l'université Durham (Angleterre).

La synthèse<sup>40</sup> du composé BanPtMe<sub>2</sub> a été effectuée par les membres du groupe de la professeur Suning Wang de l'université Queens (Canada).

Les synthèses des complexes de platine(II) et du palladium(II) avec les ligands 9S3 et 9N3 ont été faites par des membres du groupe du professeur William Connick de l'université de Cincinnati (États-Unis).

Les synthèses des complexes de coordination de type [Pt(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ont été effectués par des membres du groupe du professeur Daniel Leznoff de l'université Simon Fraser (Canada).

### 2.2 Spectroscopie d'absorption à température variable

Les spectres d'absorption ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Cary 5E ou Cary 6000i de Varian (Agilent). Ce sont des spectrophotomètres à double faisceau. Ces appareils permettent de mesurer des spectres dans une gamme de 175 nm à 1800 nm. Ils sont munis de deux sources lumineuses (deutérium et tungstène) et deux détecteurs (PbS pour PIR et InGaAs et photomultiplicateur pour UV-Vis). Les mesures des spectres d'absorption de solutions ont été effectuées dans une paire de cellules de quartz avec un

trajet optique de 1 cm. L'appareil permet aussi de mesurer des spectres pour des cristaux en fixant un cristal sur une plaque d'aluminium contenant un petit trou pour l'échantillon. Les mesures à 77 K et températures supérieures ont été effectuées dans un cryostat Oxford Instruments qui est installé dans le Cary5E et qui permet l'ajout d'un flux d'azote liquide permanent. Ce système est branché à une pompe et à un contrôleur de température pour assurer le maintien constant de la température.

### **2.3 Spectroscopie par réflectivité diffuse**

Les spectres de réflectivité diffuse ont été mesurés sur un spectromètre d'absorption Cary 5E avec l'accessoire 'mante religieuse' qui est constitué d'un système de miroirs qui sont focalisés sur l'échantillon sous forme de poudre.

### **2.4 Spectroscopie de luminescence et spectroscopie Raman (avec variation de température ou de pression)**

Les spectres de luminescence des échantillons solides ont été mesurés à l'aide d'un microscope Raman Invia de Renishaw. Il s'agit d'un appareil équipé d'un détecteur de type CCD 'Charged Coupled Device'. Ce système permet de mesurer des spectres entre 100 nm et 1000 nm. Les sources d'excitation utilisées sont des lasers argon (488 nm et 514 nm) un laser He-Ne (633 nm) et un laser à diode (782 nm). Les spectres Raman ont été obtenus avec le même appareil et les spectres peuvent être mesurés pour déplacements Raman de  $100 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres à basse température ont été obtenus à l'aide d'un flot continu d'azote et un cryostat de type Linkam THMS600. Ce système comprend un contrôleur de température qui permet des variations de température entre 77 K et 350 K.

Les spectres Raman et de luminescence en fonction de la pression ont été effectués avec une presse à diamant<sup>6, 41</sup> (DAC) de High-Pressure Diamond Optics. Une plaquette d'acier avec un trou de 20 µm de diamètre est placée entre les deux diamants. Un mono cristal (ou poudre) de notre composé est ensuite placé dans le trou. Un morceau de rubis est aussi ajouté dans le trou et ensuite une goutte de Nujol (huile minérale) est ajoutée au mélange pour fournir une pression hydrostatique. La fonction du rubis est celle d'un étalon interne qui permet de déterminer la pression dans le montage. Les expériences de pression sont effectuées à température ambiante. Il est possible de calculer la pression appliquée à partir des maxima de luminescence du rubis.

$$P = [(\lambda_{\text{rubis}}) / (694.2 \text{ nm})^5 - 1] * 3808 \quad (\text{équation 2.1})$$

On obtient la pression du rubis en fonction de sa longueur d'onde d'émission (en nm). La valeur de 694.2 nm représente le maximum d'émission du rubis à pression ambiante. Cette relation est valide pour des pressions jusqu'à 160 kbar avec une erreur maximale<sup>8</sup> de 10%.

## 2.5 Film de PVA

Le film de PVA, poly(vinylacetate), a été obtenu en ajoutant 3 mg du complexe métallique dissout dans 1 mL d'eau à 5 mL d'une solution aqueuse de 10% de PVA<sup>42</sup> (M.M : 146 000 - 186 000, Aldrich #363065). La solution de PVA a été réalisée en ajoutant 10,0 g à 100 mL d'eau, puis en laissant agiter afin de rendre la solution homogène. Un chauffage à 70°C pendant 24h est nécessaire pour tout solubiliser le complexe. La solution une fois homogène, elle doit reposer pendant plusieurs heures pour éviter des bulles. Deux gouttes sont déposées dans un carré de métal placé sur une plaquette de verre. La plaquette de verre est ensuite placée dans un dessiccateur pour quelques heures. Le film final a des dimensions de 1 cm par 1 cm avec une très petite épaisseur. Les composés NCNPtCl (annexe) et PyNCNPtCl ont été incorporés dans ces films. Le PVA permet d'isoler le composé de l'air ambiant<sup>43</sup> ce qui permet d'utiliser des complexes qui sont sensibles à l'air.

## 2.6 Spectre théorique de luminescence

Les spectres de luminescence théoriques ont été calculés à partir de l'équation 2.2<sup>44-46</sup> analytique pour l'autocorrélation  $\langle \varphi | \varphi(t) \rangle$ , suivi d'une transformée de Fourier. Cette équation implique des surfaces d'énergie potentielle qui sont harmoniques, que le moment dipolaire est constant et que les coordonnées normales sont les mêmes à l'état final et initial.

$$\langle \varphi | \varphi(t) \rangle = \left\{ \exp \sum_n \left[ -\frac{\Delta_n^2}{2} (1 - e^{ivnt}) - \frac{ivnt}{2} \right] - iE_{00} - \Lambda^2 t^2 \right\} \quad (\text{équation 2.2})$$

$E_{00}$  est l'énergie de l'origine vibronique,  $vn$  est la fréquence vibrationnelle,  $\Delta_n$  est le décalage le long de la coordonnée  $Q_n$  et  $\Lambda$  est un paramètre qui est lié à la largeur des transitions vibronique que l'on ajuste pour décrire la largeur des transitions observés.

Cette équation est utilisée à l'aide d'un programme de traitement de données pour visualiser les spectres théoriques. Pour effectuer le calcul on doit définir plusieurs paramètres. On doit déterminer un temps maximal. Un temps de  $0,4 \cdot 10^{-12}$  s a été utilisé. Ensuite, il faut déterminer  $\Lambda$  en  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à la résolution du spectre. Un faible  $\Lambda$  donne un spectre très résolu tandis qu'une grande valeur de  $\Lambda$  ne montre que la large bande habituelle (avec peu de résolution). Des valeurs pour la limite inférieure et supérieure du spectre doivent être déterminées (en  $\text{cm}^{-1}$ ).  $E_{00}$  est l'énergie de la transition d'origine, soit du niveau vibrationnel le plus bas de chaque état électronique. Certaines valeurs de  $E_{00}$  pour des composés de platine(II) sont dans la littérature<sup>47</sup>. Il faut déterminer le nombre de points qui constituent le spectre. Il faut faire un choix pour le nombre de coordonnées normales que l'on désire étudier et donner leurs fréquences de vibration. On peut déterminer les fréquences nécessaires à partir l'aide des spectres Raman. Finalement, les valeurs de  $\Delta Q$ , sont à optimiser, indiquant la distance entre les minima des puits de potentiel de l'état fondamental et l'état excité. Il faut affiner les valeurs des paramètres pour obtenir un bon accord avec le spectre expérimental.

## **3 Spectroscopie des complexes cyclométallés du platine(II) avec des ligands de type NCN**

### **3.1 Introduction et présentation des complexes**

Les composés de structure plan-carré de cette partie de la thèse ont des ligands de type ‘pincer’ ou pinceur, comme le 1,3-di(2-pyridyl) benzène (NCN), qui est un ligand tridentate. Ces composés de platine(II) de configuration  $d^8$ . Les synthèses et structures de plusieurs composés NCN sont publiés dans la littérature<sup>39, 48-51</sup>. Des complexes pinceur similaires avec des petites variations dans les substitutions des ligands ont aussi été synthétisés<sup>48, 52-56</sup>. Ces composés sont luminescents et on a proposé plusieurs applications qui incluent des diodes émettrices de lumière (DEL)<sup>57-63</sup>, des sources de lumière<sup>64, 65</sup>, des dispositifs infrarouges<sup>66</sup> ou même des senseurs d’oxygène<sup>67</sup>.

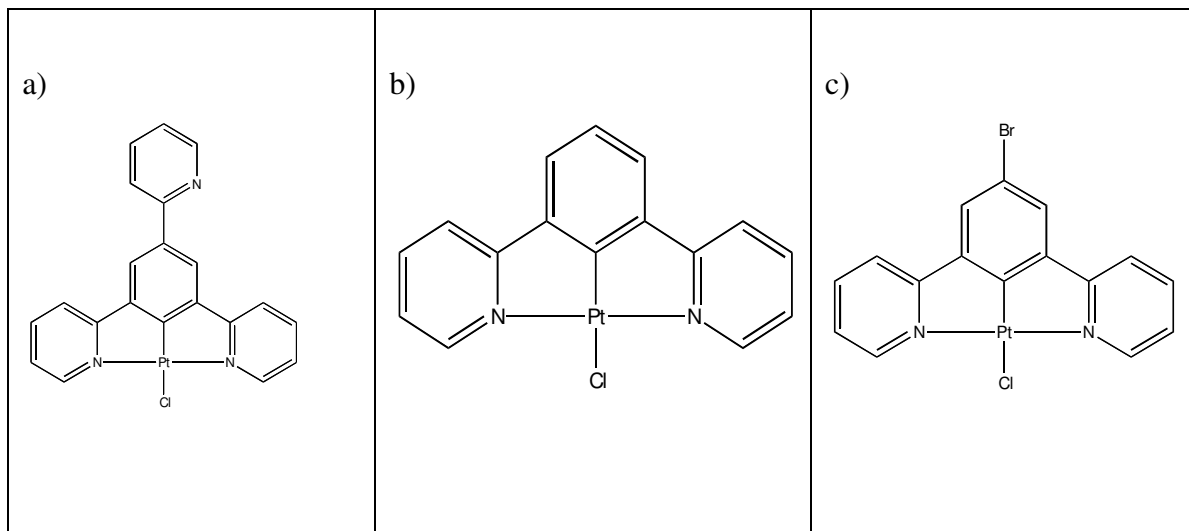


Figure 3.1 : Structure schématique des complexes a) 1,3,5-tri(2-pyridyl)benzène chloro platine(II) (PyNCNPtCl) , b) 1,3-di(2-pyridyl)benzène chloro platine(II) (NCNPtCl) et c) 1-bromo-3,5-di(2-pyridyl)benzène chloro platine(II) (BrNCNPtCl)

La structure cristallographique du complexe NCNPtCl a été publiée<sup>39</sup>. La structure d'une unité moléculaire est représentée à la figure 3.2. En observant la structure de NCNPtCl on remarque que le composé est plan. Les angles ligand-métal-ligand sont loin des 90° attendues pour une structure plan-carré parfaite. Les angles formés entre le platine(II) et les ligands sont autour de 80° ou 100°. Cette géométrie est causée par le ligand pinceur qui force une modification des angles normaux d'un plan-carré parfait. Les deux autres composés (PyNCNPtCl et BrNCNptCl) sont très similaires, mais leurs structures ne sont pas publiées.

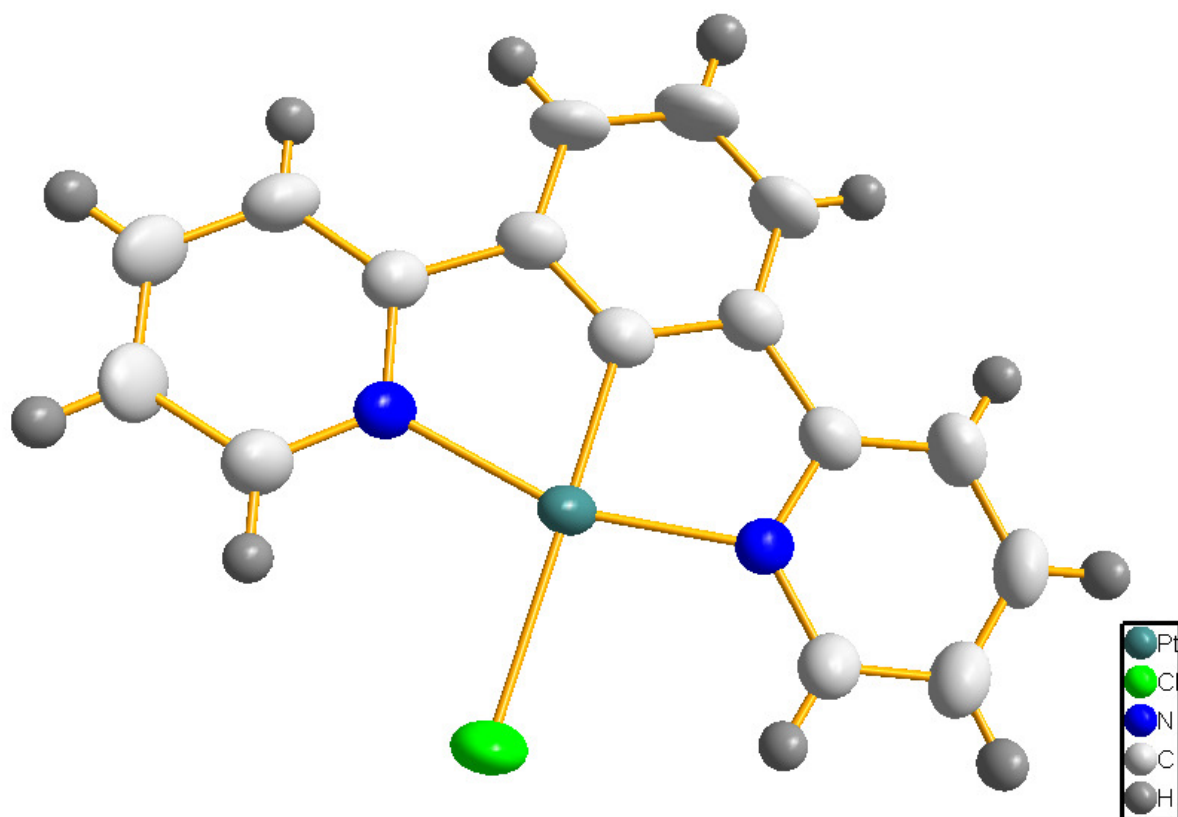


Figure 3.2 : Structure cristallographique du complexe NCNPtCl

## 3.2 Spectroscopie de luminescence et Raman

Les spectres de luminescence et les spectres Raman ont été mesurés aux conditions ambiantes pour mieux comprendre les transitions vibrationnelles et électroniques de ces composés. Les figures 3.3, 3.4 et 3.5 montrent des spectres Raman des composés à pression et température ambiante. Si la modification de pression ou de température modifie le spectre Raman, il est possible que le complexe ait subi une transition de phase ou qu'il est dégradé. L'augmentation lente de la pression est essentielle pour éviter d'endommager les complexes. Une variation de pression ascendante et descendante est aussi effectuée pour chaque expérience afin de s'assurer que les effets de pression soient réversibles.



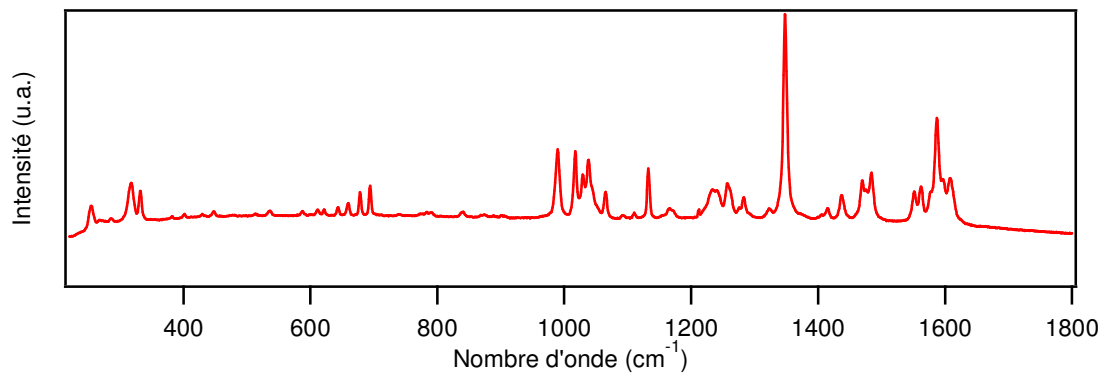


Figure 3.3 : Spectre Raman de PyNCNPtCl à température ambiante

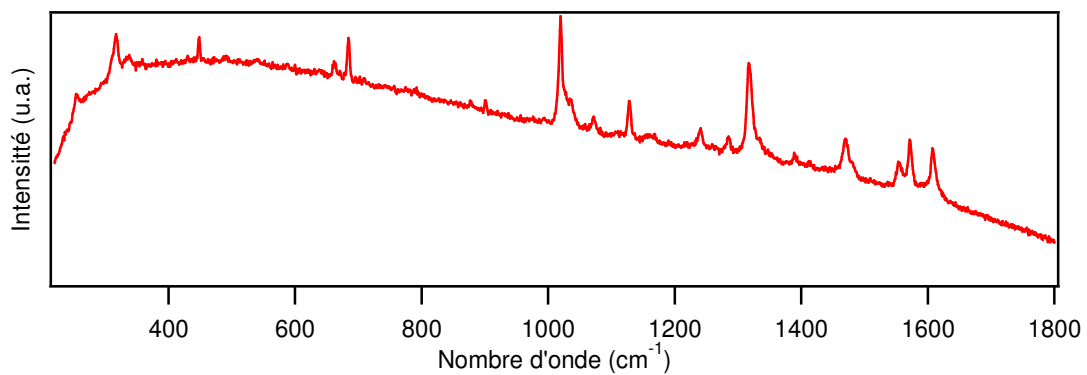


Figure 3.4 : Spectre Raman de BrNCNPtCl à température ambiante

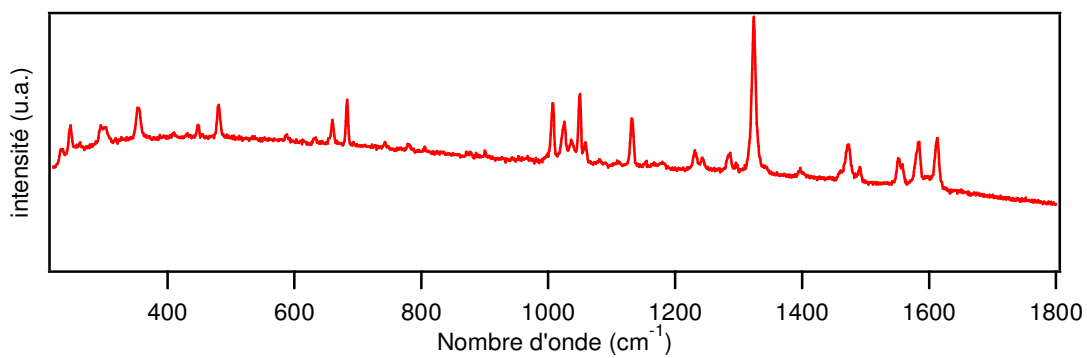


Figure 3.5 : Spectre Raman de NCNPtCl à température ambiante

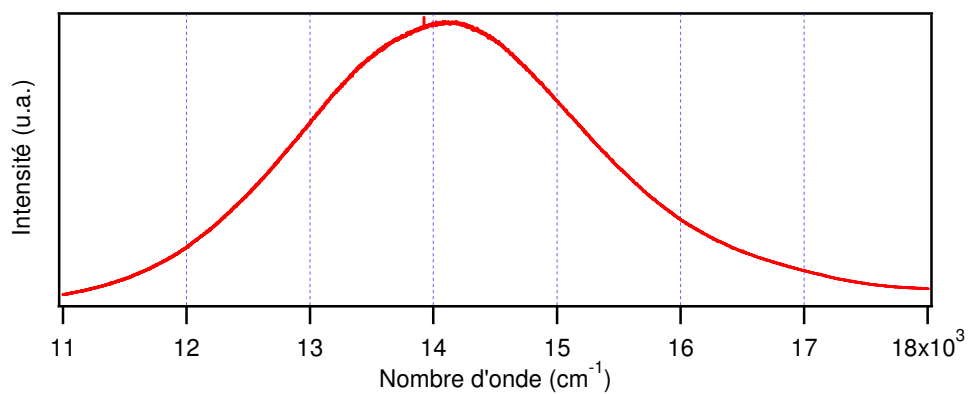


Figure 3.6 : Spectre de luminescence de PyNCNPtCl à température ambiante

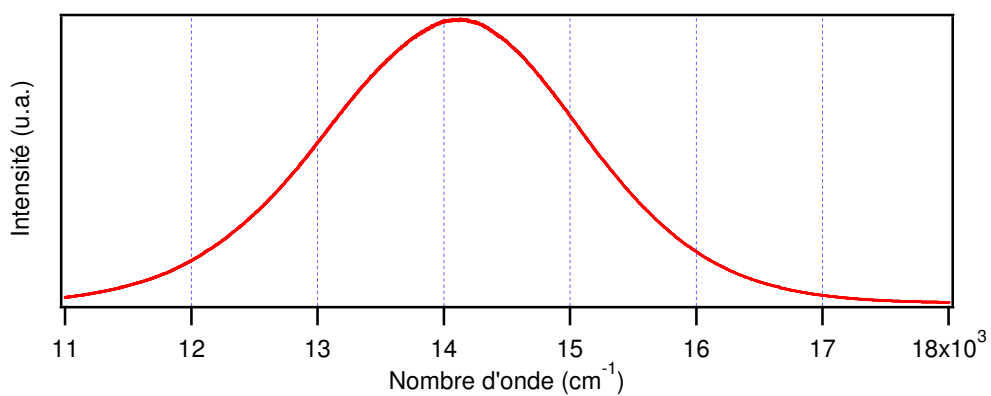


Figure 3.7: Spectre de luminescence de BrNCNPtCl à température ambiante

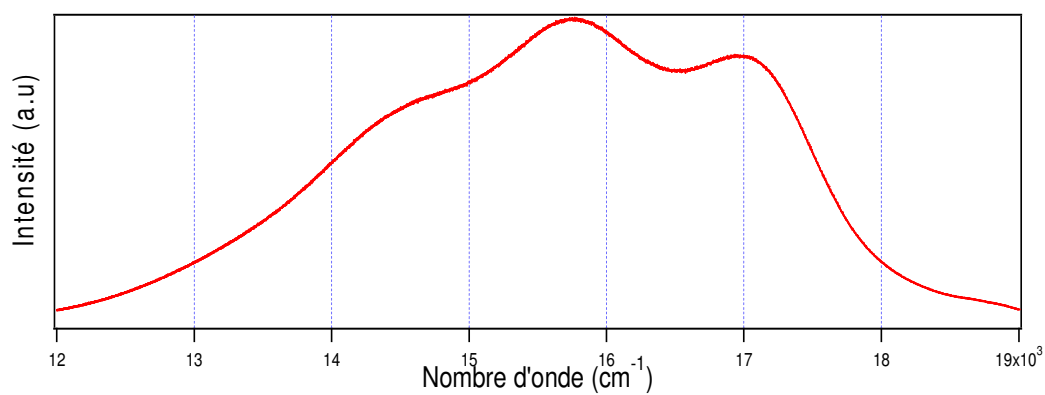


Figure 3.8 : Spectre de luminescence de NCNPtCl à température ambiante

### 3.3 Spectroscopie de luminescence avec variation de pression et de température

Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 montrent les spectres de luminescence des composés de type NCN à pression et température ambiante. Les valeurs des maxima de luminescence dans ces conditions peuvent être utilisées comme référence pour les signes des déplacements vers des énergies supérieures ou inférieures qui sont observés pour ces composés lors d'une variation de température ou de pression.

On observe un maximum d'émission à  $14600\text{ cm}^{-1}$  pour NCNPtCl, à  $14277\text{ cm}^{-1}$  pour PyNCNPtCl et à  $14032\text{ cm}^{-1}$  pour BrNCNPtCl. La pression induit un déplacement vers le rouge des maxima de luminescence souvent appelé, 'red shift'. Ce déplacement est de  $-15\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour NCNPtCl,  $-25\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour PyNCNPtCl et  $-24\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour BrNCNPtCl. À température variable, on obtient des déplacements vers le rouge de  $-1\text{ cm}^{-1}/\text{K}$  pour NCNPtCl et PyNCNPtCl et un déplacement vers le bleu de  $+2\text{ cm}^{-1}/\text{K}$  pour BrNCNPtCl.

À haute pression, les trois composés présentent des transitions de type MLCT qui possèdent une bonne intensité de luminescence. À basse pression, il est moins évident de déterminer les états initiaux des transitions de luminescence. En fonction des résultats obtenus pour la luminescence ainsi que pour la température, il est possible de déterminer un schéma pour la variation des états initiaux d'émission des différents composés (figure 3.12). L'augmentation de la pression modifie le ratio de signal sur bruit causé par la dégradation partielle de l'échantillon.

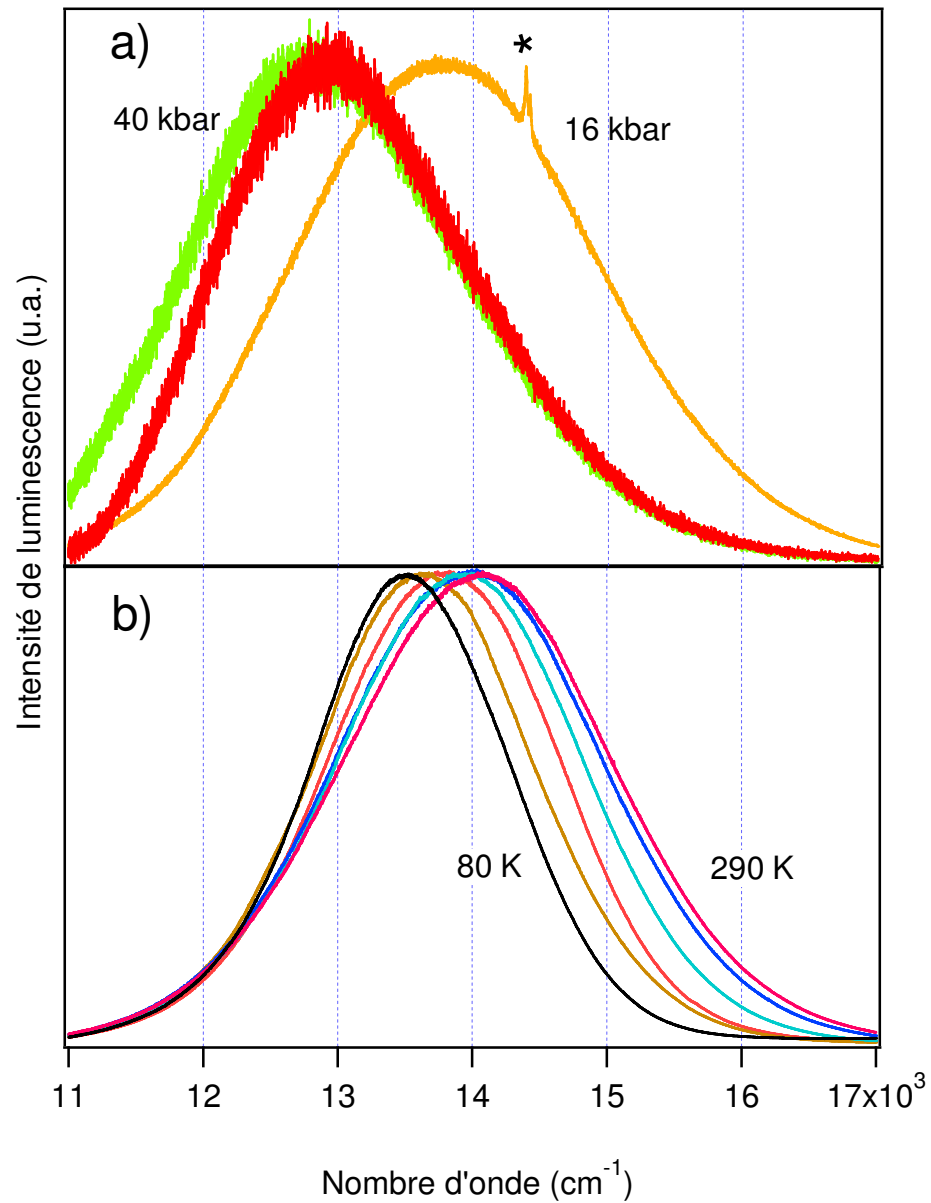


Figure 3.9 : Spectre de luminescence normalisé pour BrNCNPtCl en fonction de la pression de 16 à 40 kbar (a) et de la température de 80 à 290 K (b). \* représente un pic de luminescence du rubis.

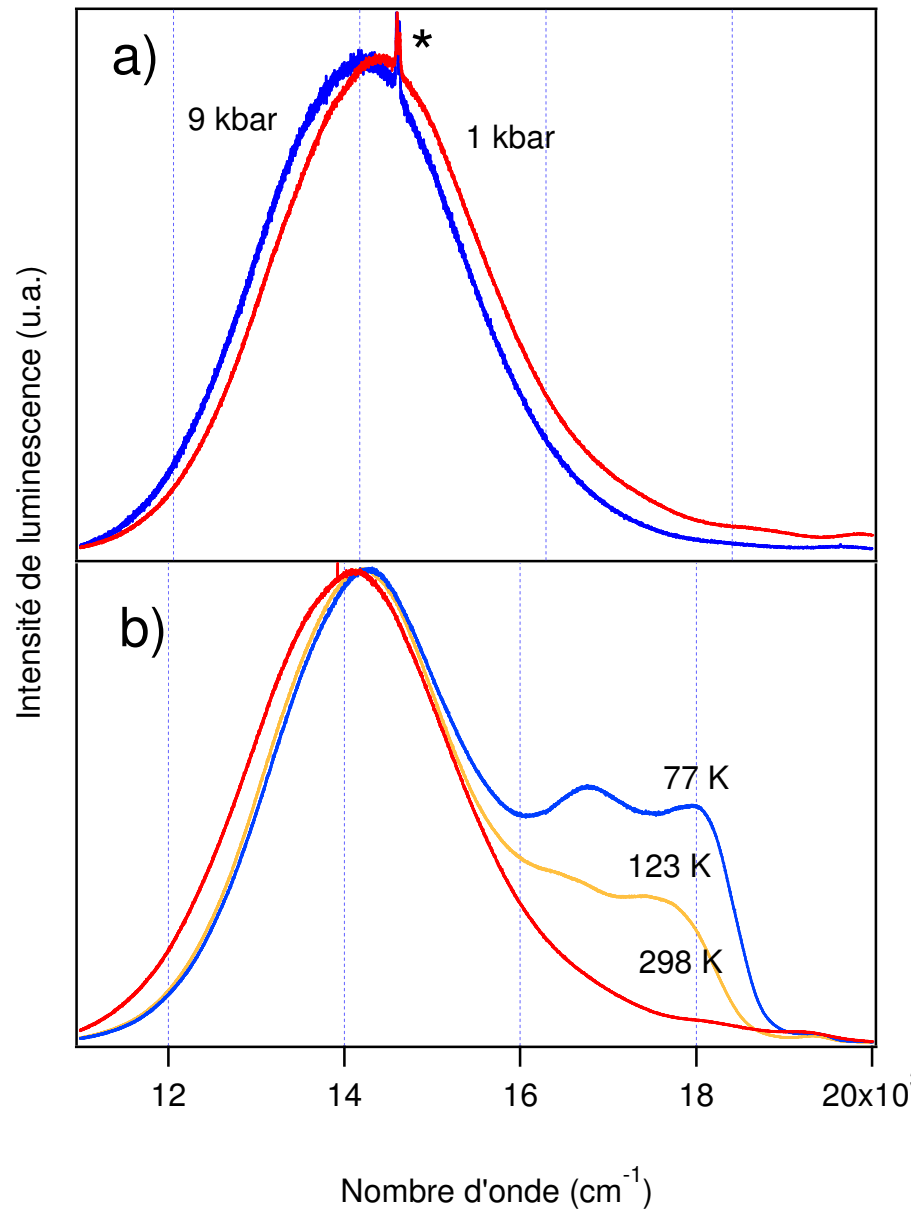


Figure 3.10 : Spectre de luminescence normalisé pour PyNCNPtCl en fonction de la pression de 1 à 9 kbar (a) et de la température de 77 à 298 K (b). \* représente un pic de luminescence du rubis.

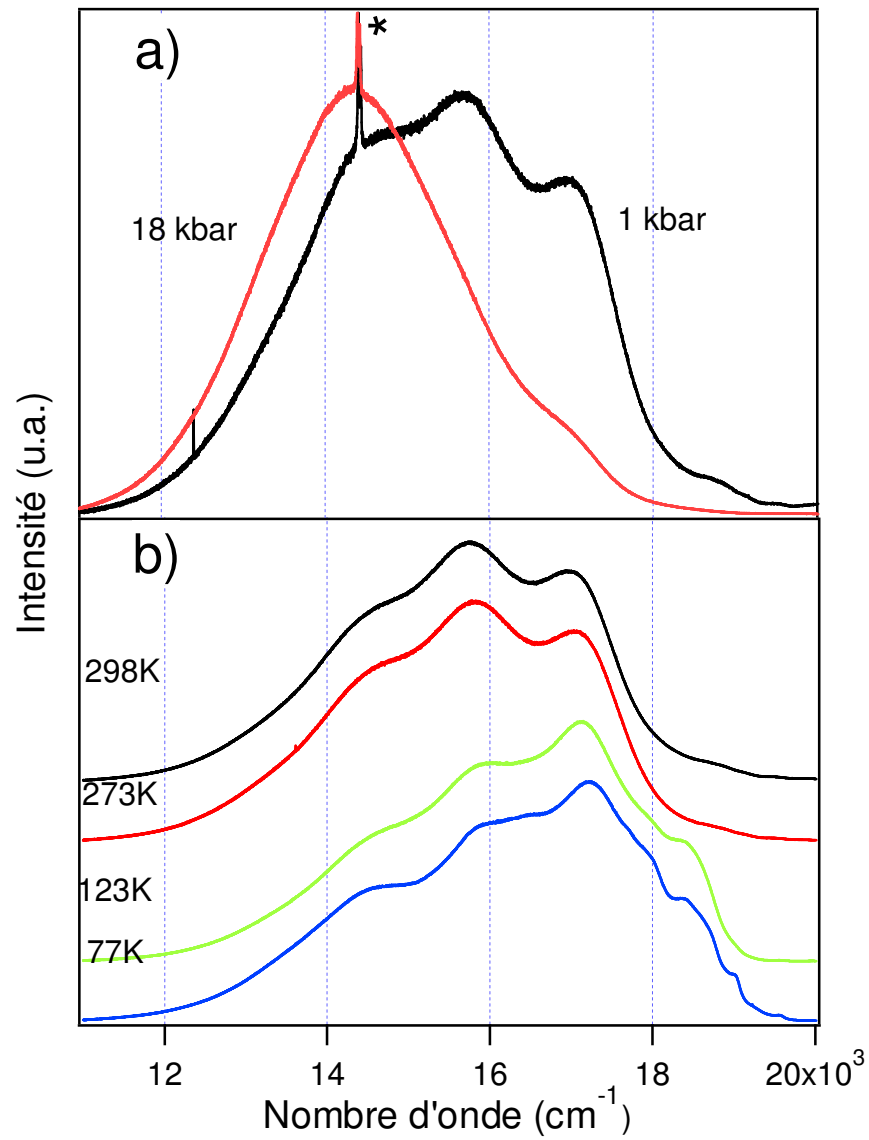


Figure 3.11 : Spectres de luminescence normalisé du complexe NCNPtCl en fonction de la pression de 1 à 18 kbar (a) et de la température de 77 K à 298 K (b). \* représente un pic de luminescence du rubis.

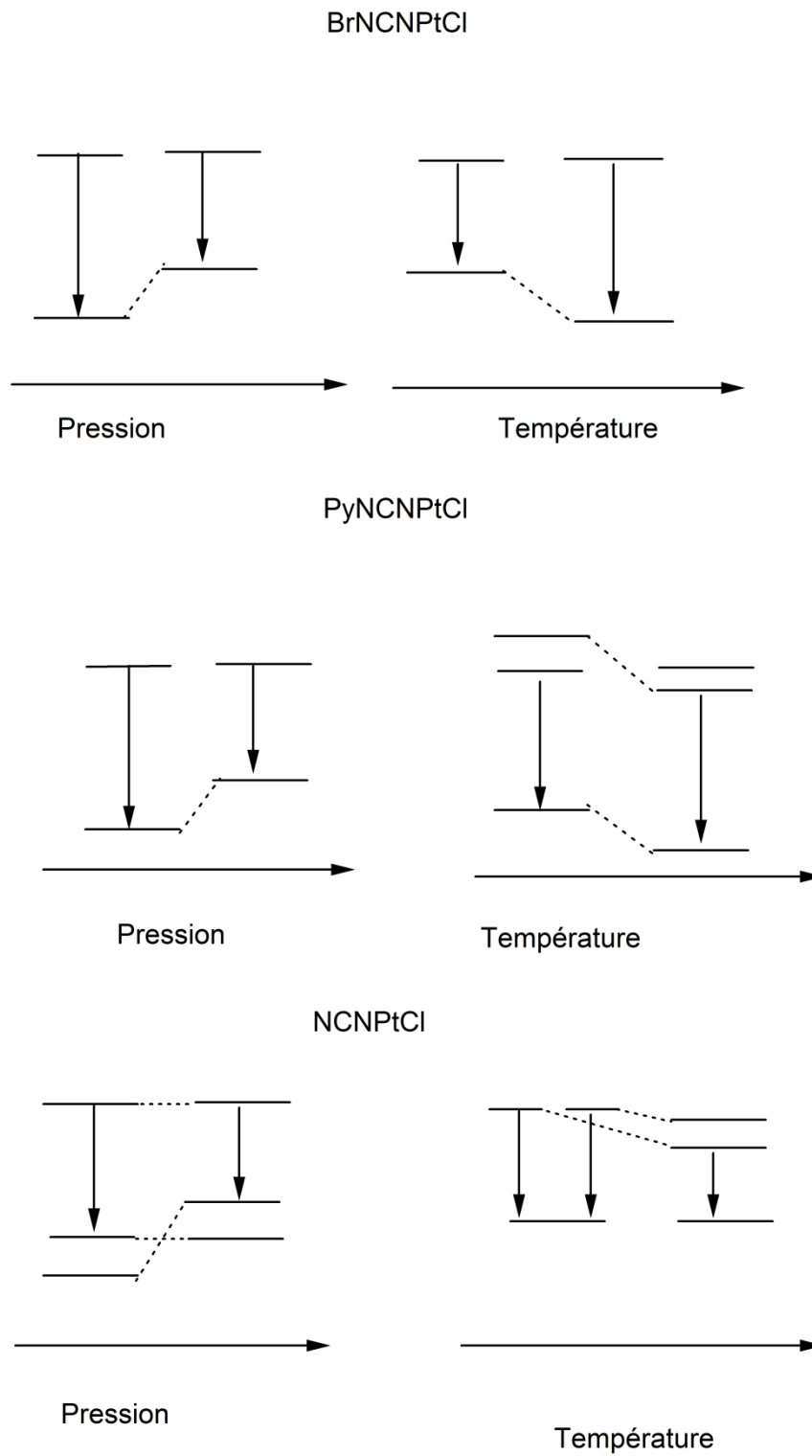


Figure 3.12 : Variation des états initiaux des transitions de luminescence pour NCNPtCl, PyNCNPtCl et BrNCNPtCl

### 3.4 Calcul du spectre de luminescence de NCNPTCl à 80 K

Pour mieux analyser le spectre d'émission du complexe NCNPTCl, un calcul à partir du modèle théorique décrit au chapitre 2 a été effectué. Cet affinement théorique donne des valeurs pour plusieurs paramètres caractéristiques du composé.

On peut déterminer les modes de vibration qui forment la structure vibronique résolue du spectre de luminescence à 80 K. Un calcul avec seulement une valeur de  $\Delta Q$  non-zéro ne donne pas un affinement raisonnable. Il faut utiliser une deuxième valeur de  $\Delta Q$  non-zéro pour obtenir un spectre calculé qui est semblable au spectre mesuré. Un modèle à deux modes de vibration avec décalage a donc été utilisé. La figure 3.13 représente ce spectre calculé du NCNPTCl avec deux modes de vibration. On remarque que même si l'affinement semble raisonnable, il est assez loin d'être un recouvrement parfait du spectre expérimental. La fréquence de  $1425\text{ cm}^{-1}$  est obtenue, fort probablement une vibration C=C du ligand. Le grand décalage de  $\Delta Q$  le long de cette coordonnée indique qu'il s'agit d'une transition centrée sur le ligand (CL).



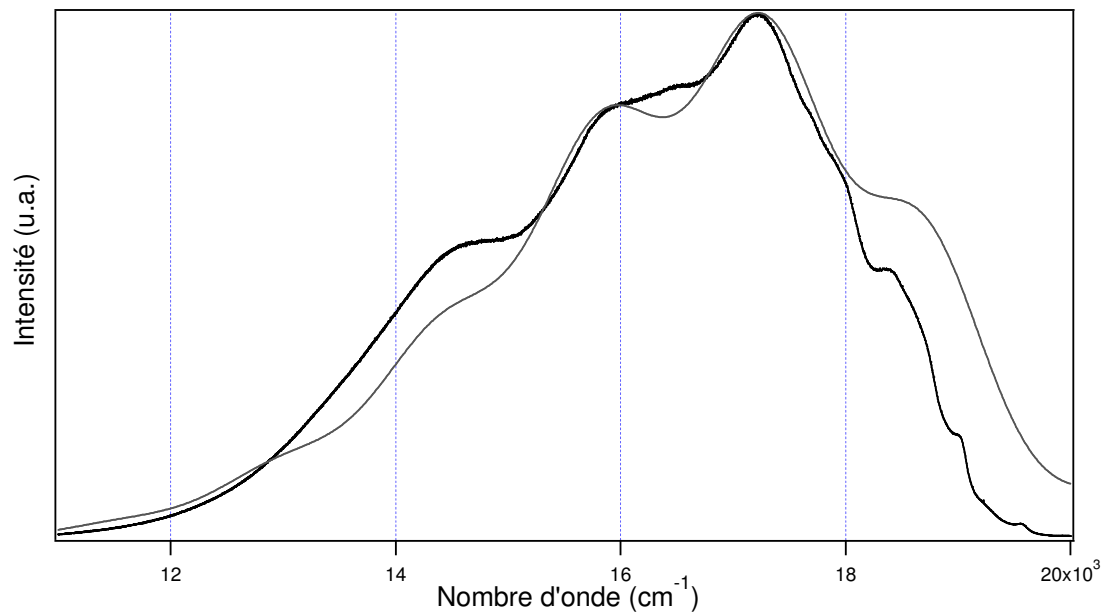


Figure 3.13 : Comparaison d'un spectre de luminescence calculé pour NCNPtCl (en gris) avec le spectre expérimental à 80 K (en noir). Les valeurs des paramètres du calcul sont mesurées au tableau 3.2

Paramètre	Valeur
$E_{00}$	$18650 \text{ cm}^{-1}$
Fréquence 1	$1425 \text{ cm}^{-1}$
$\Delta Q_1$	1.2
Fréquence 2	$600 \text{ cm}^{-1}$
$\Delta Q_2$	0.8
$\Lambda$	$380 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 3.2 : Paramètres pour le calcul du spectre de luminescence pour NCNPtCl

### **3.5 Spectroscopie de luminescence de PyNCNPtCl dopé dans un film de PVA**

On a mesuré le spectre de luminescence du complexe PyNCNPtCl dans des films de PVA (alcool polyvinyle). Des mesures de luminescence à pression variable ont été faites. Ces mesures donnent des informations supplémentaires sur l'influence de l'environnement sur les propriétés de luminescence du complexe étudié. Un composé en solution possède un environnement dynamique de molécules de solvant. Dans une poudre cristalline, le mouvement des molécules est beaucoup plus limité et l'arrangement des molécules voisines est défini par la structure cristalline. Les films de PVA donnent une option supplémentaire qui permet d'étudier un autre type d'environnement pour un complexe. L'utilisation d'un film de polymère bloque la possibilité de mouvement en solution, mais ne correspond pas à l'environnement ordonné du cristal. L'influence de cet environnement est étudiée avec des mesures de spectres de luminescence à pression variable.

La figure 3.14 montre le spectre de luminescence de PyNCNPtCl dans un film de PVA. Les films de PVA sont très fragiles et il n'est pas possible d'appliquer une pression plus haute que quelque kbars. Cependant, on obtient une tendance (déplacement du maximum vers le rouge avec l'augmentation de la pression) qui est similaire aux mesures sur les cristaux. Il n'est pas possible de calibrer la pression pour les mesures de complexe dans le PVA.

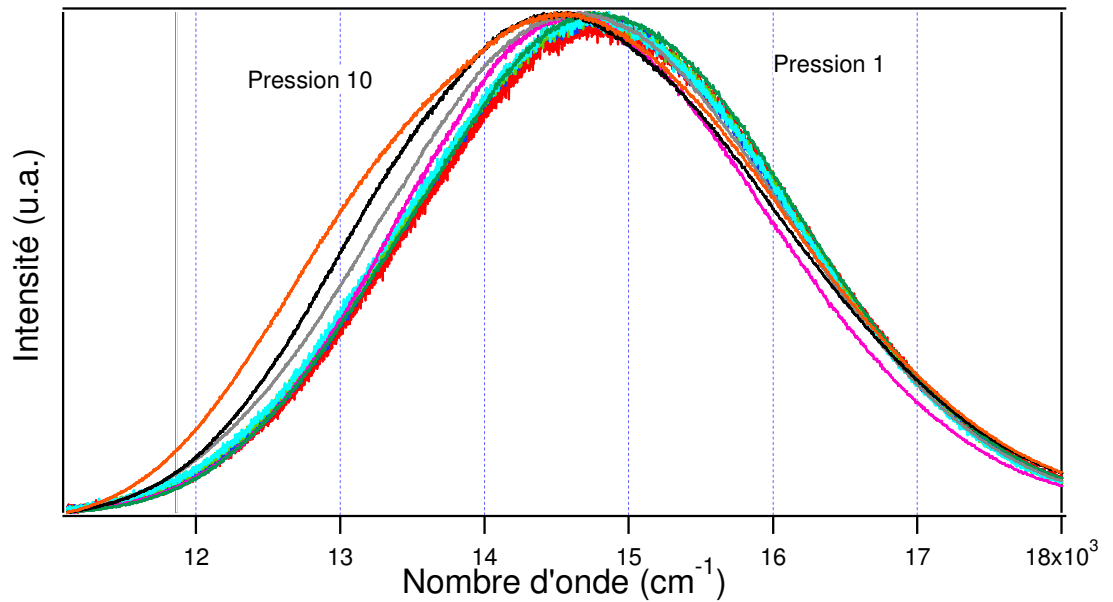


Figure 3.14 : Spectre de luminescence du PyNCNPtCl dans un film de PVA allant de basse pression (pression 1) à haute pression (pression 10)

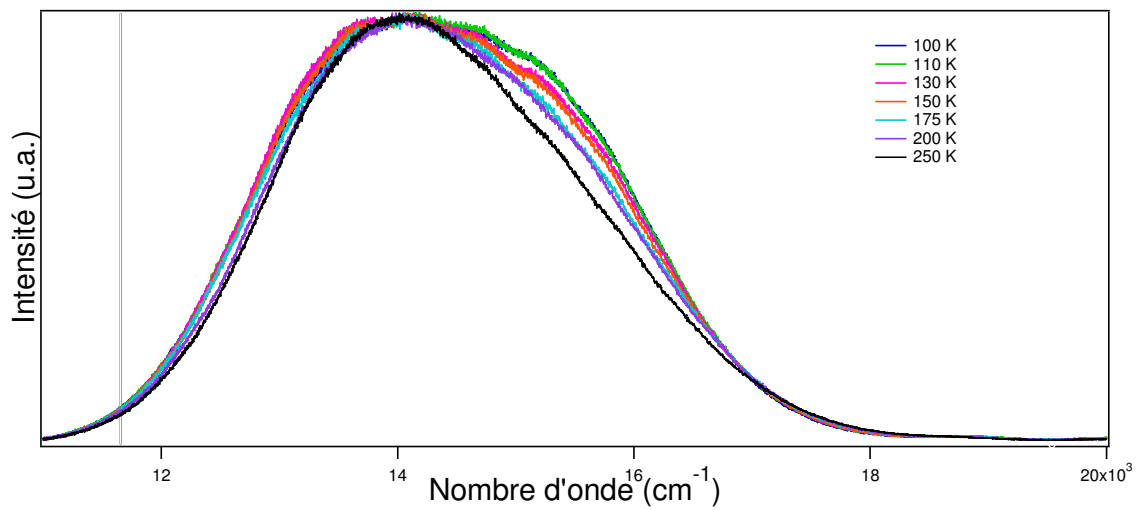


Figure 3.15 : Spectre de luminescence du PyNCNPtCl dans un film de PVA entre 80 K et 250 K

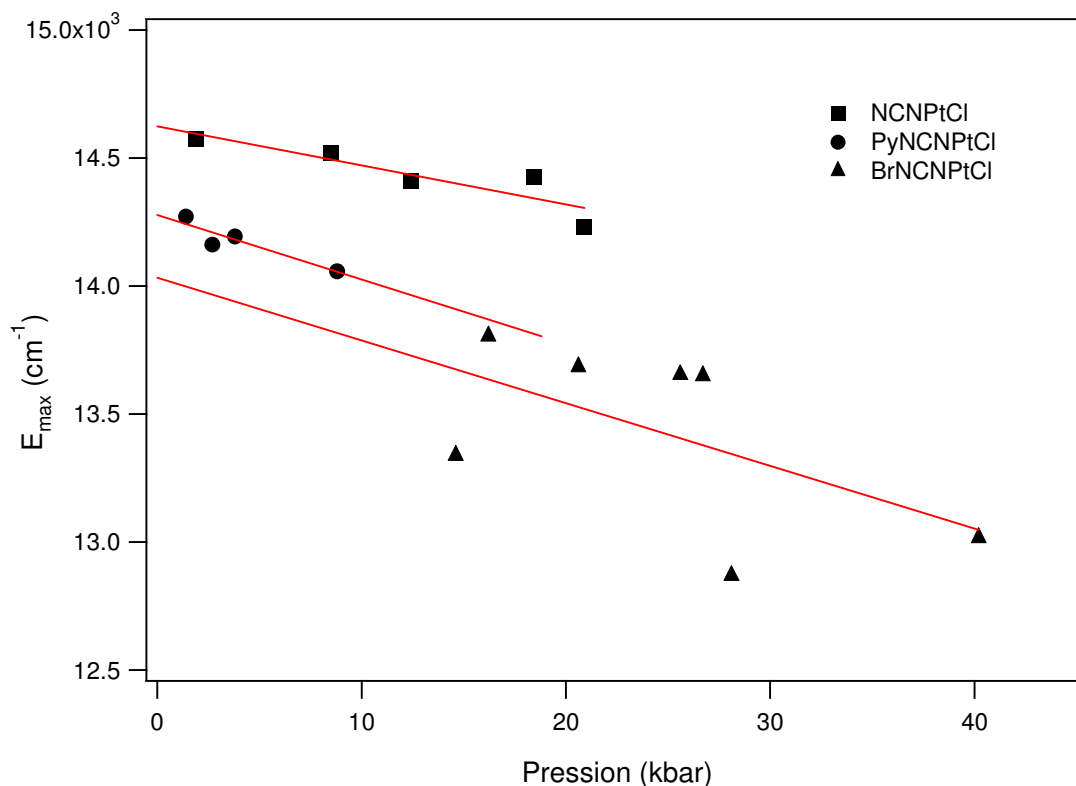


Figure 3.16 : Déplacement des maxima d'émission de NCNPtCl (carré), PyNCNPtCl (cercle) et BrNCNPtCl (triangle) en fonction de la pression.

La figure 3.16 montre que les trois composés de type NCNPtCl montrent un déplacement vers le rouge de leurs maxima de luminescence avec l'augmentation de la pression. Les grandeurs des déplacements ne sont pas identiques pour les trois composés comme le montre le tableau 3.3. Les petites différences structures ont un effet important sur la luminescence, la structure, les empilements et plusieurs autres paramètres spécifiques à chaque composé.

Composé	Déplacement P ( $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ )	Déplacement T ( $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ )
NCNPtCl	-15	-1
PyNCNPtCl	-25	-1
BrNCNPtCl	-24	+2

Tableau 3.3 : Déplacement des maxima de luminescence en fonction de la température et de la pression pour NCNPtCl, PyNCNPtCl et BrNCNPtCl

### 3.6 Discussion

Les luminescences des composés de type NCNPtCl sont souvent<sup>68</sup> attribuées à des transitions de transfert de charge de type MLCT. La structure de NCNPtCl est telle qu'il est impossible d'observer un rapprochement de type Pt-Pt sous pression. Même si la distance Pt-Pt intermoléculaire est de 5.186 Å, l'empilement de ce composé ne permet pas une interaction optimale avec des unités plan-carrées. La structure indique qu'il y a une possibilité d'interaction entre le centre métallique et les cycles aromatiques. Les courtes distances Pt-N (4.117 Å) et surtout Pt-C (3.595 Å) peuvent permettre des interactions intermoléculaires. Ces distances diminuent sous pression, ce qui affecte les énergies des états. Ces changements sont observables à l'aide de la spectroscopie de luminescence.

Les composés NCNPtCl et PyNCNPtCl ont un déplacement de leur maximum de luminescence vers le rouge (plus basse énergie) de  $-1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  avec l'augmentation de la température. Le complexe BrNCNPtCl a un déplacement vers le bleu de  $+2 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ . Cette augmentation de l'énergie du maximum de luminescence est attribuable à l'augmentation de la population thermique qui survient lorsque la température augmente.

Pour les mesures de spectres de luminescence à pression variable, les trois composés ont un déplacement de leur maxima vers le rouge de  $-15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ ,  $-25 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et  $-24 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  pour NCNPtCl, PyNCNPtCl et BrNCNPtCl respectivement. Dans les composés NCNPtCl et PyNCNPtCl il est possible de voir de l'émission à partir de plusieurs états. Un mélange entre des transitions centrées sur le ligand et des transferts de charge de

métal à ligand est observé. Les spectres d'absorption de  $\text{NCNPtCl}$  présentent trois maxima<sup>68</sup> ( $20366 \text{ cm}^{-1}$ ,  $19083 \text{ cm}^{-1}$  et  $17793 \text{ cm}^{-1}$ ) avec des intervalles vibroniques observables d'environ  $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ . Le calcul théorique du spectre mène à une valeur de  $1425 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que celui de  $\text{PyNCNPtCl}$  ne présente qu'un seul maximum. Aucun spectre d'absorption pour  $\text{BrNCNPtCl}$  n'a été retrouvé dans la littérature. À l'aide de notre schéma des niveaux d'énergie, on a suggéré une hypothèse sur le comportement des états électroniques de ces composés en fonction de la pression et de la température, illustré à la figure 3.12.

Pour  $\text{BrNCNPtCl}$  on observe une situation simple où l'on a une diminution de l'énergie du maximum d'émission si la pression augmente, ce qui mène à un déplacement vers le rouge. Pour le même composé on observe une augmentation du maximum de luminescence avec l'augmentation de température. La pression va diminuer le volume de la maille et on obtient un effet de rapprochement entre plusieurs molécules voisines. Il est possible d'avoir des interactions entre les molécules qui sont maintenant plus proches les unes des autres. Dans le cas d'une diminution de température, un effet similaire à l'ajout de pression se produit et on observe pour le  $\text{BrNCNPtCl}$  un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la température (causé par l'augmentation du peuplement thermique).

Pour le complexe  $\text{PyCNPtCl}$  on observe à température ambiante un spectre qui ressemble beaucoup à celui de  $\text{BrNCNPtCl}$ . Sous pression on observe un déplacement vers le rouge qui est très similaire au déplacement observé pour  $\text{BrNCNPtCl}$ . L'effet de la température est cependant différent pour  $\text{PyNCNPtCl}$ . À basse température ( $77 \text{ K}$  et  $123 \text{ K}$ ), on observe une apparition de deux nouvelles bandes d'émission qui semble être attribuable à des transitions de type CL en raison de leur différence d'énergie de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant au domaine des fréquences vibrationnelles du ligand. Pour la température, on illustre à la figure 3.12 qu'il y a deux états initiaux d'émission qui sont très proches l'un de l'autre. L'état à plus haute énergie semble être plus déstabilisé avec la diminution de la température que celui à plus basse énergie. Ces particularités des niveaux d'énergie électroniques donnent une inversion des deux états.

Dans le cas du complexe NCNPtCl on observe plusieurs états initiaux des transitions d'émission à température ambiante. À température ambiante, la transition observée ressemble beaucoup plus à une transition centrée sur le ligand qu'une transition MLCT. Avec la variation de pression on voit ces maxima disparaître pour donner un seul maximum d'émission. Ce maximum est très semblable au maximum observé pour le complexe BrNCNPtCl (de type MLCT). Dans la figure 3.12 on illustre cette observation par deux états qui sont relativement proches en énergie. L'état qui est un peu plus haut en énergie est moins déstabilisé que celui à plus basse énergie et seulement un seul état émet à haute pression. Pour la variation de la température, on passe de plusieurs états initiaux d'émission à température ambiante à deux états d'émission à énergie identique à basse température. À basse température on observe des maxima d'émission entre  $18000\text{ cm}^{-1}$  et  $20000\text{ cm}^{-1}$ . Ces maxima disparaissent avec l'augmentation de température. De tels changements des maxima d'émission ont déjà été observés avec la variation de ligands sur des composés de type  $L_2Pt(bpy)$  (avec  $bpy$ = bipyridine) en modifiant les ligands L. La force du champ des ligands des L influence évidemment le type de transition observé<sup>69</sup>.

L'incorporation du composé PyNCNPtCl dans un film de PVA permet de mesurer le spectre de luminescence de ce composé dans un environnement désordonné. Cette méthode donne une distribution du complexe de platine(II) qui n'est pas homogène à travers tout le film. On peut évaluer la moyenne de plusieurs points de luminescence différents. Cette moyenne donne des résultats qui concordent très bien avec les types d'émission qui sont observés sur les composés cristallins, soit des transitions de transfert de charge et des déplacements des maxima d'émission vers de plus basse énergie à haute pression. Dans sa forme cristalline ou dans un film de PVA, le complexe PyNCNPtCl montre un déplacement du maximum de luminescence vers le rouge à haute pression. Il a été impossible de déterminer une valeur du déplacement vers le rouge pour le composé dans le PVA. La grande fragilité du film rendait l'ajout du rubis (étalon interne pour la pression) très difficile et l'augmentation de la pression a rendu la détection impossible. Une tendance qualitative a cependant été obtenue et caractérisée. Aucun problème de mesure ne se produit pour PyNCNPtCl dans un film de PVA à température variable. On peut conclure

que le complexe n'est pas détruit durant son insertion dans le PVA, mais il a un environnement différent de celui du composé sous forme cristalline. Cet environnement différent a un certain effet sur les niveaux d'énergie des molécules et par conséquent un effet sur la luminescence de ce composé.

Un calcul a été effectué pour reproduire le spectre de luminescence de NCNPtCl à basse température. Dans le tableau 3.3 on donne les valeurs obtenues avec le calcul, soit une énergie de l'origine électronique  $E_{00}$  de  $18650 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que deux fréquences vibrationnelles de  $1425 \text{ cm}^{-1}$  (provenant d'une vibration du ligand) et  $600 \text{ cm}^{-1}$  (provenant<sup>70</sup> d'une vibration Pt-N). Même avec tous ces paramètres, on voit que le modèle ne correspond pas exactement au spectre expérimental. Cette observation renforce l'idée que l'on possède deux états d'émission pour NCNPtCl à basse température.



## 4 Spectroscopie de polymères de coordination à base de $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$

### 4.1 Description des composés

Une série de cinq polymères de coordination comportant tous le motif plan-carré  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  a été étudiée. Certains ligands thiocyanate dans ces composés sont pontants. Un deuxième centre métallique est coordonné à l'atome d'azote du ligand pontant vers le complexe plan-carré du platine(II) dans chacun des composés, dont les formules sont indiquées au tableau 4.1. Dans ce chapitre est présentée une vaste gamme de variations de luminescence induites par la modification de la pression et de la température. Il s'agit toujours de transitions d-d. Ces composés démontrent des grandes différences de structures et d'empilements. Tous ces composés sont stables aux conditions ambiantes. Dans deux des composés, le solvant co-cristallise. Ces composés ont des formules moléculaires très similaires mais des groupes d'espace qui montrent des différences importantes. Ces composés ont des comportements différents au niveau de la spectroscopie de luminescence. Ces différents types de structure montrent des modifications distinctes des déplacements des maxima de luminescence suite aux variations de la pression ou de température.

Composé	Formule
1	$[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{MeOH}$
2	$[\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4]_2 \cdot 2\text{MeOH}$
3	$[\text{Zn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$
4	$\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$
5	$[\text{Pb}(\text{terpy})][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$

Tableau 4.1 : Liste des complexes avec motifs  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$

## 4.2 Structure des composés

Les figures 4.1 à 4.5 sont les représentations des structures cristallographiques. Le tableau 4.2 présente les paramètres de maille des cinq composés.

	[Mn(bpy) <sub>2</sub> ][Pt(SCN) <sub>4</sub> ] ·MeOH	[Zn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·MeOH	[Zn(bpy) <sub>2</sub> ][Pt(SCN) <sub>4</sub> ]	Pb(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub>	[Pb(terpy)][Pt(SCN) <sub>4</sub> ]
Système	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
GE	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	C2/c
M	826.77	837.085	805.18	947.00	867.87
a (Å)	16.826(3)	16.681(2)	14.579(2)	8.4629(13)	11.2287(16)
b (Å)	11.603(2)	11.5017(15)	13.2020(19)	18.676(3)	14.469(2)
c (Å)	17.211(3)	17.159(2)	14.588(2)	17.229(3)	14.643(3)
β (°)	118.819(2)	118.416(2)	102.267(2)	98.093(2)	112.409(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2944.0(9) / 4	2895.5(7) / 4	2743.7(7) / 4	2695.9(7) / 4	2199.4(6) / 4
D(g/cm <sup>3</sup> )	1.865	1.920	1.949	2.333	2.621

Tableau 4.2 : Paramètres cristallographiques des composés Pt(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

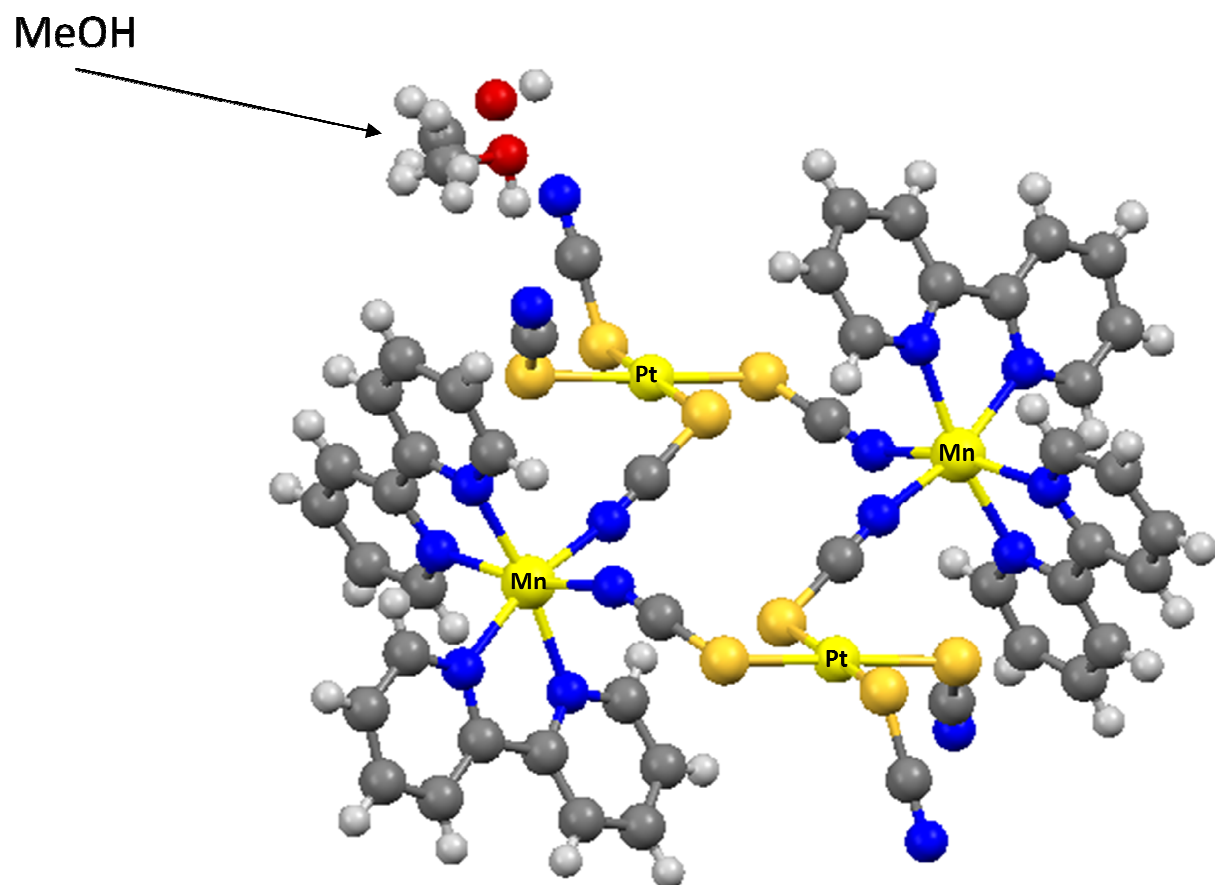


Figure 4.1 : Structure de  $\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{MeOH}$  (composé 1)

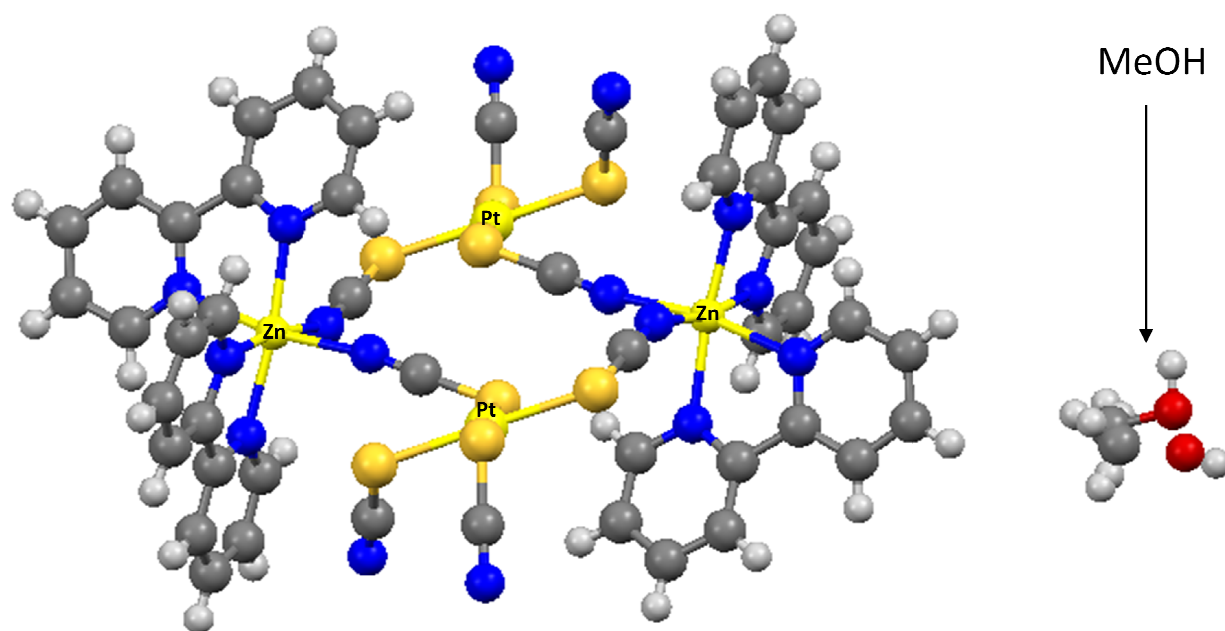


Figure 4.2 : Structure de  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{MeOH}$  (composé 2)

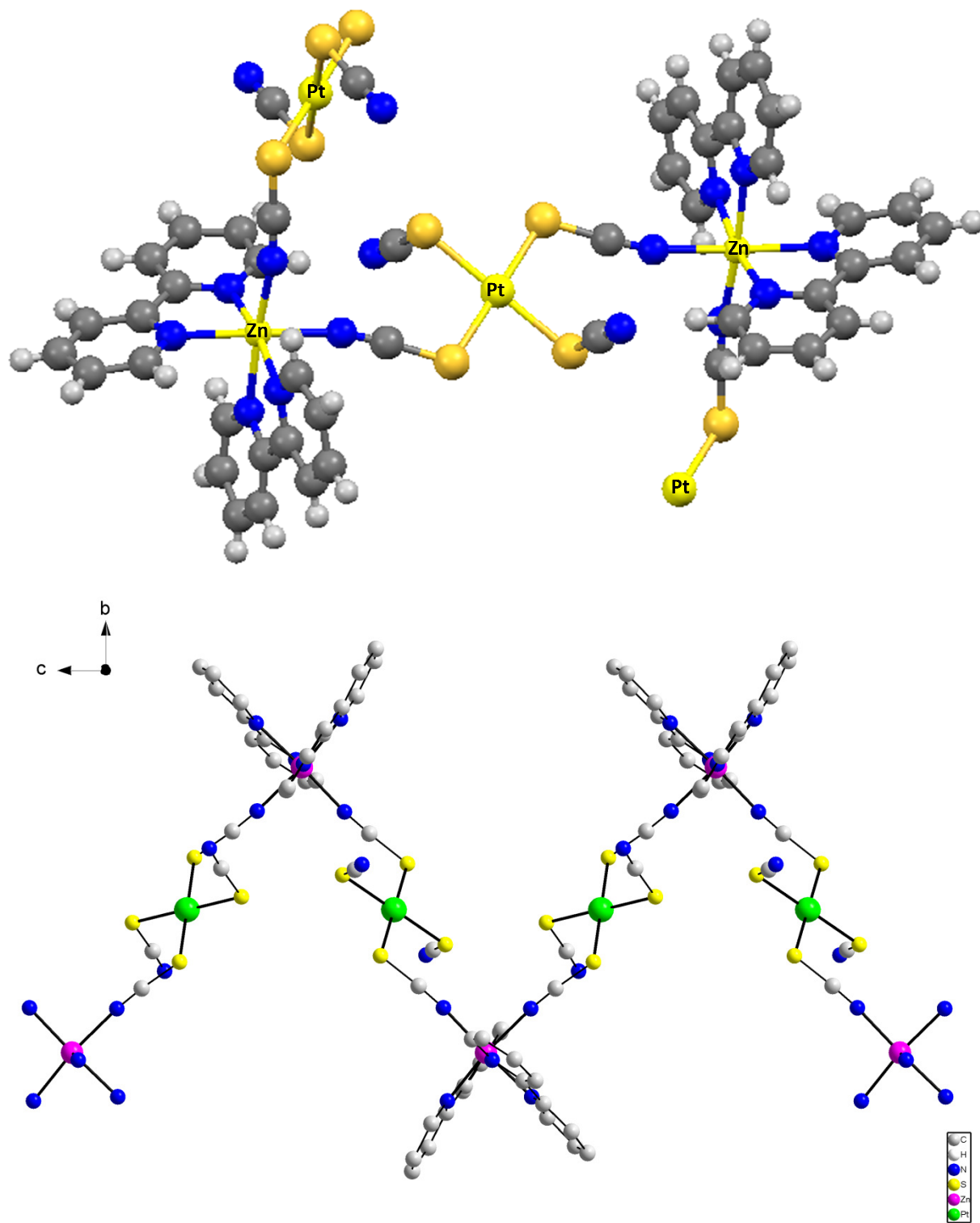


Figure 4.3 : Structure de  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  (haut) et arrangement moléculaire (bas)  
(composé **3**)

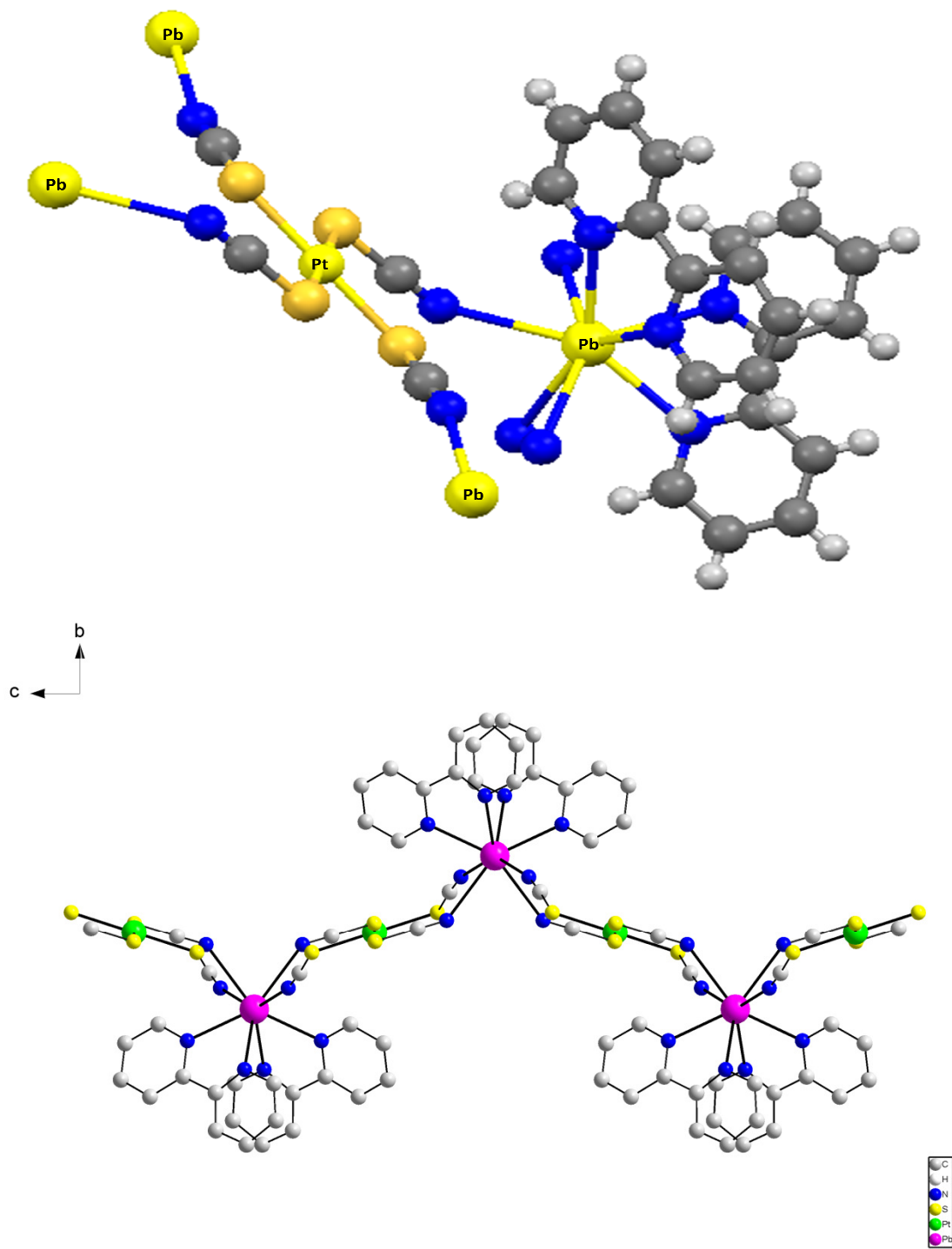


Figure 4.4 : Structure de  $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  (haut) et arrangement spatial (bas) (composé 4)

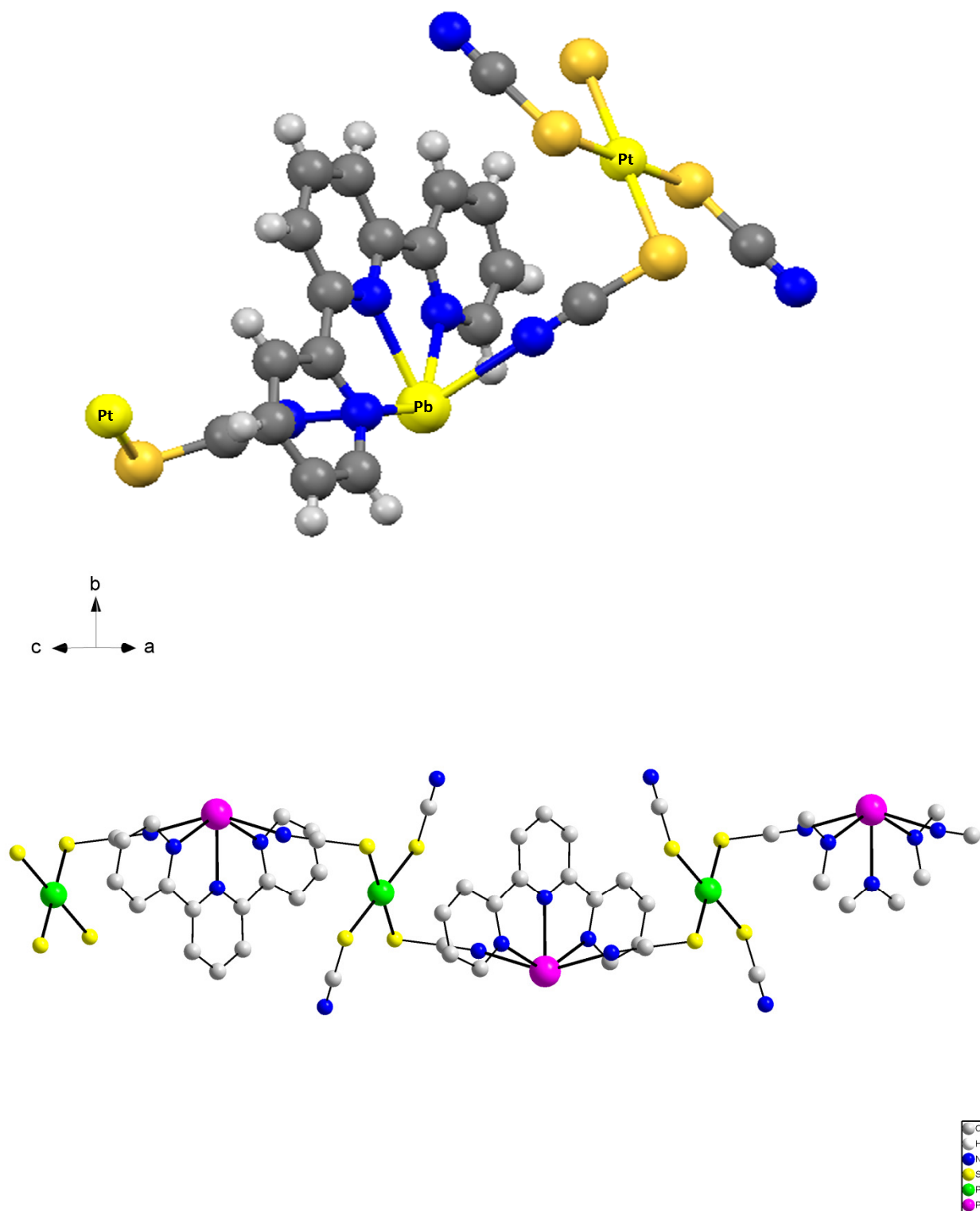


Figure 4.5 : Structure de  $Zn(tpy)Pt(SCN)_4$  (haut) et arrangement spatial (bas) (composé **5**)

Ces cinq composés adoptent des conformations différentes en ce qui concerne l'environnement du motif  $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2-}$ . Les composés **1** et **2** sont sous forme de groupe comprenant quatre métaux avec des centres métalliques soit de platine(II) et manganèse(II) ou platine(II) et zinc(II). Dans le cas du composé **1**,  $\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot \text{MeOH}$ , la distance la plus courte entre ions de platine(II) est 8.42 Å et la distance la plus courte 8.74 Å entre ions de manganèse(II). Pour le composé **2** la distance la plus courte entre les ions de zinc(II) est de 8.56 Å et la distance la plus courte est de 8.62 Å pour la distance entre les ions de platine(II).

Le composé **3** montre une structure de chaînes zigzag. L'ion platine(II) est centré sur un centre d'inversion et est relié à deux ions zinc(II) par ses ligands thiocyanate. La distance la plus courte platine(II)-platine(II) inter-chaînes de 7.29 Å et la distance la plus courte distance zinc(II)-zinc(II) est 12.63 Å.

Le composé **4** forme des feuillets dans le plan ac. On retrouve des distances plomb inter-feuillets plomb(II)-Plomb(II) de 8.60 Å et la distance la plus courte platine(II)-platine(II) de 8.46 Å (intermoléculaire).

Le composé **5** forme des chaînes. On retrouve la distance la plus courte plomb(II)-plomb(II) de 12.01 Å et la distance la plus courte platine(II)-platine(II) de 10.792 Å.



### 4.3 Analyses spectroscopiques

Tous ces composés ont été étudiés par spectroscopie de luminescence. Les transitions observées sont des transitions de type d-d<sup>47, 71, 72</sup>. La cristallographie permet d'identifier les distances intermoléculaires et intramoléculaires qui sont modifiées par la variation de la pression ou de la température. Les changements des spectres de luminescence sont catégorisés et quantifiés. Les arrangements tridimensionnels sont très différents pour les cinq composés, et on peut s'attendre à des effets spectroscopiques qui varient beaucoup.

### 4.4 Spectroscopie de luminescence à température variable

Les figures 4.6 à 4.10 représentent les variations des spectres de luminescence en fonction de la température. Dans chaque cas, on fait varier la température entre 80 K et 293 K. Tous les effets de modifications de température sont réversibles. Les cinq composés montrent un déplacement vers le bleu du maximum d'émission  $E_{\max}$  avec l'augmentation de la température. Les changements observés de  $E_{\max}$  sont de +3.2 cm<sup>-1</sup>/K, +2.0 cm<sup>-1</sup>/K, +4.5 cm<sup>-1</sup>/K, +3.4 cm<sup>-1</sup>/K et +1.5 cm<sup>-1</sup>/K pour les composés **1** à **5**.

La figure 4.6 montre cette variation du maximum d'émission  $E_{\max}$  de +3.2 cm<sup>-1</sup>/K pour le composé **1**. Un déplacement total de 675 cm<sup>-1</sup> est observé entre 80 K et 290 K. La largeur de la bande augmente avec la température. La bande est environ 45% plus large à 290 K qu'à 80 K. La bande la plus mince est de 1600 cm<sup>-1</sup> à 80 K sa largeur augmente à 2300 cm<sup>-1</sup> à 290 K.

La figure 4.7 montre la variation du maximum d'émission  $E_{\max}$  de +2.0 cm<sup>-1</sup>/K pour le composé **2**. Un déplacement total de 450 cm<sup>-1</sup> est observé entre 80 K et 290 K. La largeur de la bande augmente très peu en fonction de la température et une augmentation totale de seulement 7% est observée pour ce composé. La bande la plus mince est de 2295 cm<sup>-1</sup> mesuré à 80 K, et la bande la plus large est de 2460 cm<sup>-1</sup>, mesuré à 160 K.

La figure 4.8 montre la variation du maximum d'émission  $E_{\max}$  de +4.5 cm<sup>-1</sup>/K pour le composé **3**. Un déplacement total de 905 cm<sup>-1</sup> est observé entre 80 K et 290 K. La largeur de la bande augmente avec la température. La bande est environ 30% plus large à

290 K qu'à 80 K. La bande la plus mince est de  $1800\text{ cm}^{-1}$  mesuré à 80 K, et la bande la plus large est de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , mesuré à 160 K.

La figure 4.9 montre la variation du maximum d'émission  $E_{\text{max}}$  de  $+3.4\text{ cm}^{-1}/\text{K}$  pour le composé **4**. Un déplacement total de  $710\text{ cm}^{-1}$  est observé entre 80 K et 290 K. La largeur de la bande augmente avec la température. La bande est environ 45% plus large à 290 K qu'à 80 K. La bande la plus mince est de  $1500\text{ cm}^{-1}$  mesuré à 80 K, et la bande la plus large est de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , mesuré à 160 K.

La figure 4.10 montre la variation du maximum d'émission  $E_{\text{max}}$  de  $+1.5\text{ cm}^{-1}/\text{K}$  pour le composé **5**. Un déplacement total de  $315\text{ cm}^{-1}$  est observé entre 80 K et 290 K. Un élargissement de la bande est aussi observé pour ce composé. Un élargissement total de 65% est observé entre 80 K et 290 K. Mais, la grande majorité de cet élargissement de la bande survient entre 80 K et 120 K en passant de  $1700\text{ cm}^{-1}$  à  $2400\text{ cm}^{-1}$  suivi d'un élargissement de 15% aux températures plus élevée que 120 K qui va de  $2400\text{ cm}^{-1}$  à  $2700\text{ cm}^{-1}$  à 290 K.

Les positions des maxima d'émission pour les cinq composés sont données dans le tableau 4.3

	[Mn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> · 2MeOH	[Pb(bpy) <sub>2</sub> ] [Pt(SCN) <sub>4</sub> ]	[Pb(terpy)] Pt(SCN) <sub>4</sub>	[Zn(bpy) <sub>2</sub> ] [Pt(SCN) <sub>4</sub> ]	[Zn(bpy) <sub>2</sub> Pt(SCN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> · 2MeOH
80K	14142	13990	14107	14016	14356
120K	14230	14085	13756	14094	14464
160K	14311	14208	13727	14295	14274
200K	14398	14387	13844	14506	14307
240K	14599	14564	13936	14663	14652
290K	14817	14661	14379	14922	14804

Tableau 4.3 : Maxima d'émission en  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température

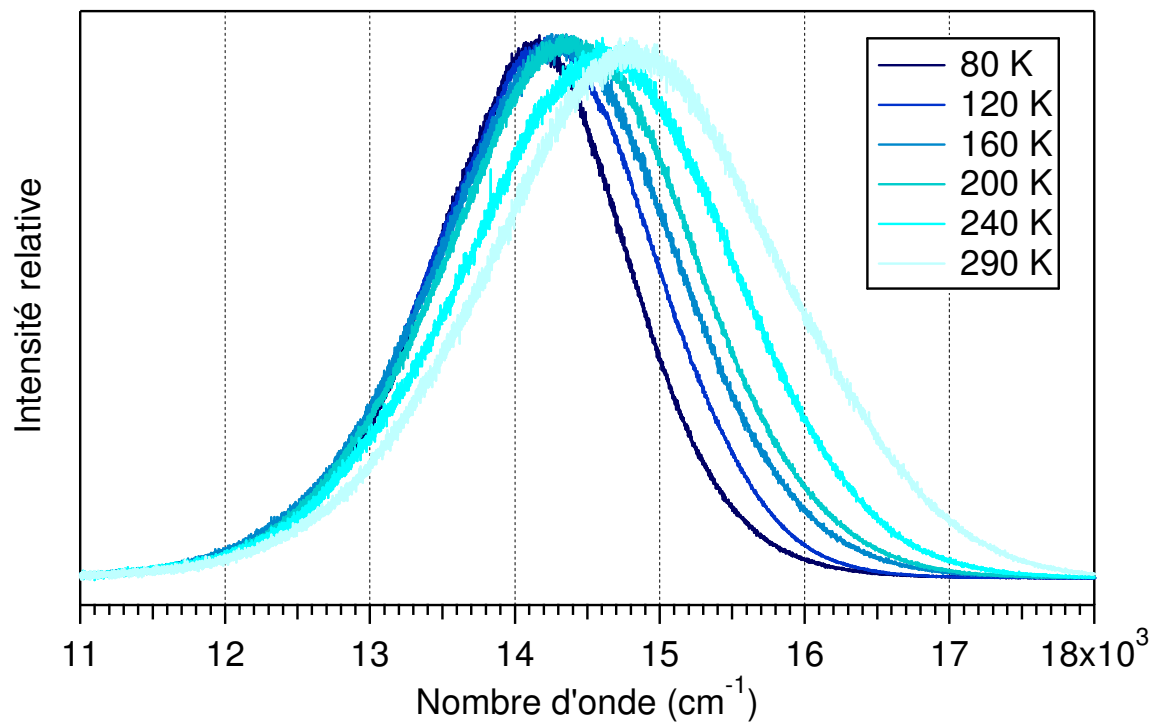


Figure 4.6 : Spectres de luminescence de  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{MeOH}$  à température variable (composé **1**).

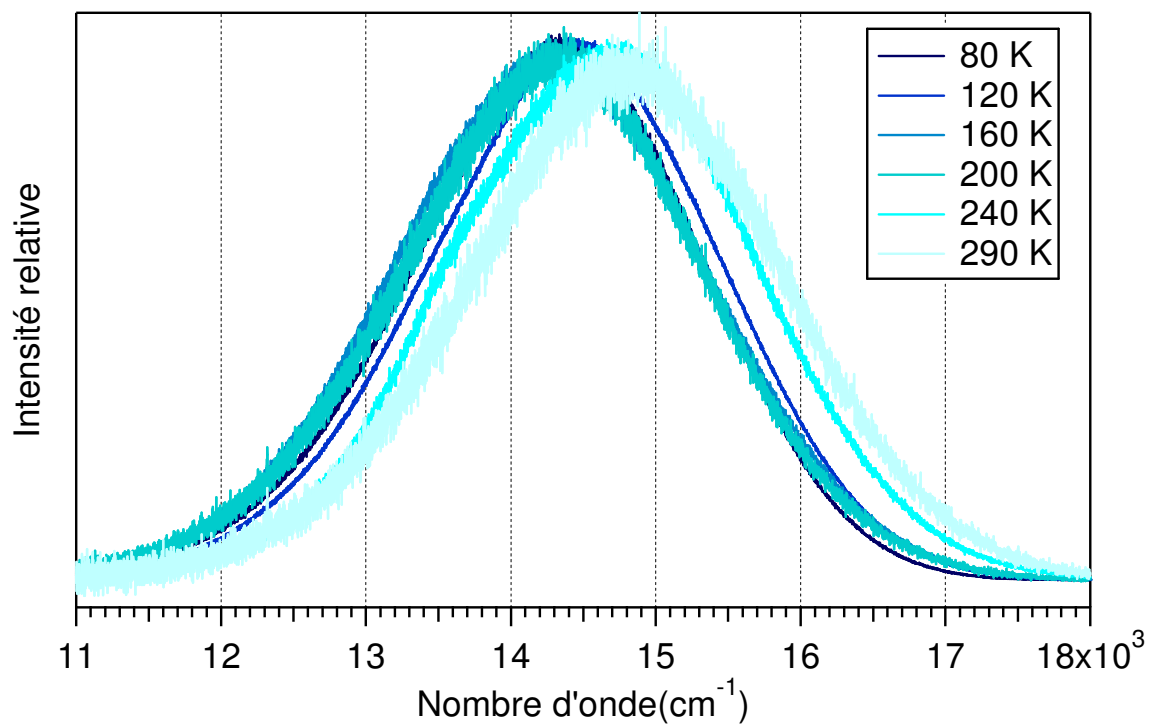


Figure 4.7 : Spectres de luminescence de  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{MeOH}$  à température variable (composé **2**).

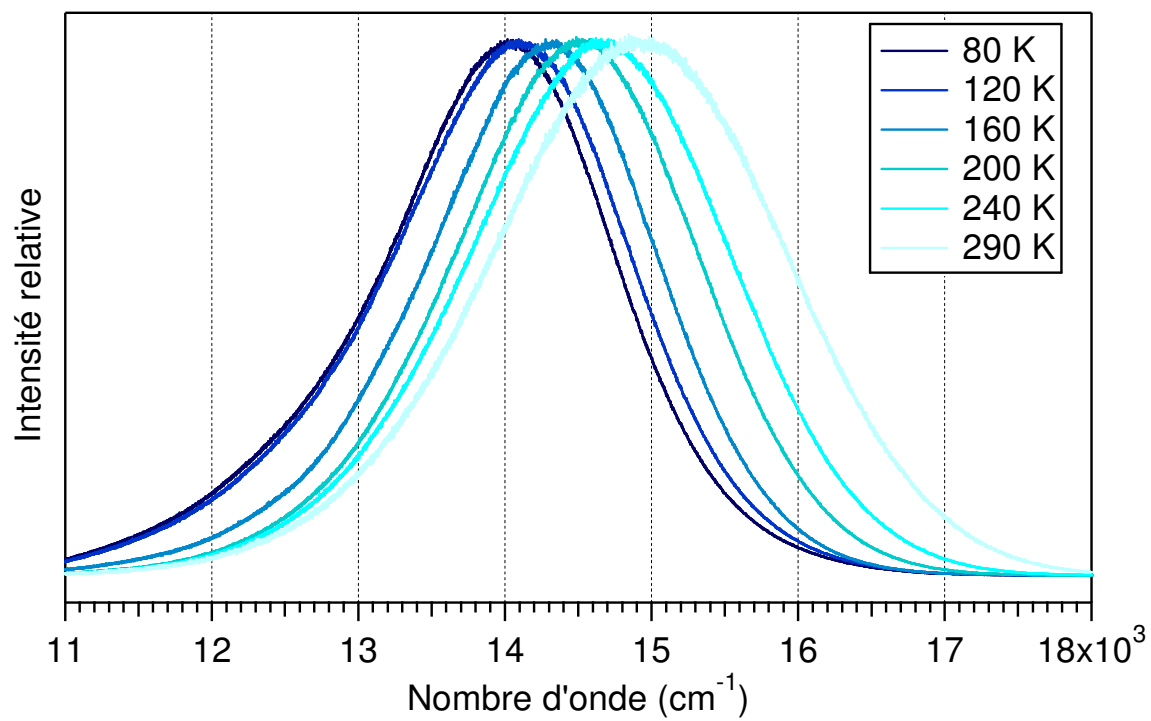


Figure 4.8 : Spectres de luminescence de Zn(bpy)<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub> à température variable (composé 3).

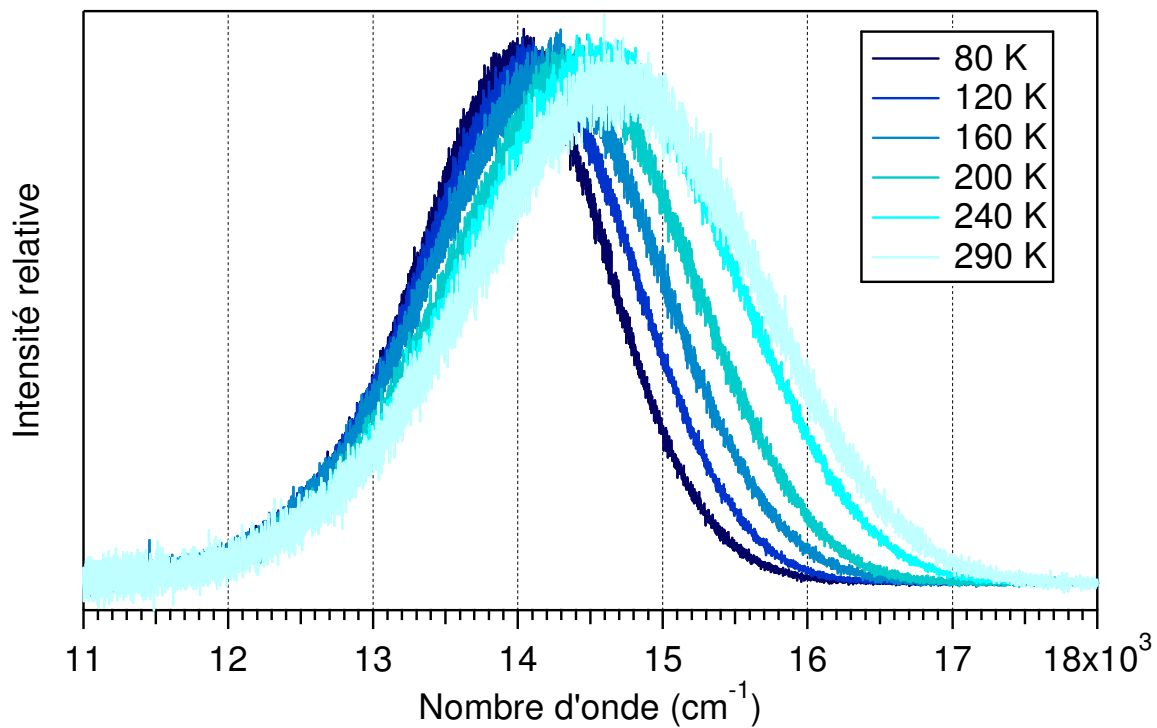


Figure 4.9 : Spectres de luminescence de  $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  à température variable.  
(composé **4**)

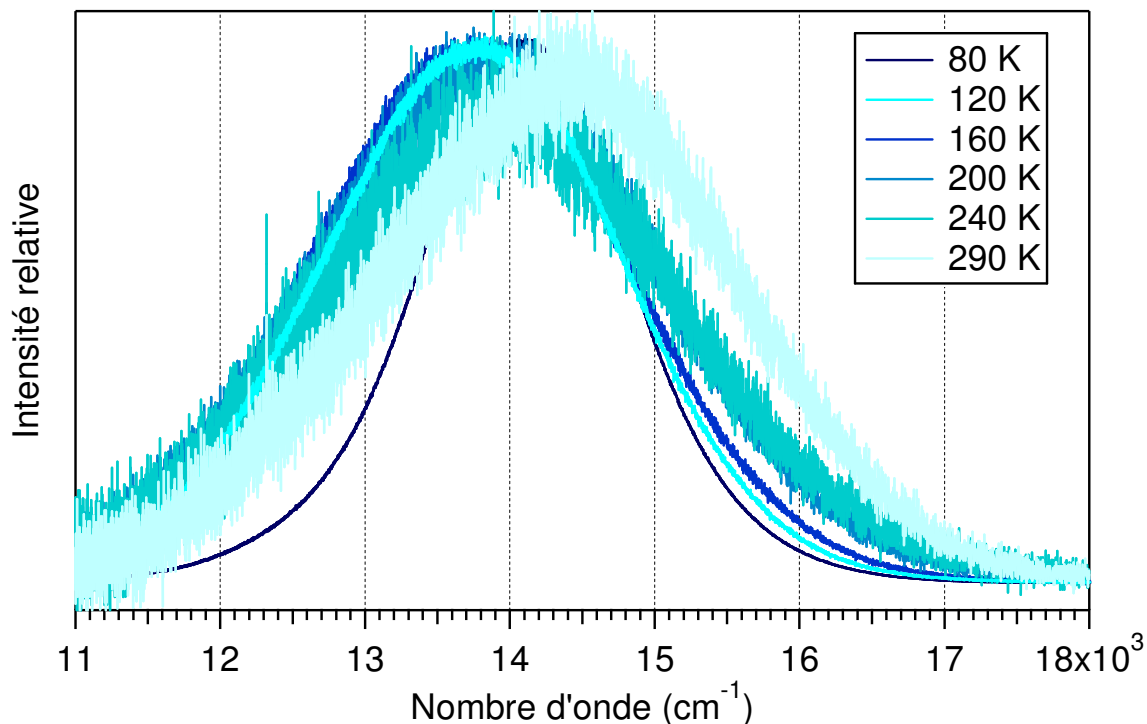


Figure 4.10 : Spectres de luminescence de  $\text{Zn}(\text{tpy})\text{Pt}(\text{SCN})_4$  à température variable (composé **5**).

#### 4.5 Spectroscopie Raman à température variable

Les figures 4.11 à 4.15 représentent les spectres Raman des cinq composés en fonction de la température entre 80 K et 290 K. Les spectres changent très peu en fonction de la température. Ces faibles changements indiquent que la température n'a pas un effet majeur sur les structures et n'induit pas de transition de phase pour les composés. Les spectres Raman pour  $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  et  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  ne possèdent pas une belle ligne de base car la luminescence est observée dans la même gamme d'énergie que les transitions Raman. Ces spectres de luminescence ont été mesurés avec une variation croissante et décroissante de la température. Ces variations permettent d'observer si les effets de températures sont réversibles.

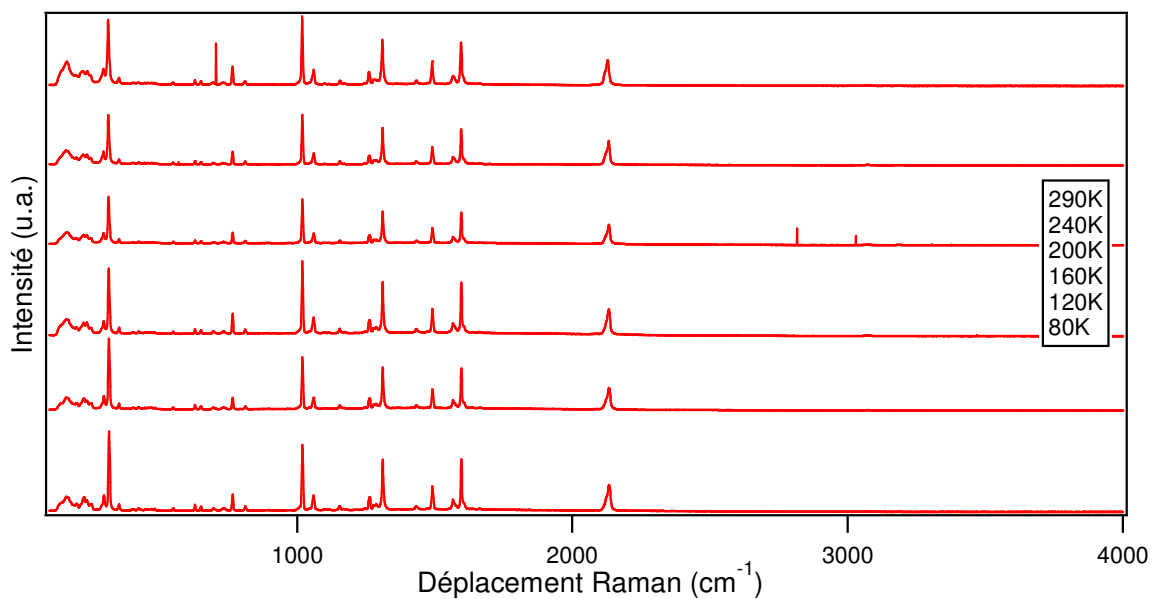


Figure 4.11 : Spectres Raman de  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{MeOH}$  **1** à température variable.

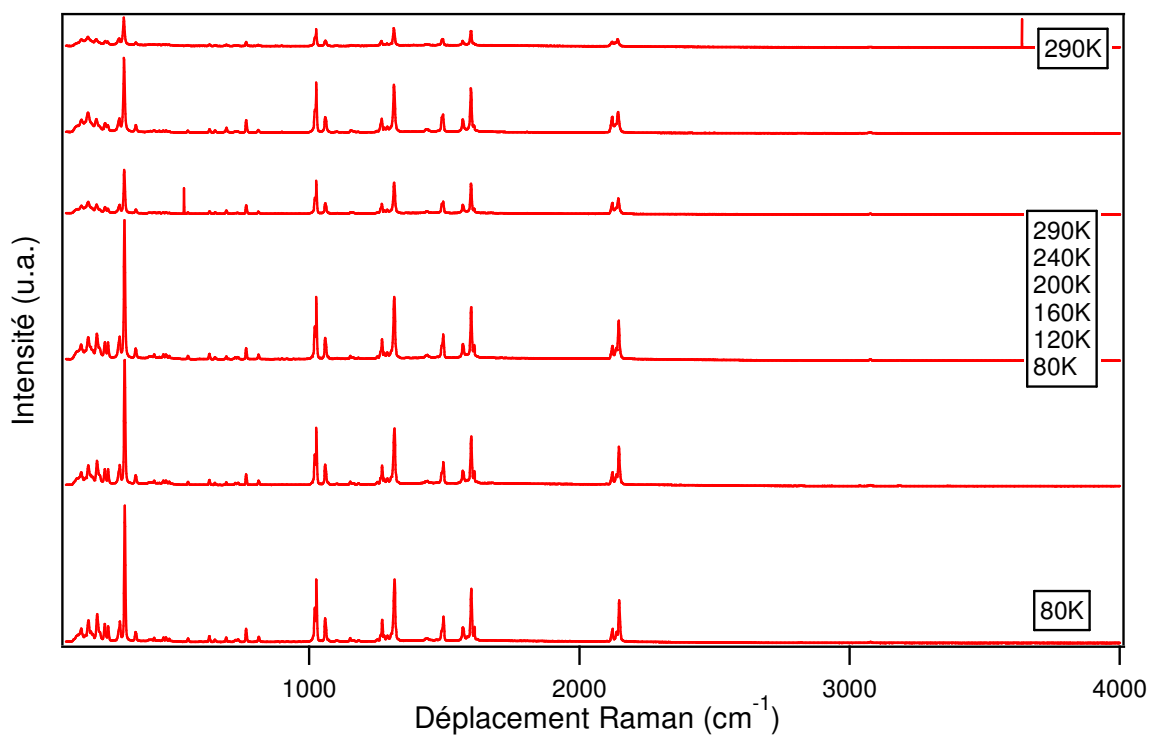


Figure 4.12 : Spectres Raman de  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{MeOH}$  **2** à température variable.



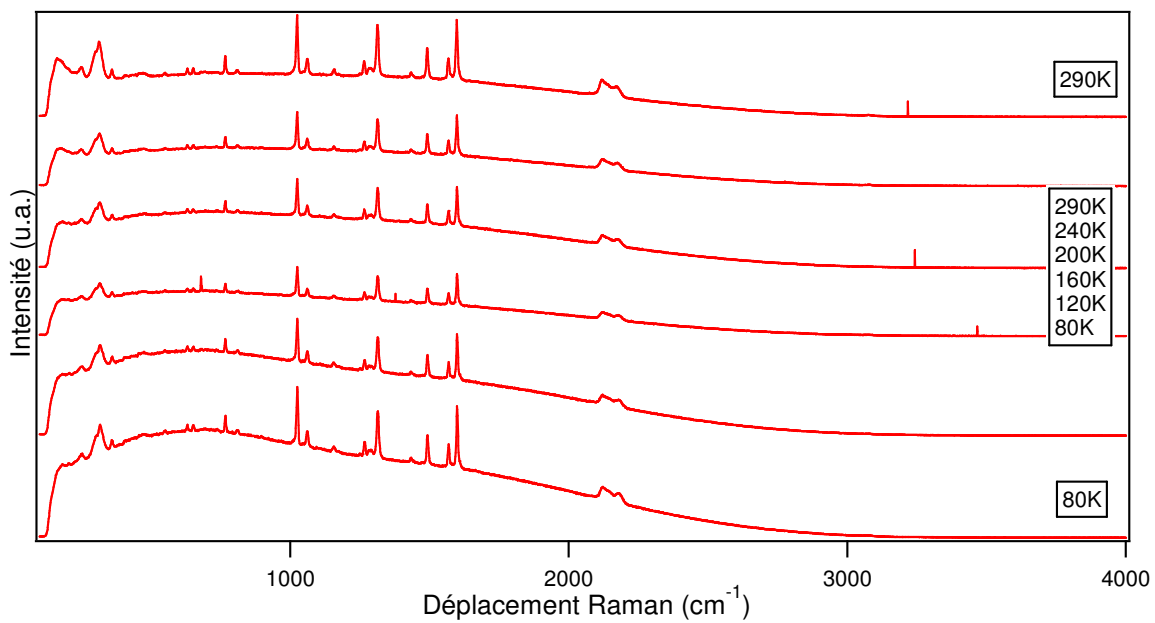


Figure 4.13 : Spectres Raman de  $\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  **3** à température variable

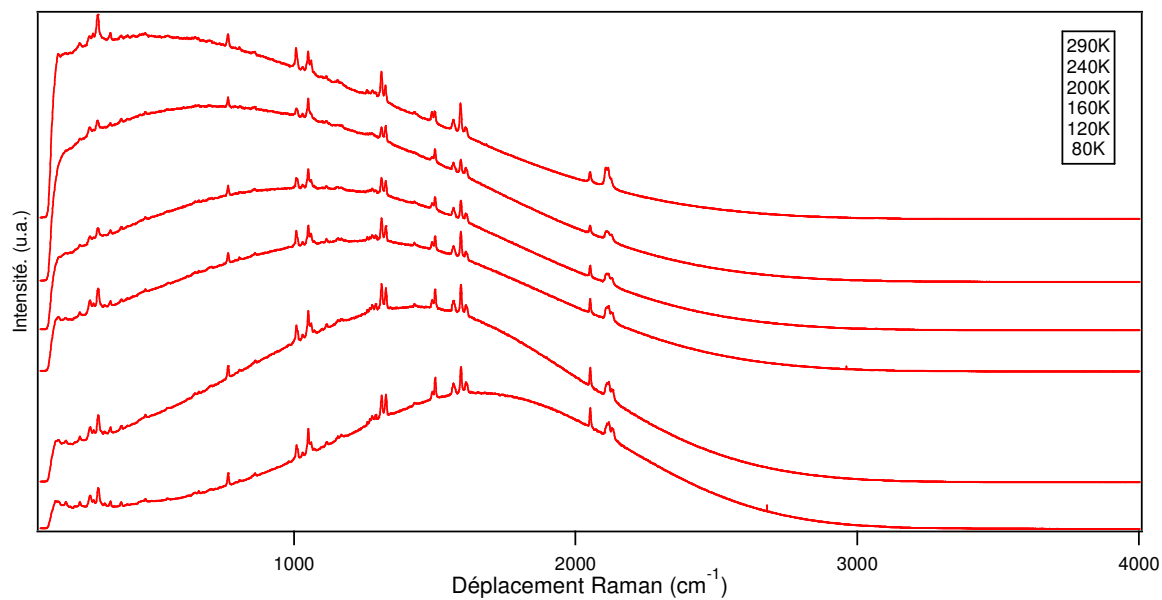


Figure 4.14 : Spectres Raman de  $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  **4** à température variable

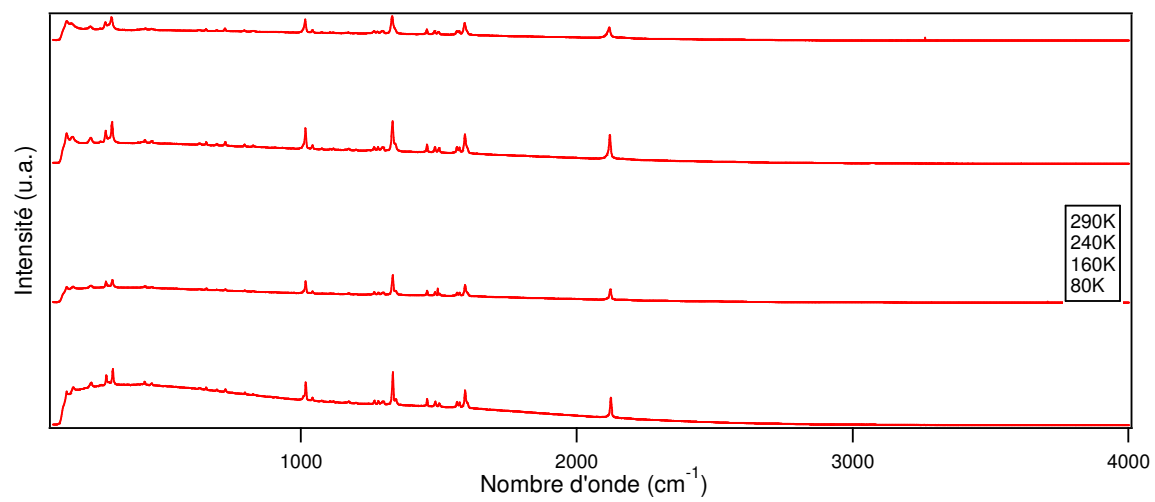


Figure 4.15 : Spectres Raman de Zn(tpy)Pt(SCN)<sub>4</sub> 5 à température variable

## 4.6 Spectroscopie de luminescence à pression variable

Des spectres de luminescence ont été mesurés pour chaque composé à plusieurs pressions tel que montré aux figures 4.16 à 4.20. La pression a un effet très important sur les structures des composés, menant à des variations des spectres de luminescence. Tous les changements de luminescence observés sont réversibles. Les mesures de luminescence à température variable montrent tous un déplacement vers le bleu tandis que les mesures à pression variable ont des comportements différents pour différents composés et domaines de pression.

La figure 4.16 démontre la variation du spectre d'émission pour le composé **1** en fonction de la pression. Un déplacement vers le rouge est observé entre la pression ambiante et 20 kbar. Ce déplacement est de  $-104 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . À partir de 20 kbar, le composé subit un déplacement vers le bleu et la largeur de la bande diminue. En effet, la largeur de la bande de luminescence pour  $E_{\text{max}}$  à basse énergie ( $13000 \text{ cm}^{-1}$ ) est moins grande que la largeur des spectres qui ont  $E_{\text{max}}$  à haute énergie ( $14750 \text{ cm}^{-1}$ ).

La figure 4.17 montre la variation du spectre d'émission en fonction de la pression pour le composé **2**. La structure du composé **2** étant du même type que celle du composé **1**, on s'attend à ce que les résultats spectroscopiques soient similaires. Les mêmes tendances sont observées mais avec variations pour la valeur des pentes par rapport au composé **1**. Un déplacement vers le rouge de  $-90 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  est observé jusqu'à 12 kbar. Aux pressions plus élevées, un déplacement vers le bleu suit ce déplacement vers le rouge. La largeur de la bande de luminescence diminue entre 4 kbar et 16 kbar et augmente à partir de 20 kbar.

La figure 4.18 montre la variation des spectres d'émission en fonction de la pression pour le composé **3**. Ce composé montre un déplacement très similaire à ceux des composés **1** et **2**. Un déplacement vers le rouge de  $-72 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  est observé jusqu'à 10 kbar, ensuite un déplacement vers le bleu apparaît.

La figure 4.19 montre la variation des spectres d'émission en fonction de la pression pour le composé **4**. Ce composé montre un déplacement vers le rouge de  $-92 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . La largeur de la bande augmente entre 4 kbar et 16 kbar. Aux pressions plus élevées que 16 kbar la largeur de la bande diminue.

La figure 4.20 montre la variation des spectres d'émission en fonction de la pression pour le composé **5**. Ce composé a un déplacement de son maximum de luminescence en fonction de la pression uniquement vers le bleu d'une valeur de  $+23 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . La largeur de la bande de luminescence augmente entre 1 kbar et 9 kbar et diminue ensuite jusqu'à 26 kbar.

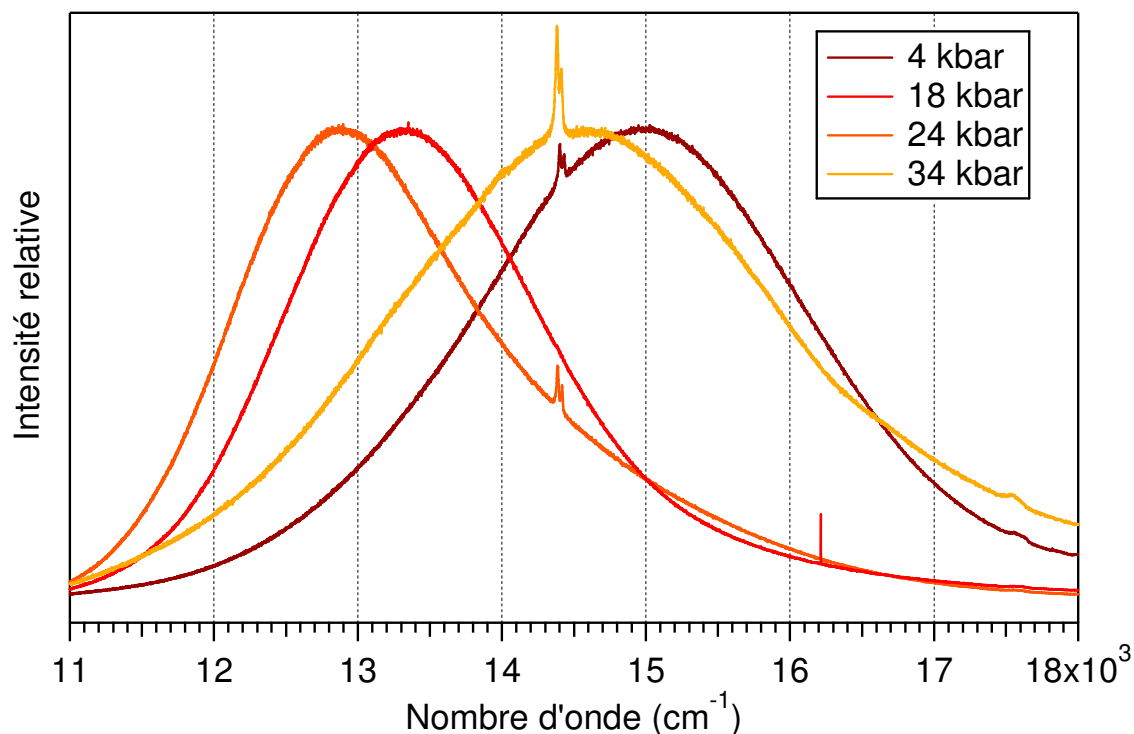


Figure 4.16 : Spectres de luminescence de  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2][\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{MeOH}$  à pression variable (composé **1**)

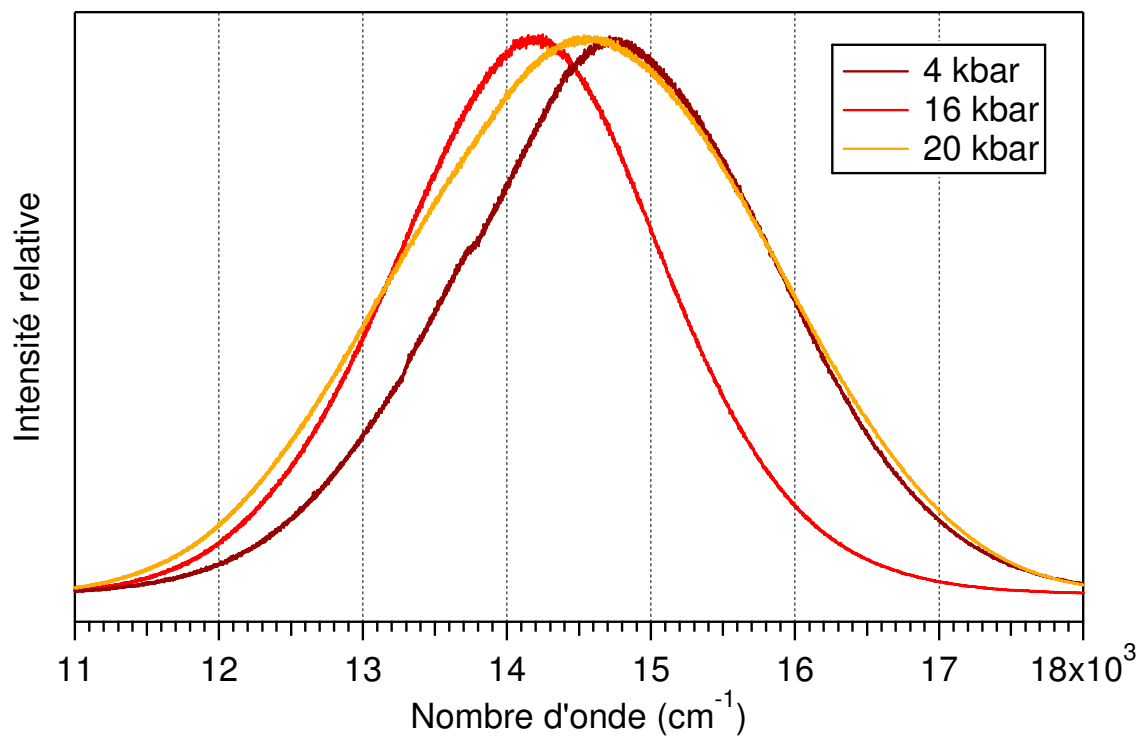


Figure 4.17 : Spectre de luminescence de  $[\text{Zn}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{MeOH}$  à pression variable (composé **2**)

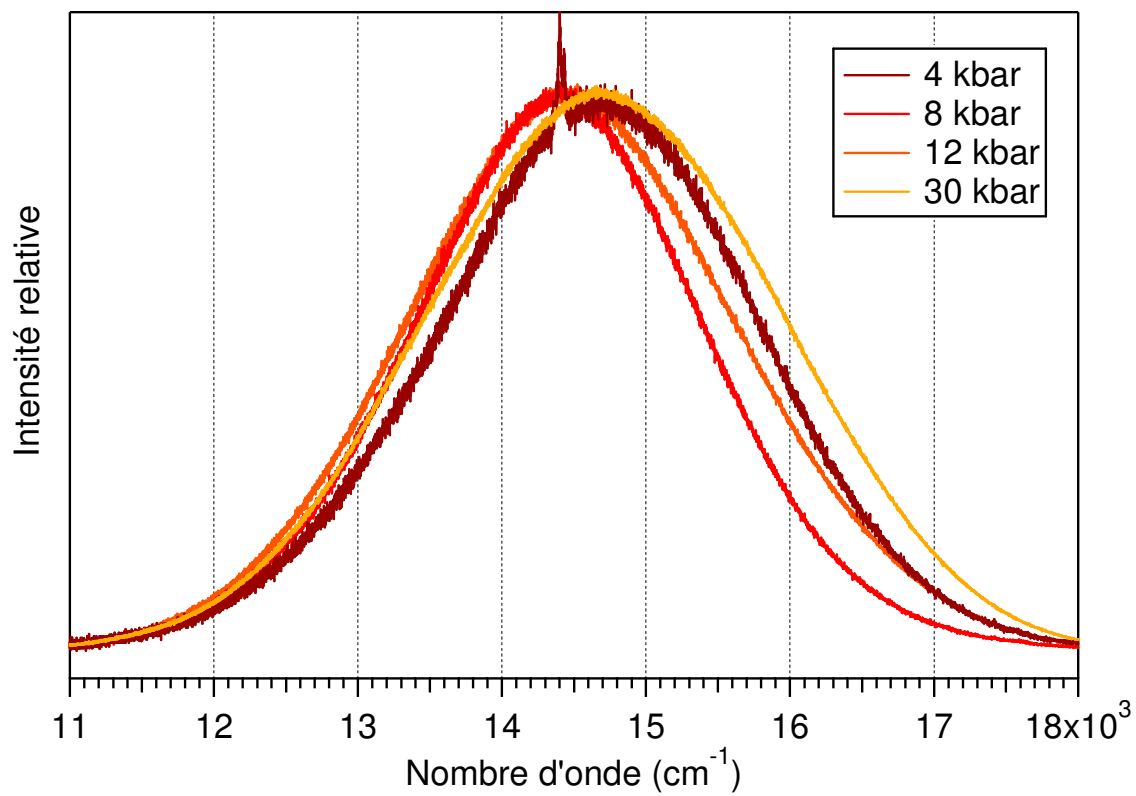


Figure 4.18 : Spectre de luminescence de Zn(bpy)<sub>2</sub>Pt(SCN)<sub>4</sub> à pression variable  
(composé **3**)

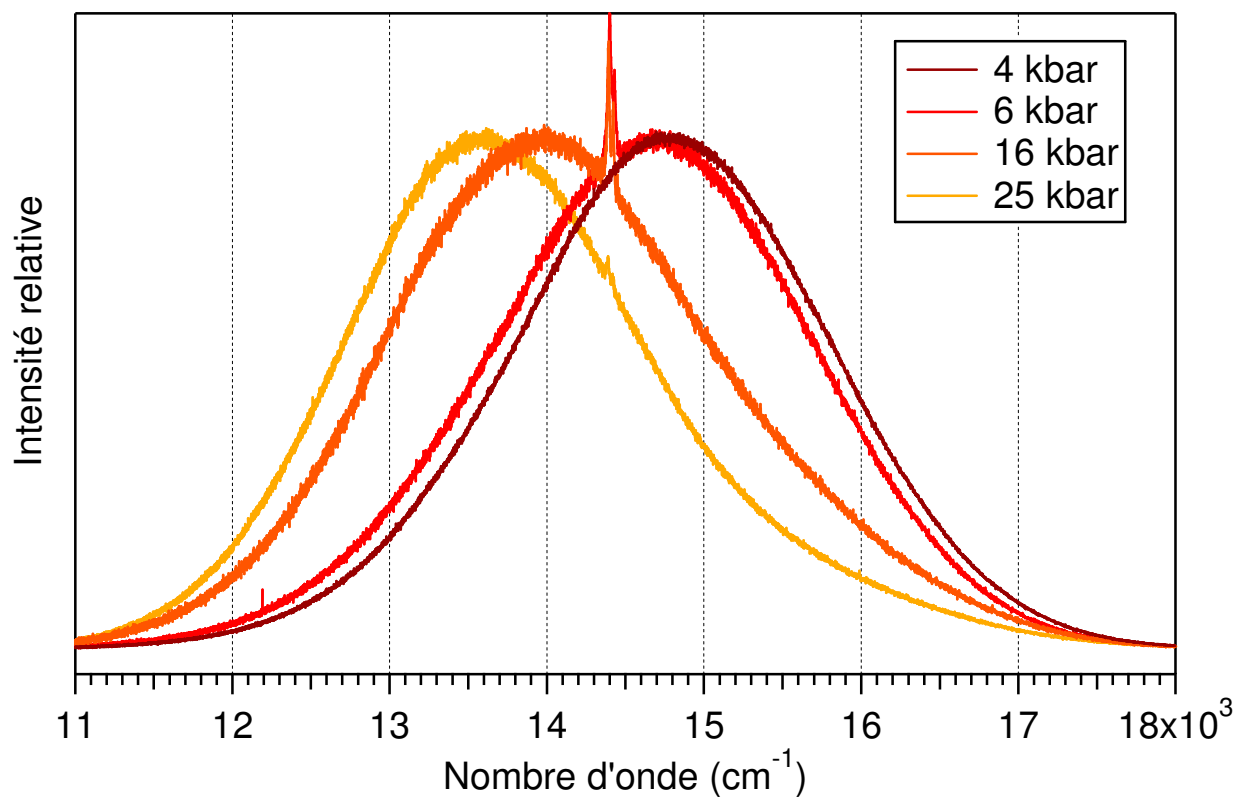


Figure 4.19 : Spectre de luminescence de  $\text{Pb}(\text{bpy})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  à pression variable  
(composé **4**)

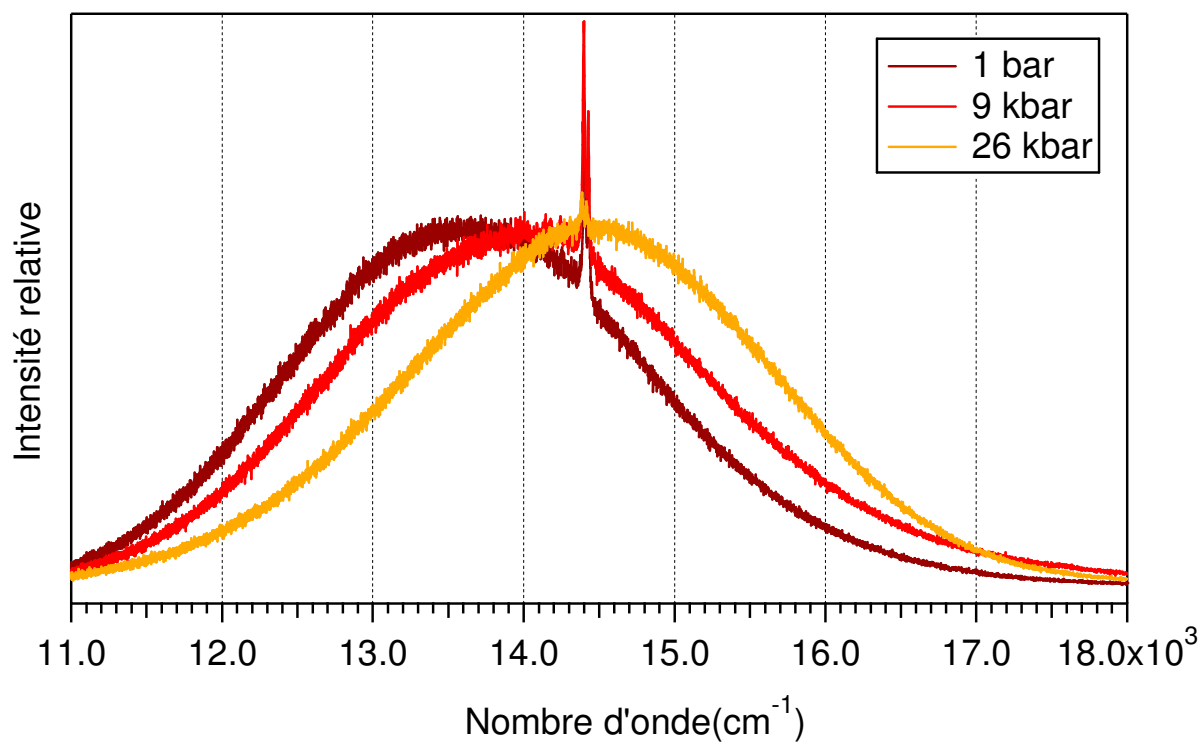


Figure 4.20 : Spectre de luminescence de Zn(tpy)Pt(SCN)<sub>4</sub> à pression variable (composé 5)



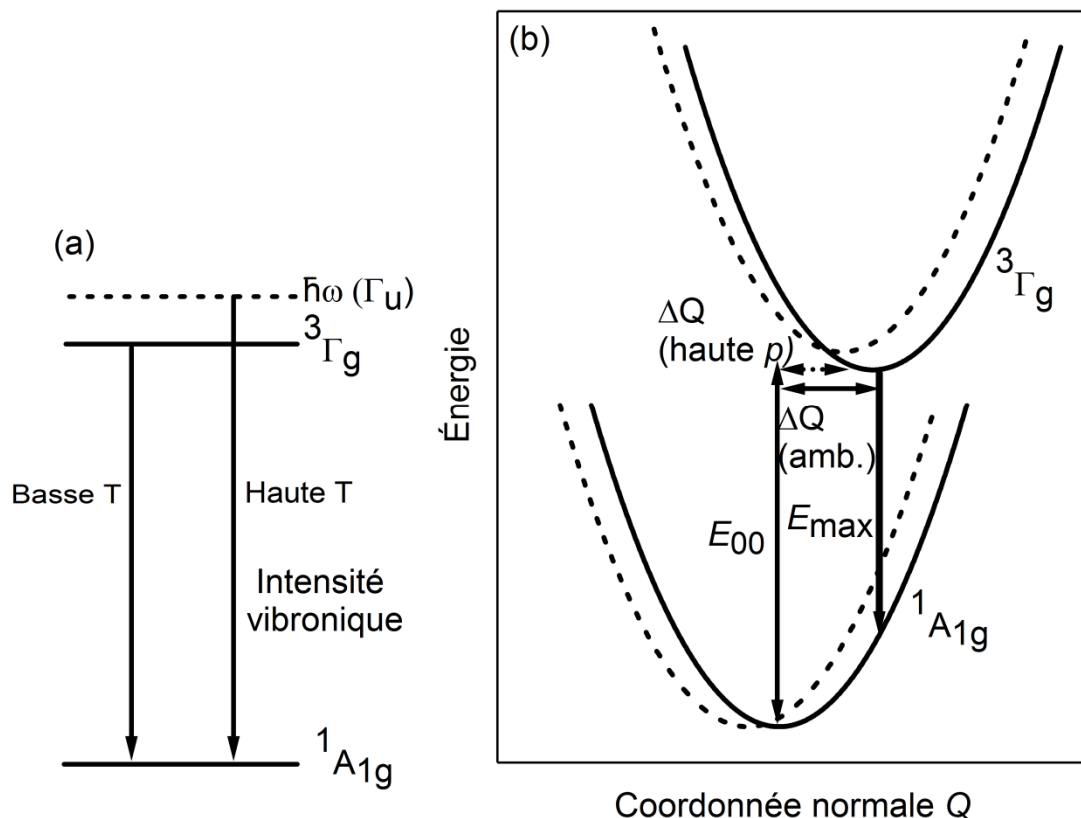


Figure 4.22 : a) Effets vibronique avec la température. b) Puits d'énergie potentiel harmoniques à une dimension de l'état fondamental et de l'état excité à pression ambiante (ligne pleine) et à haute pression (ligne pointillé)

## 4.7 Discussion

Les spectres de luminescences de ces composés sont comparables à ceux du  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  dans  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  et  $[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  qui montrent des transitions de type d-d<sup>47,71,72</sup>. Ces composés démontrent toutefois des nouvelles variations caractéristiques qui sont l'objet de cette discussion.

La figure 4.22 illustre schématiquement les effets de la température et de la pression sur les spectres de luminescence. Dans la partie a) de la figure 4.22, on voit la transition  $3\Gamma_g \rightarrow 1A_{1g}$  qui est doublement interdite (par les règles de sélections du spin et de la parité). Cette transition devient plus permise avec une augmentation de la température qui permet un changement de parité de l'état excité. La transition gagne de l'intensité de sa bande de

luminescence du côté des hautes énergies. Dans la partie b) de la figure 4.22, on observe la transition  ${}^3\Gamma_g \rightarrow {}^1A_{1g}$  avec un modèle d'énergie de puits d'énergie potentielle harmoniques unidimensionnels. Ce modèle explique que la différence entre les structures de l'état fondamental et de l'état excité est la cause de la largeur des bandes de luminescence. La pression affecte  $\Delta Q$  qui devient plus petit à haute pression et les bandes du spectre devraient devenir plus minces. Cette différence  $\Delta Q$  est présente sous forme d'un rétrécissement des bandes dans les spectres de luminescence. La plus grande différence structurale rapportée pour  $[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  est le long de la coordonnée normale des vibrations d'étirement de symétrie totale Pt-S. La différence  $\Delta Q$  devrait être plus grande à pression ambiante qu'à haute pression à cause des étirements Pt-S dans un état triplet qui implique une population d'une orbitale  $\sigma^*$  ( $d_{x^2-y^2}$ ).

Le gain d'intensité vibronique à haute température peut être mesuré quantitativement<sup>73, 74</sup>. Ce gain augmente la largeur à mi-hauteur de la bande de luminescence<sup>75</sup>. On peut calculer l'intensité vibronique à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{f(T)}{L_{80K}} = \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (\text{équation 4.1})$$

Les paramètres de l'équation 4.1 sont :  $k = 0.69509 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , la constante de Boltzmann,  $\hbar\omega$  la fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  et  $L_{80K}$  est la largeur de la bande à mi-hauteur à 80 K.

Les composés **1** et **4** montrent une variation de leur largeur de bande de luminescence. La fréquence nécessaire qui est calculée pour faire augmenter de 45 % la bande de luminescence est  $330 \text{ cm}^{-1}$ . L'augmentation de la largeur de leurs bandes avec la température peut être expliquée avec les effets vibroniques, illustré à la figure 4.22. Pour  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ , une valeur de  $293 \text{ cm}^{-1}$  est mesurée<sup>76</sup> pour la vibration antisymétrique Pt-S.

Les composés **1** et **4** montrent des spectres de luminescence similaire à toutes les températures pour les basses énergies mais ils possèdent une grande variation de la largeur de la bande de luminescence à haute énergie. Des agrandissements de la largeur de la bande de luminescence allant jusqu'à 45% entre 80 K et 290 K sont observés. Le composé **2** montre aussi un élargissement de la bande de luminescence équivalent à un effet vibronique et possède un déplacement du maximum de luminescence de  $450 \text{ cm}^{-1}$ , un déplacement

beaucoup plus petit que pour les composés **1** et **4**. Le composé **3** subit un déplacement du maximum de luminescence de  $900 \text{ cm}^{-1}$  entre 80 K et 290 K avec une largeur de la bande qui augmente de 30 % entre 80 K et 290 K. Le composé **5** ne montre qu'un petit déplacement du maximum de luminescence en fonction de la température et un élargissement de la bande de 15 % entre 120 K et 290 K.

Tous ces composés montrent des maxima de luminescence qui se déplacent vers le bleu avec l'augmentation de la température, mais les pentes sont différentes pour chaque composé. Les composés **2** et **5** ont des comportements similaires à  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4](\text{n-Bu}_4\text{N})_2$ <sup>47</sup>. Les composés **1** et **4** ont des déplacements qui sont plus de deux fois plus grand que pour  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4](\text{n-Bu}_4\text{N})_2$ . Le déplacement du composé **3** est trois fois plus grand que celui de  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4](\text{n-Bu}_4\text{N})_2$ , ce qui indique qu'il y a des petits changements structuraux durant la variation de température.

Plusieurs complexes plan-carrés de platine(II) et palladium(II) montrent des effets très intéressants de pression sur leurs spectres de luminescences. Les luminescences de  $[\text{Pt}(\text{EDTC})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PDTC})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{EDTC})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PDTC})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4](\text{n-Bu}_4\text{N})_2$  et  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4](\text{n-Bu}_4\text{N})_2$  ( avec EDTC = diethylthiocarbamate et PDTC= pyrrolidine-N-dithiocarbamate) montrent des déplacements des maxima de luminescence  $E_{\text{max}}$  de  $+9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  à  $+29 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ <sup>47</sup>. Le complexe à trois centres métalliques  $\text{Pt}(\text{SCN})_2[(\mu\text{-SCN})\text{Mn}(\text{NCS})(\text{bipy})_2]_2$  montre un grand déplacement vers le rouge<sup>77</sup> de  $E_{\text{max}}$  avec l'augmentation de la pression. Ce déplacement est causé par le rapprochement des complexes  $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2-}$  et des groupes C-H des molécules voisines. La luminescence du composé  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$  a été étudiée à pression variable entre 1 bar et 57 kbar<sup>78</sup>. Un déplacement vers le bleu est observé avec l'augmentation de la pression. Les composés à base de  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  montrent un déplacement de  $E_{\text{max}}$  vers le rouge avec l'augmentation de la pression. Pour ces composés, l'effet est causé par le rapprochement des ions de platine(II). Les variations des spectres luminescence et des structures permettent de comprendre les interactions responsables pour ces changements. Certains des composés

montrent des augmentations de leurs intensités de luminescence. Des complexes de platine(II) ont déjà démontré ce type d'augmentation de l'intensité<sup>75,79</sup>.

Les composés **1** et **2** ont des structures semblables. Ces composés montrent un déplacement à partir de la pression ambiante jusqu'à 20 kbar pour **1** et jusqu'à 12 kbar pour **2**. Ce déplacement indique que le composé est très sensible aux effets de la pression. La distance la plus courte entre ions de platine(II) est 6.02 Å et 5.94 Å pour les composés **1** et **2** respectivement. Cette distance diminue avec la pression. À haute pression, on s'attend à ce que les distances Pt-H et Pt-C entre  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  et les ligands bpy (bipyridine) voisins diminuent. Ces distances intermoléculaires sont Pt-H = 3.11 Å à 3.35 Å et Pt-C = 3.65 Å à 3.85 Å pour le composé **1**. Pour le composé **2**, les distances Pt-H = 3.07 Å à 3.39 Å et Pt-C = 3.64 Å à 3.81 Å. La pression diminue ces distances ainsi que la densité électronique que l'on retrouve sur les ligands bipyridine. Les interactions C-H avec les ions platine(II) mènent à une conformation d'un plan-carré déformé pour le complexe du platine(II). Une fois arrivé à une certaine pression (20 kbar pour composé **1** et 12 kbar pour composé **2**), l'encombrement stérique bloque ce rapprochement. Seules les distances intramoléculaires continuent à diminuer légèrement ce qui mène à des déplacements vers le bleu causés par la déstabilisation du niveau LUMO avec la diminution des distances Pt-S.

Pour le composé **3** qui forme des chaînes en 'zigzag', on retrouve des distances intramoléculaires Pt-Pt à 7.29 Å et des distances intermoléculaires Pt-Pt de 9.83 Å. Ce complexe montre un déplacement vers le rouge du maximum d'émission avec la pression. La largeur de la bande de luminescence diminue jusqu'à 8 kbar et augmente ensuite jusqu'à 30 kbar. Les distances intermoléculaire entre le platine(II) et les ligands bipyridine voisins, sont Pt-H = 3.18 Å à 4.19 Å, et semblent affecter les énergies des états électroniques. La structure en zigzag ne confère pas une très grande flexibilité au composé. Les ligands thiocyanate sont en *cis*, ce qui limite la possibilité de mouvement à travers la chaîne. Une fois une pression de 10 kbar appliquée sur le composé, on atteint un point où l'encombrement stérique ne permet plus de rapprochement intermoléculaire et l'augmentation de la pression diminue les distances intramoléculaires (Pt-S), ce qui mène un déplacement vers le bleu.

Pour le composé **4**, on retrouve une structure en forme de feuillets avec distances Pt-Pt de 10.25 Å. Des distances relativement courtes Pt-H de 2.92 Å et Pt-C de 3.66 Å permettent d'avoir une coordination pseudo octaédrique à haute pression. La déstabilisation du niveau LUMO mène à un déplacement vers le bleu de la bande de luminescence.

Pour le composé **5**, on retrouve un comportement qui est similaire à celui du  $K_2[Pt(SCN)_4]$ , soit un déplacement du maximum d'émission vers le bleu. Encore une fois, la diminution de la distance entre les ligands et le centre métallique déstabilise les orbitales  $\sigma^*$ , ce qui augmente la différence d'énergie HOMO-LUMO et crée un déplacement vers le bleu. Ce composé adopte un motif de chaîne qui ne possède pas de flexibilité, cause de la rigidité des ligands SCN<sup>-</sup>. Il est presque impossible d'avoir un rapprochement entre les ions Pt(II) et les ligands terpyridine. Il y a aussi une possibilité de coordination pseudo octaédrique du centre platine avec des H ou des C intramoléculaire qui ont des distances Pt-H entre 3.79 Å et 4.16 Å et Pt-C entre 3.75 Å et 4.12 Å.

À travers ce chapitre, on a étudié plusieurs composés qui possèdent des formules moléculaires très similaires mais des structures très différentes. À l'aide des structures on peut comprendre et interpréter les effets que les variations de pression ou de température ont sur les structures ainsi que sur les énergies des états électroniques. Les luminescences des composés **1**, **2** et **3** montrent un déplacement vers le rouge suivi d'un déplacement vers le bleu avec la pression, sont uniques et aucun exemple similaire n'a été trouvé en littérature. On obtient ces résultats intéressants grâce à la compétition entre le rapprochement des ligands intermoléculaire au centre métallique et la diminution des distances Pt-SCN intramoléculaire.

## 5 Spectroscopie des complexes du platine(II) et du palladium(II) comportant des ligands de type 1,4,7 trithiacyclononane (9S3) et 1,4,7 triazacyclononane (9N3)

### 5.1 Introduction

Les composés du platine(II) et du palladium(II) qui ont des ligands de type 9S3 montrent des effets spectroscopiques très intéressants<sup>80-87</sup>. Le ligand 9S3 possède une géométrie qui permet d'avoir des interactions métal-ligand qui ne sont pas toujours présentes avec d'autres ligands de complexes plan-carrés. Le ligand 9S3 est un ligand bidentate qui est coordonné par deux atomes de soufre. Le troisième atome de soufre du cycle est en position axiale perpendiculaire au plan de coordination du centre métallique. D'habitude, cette direction est identifiée comme axe z. La structure d'un tel complexe est illustrée à la figure 5.1. Les distances entre le centre métallique et les atomes de soufre du ligand dépendent du métal et du système qui est formé<sup>88-96</sup>. Comme le plan-carré possède beaucoup de densité électronique perpendiculaire au plan (le long de l'axe z), une interaction entre S et la densité électronique du métal est possible. Cette interaction est amplifiée par une pression sur le composé. Le soufre axial se rapproche du centre métallique<sup>97</sup> et son interaction avec le métal augmente<sup>98</sup>. À plus haute pression, on peut considérer l'interaction entre le soufre et le platine(II) comme une liaison ou pseudo-liaison. Cette liaison a des effets importants sur la structure électronique des composés étudiés. Plusieurs composés contenant le ligand 9S3, parfois abrégé 9S3 dans la littérature ont déjà été étudiés ( $[(9S3)PtCl_2]$ ,  $[(9S3)PdCl_2]$ ,  $[(9S3)Pt(en)](PF_6)_2$  et  $[(9S3)Pt(en)](PF_6)_2$ ). Le choix du centre métallique a un effet sur la structure du composé ainsi que sur le comportement en fonction de la pression. Dans ce chapitre, on a étudié plusieurs nouveaux composés du platine(II) et du palladium(II) avec des ligands 9S3 et des ligands homologues de type 9N3 qui pourraient montrer des effets similaires à ceux observés pour les

complexes avec le ligand 9S3. Le tableau 5.1 donne la liste des composés qui ont été étudiés ainsi que les variations qui ont été mesurées pour chaque complexe.

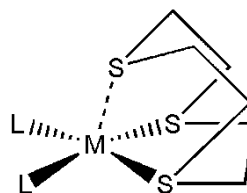


Figure 5.1 : Composé plan-carré contenant un ligand de type 9S3

La structure du composé  $[\text{PdCl}_2\text{9S3}]$  (figure 5.2) a été étudiée à plusieurs pressions différentes jusqu'à 80 kbar<sup>98</sup>. Ce complexe orange possède une structure sous forme mononucléaire dans des conditions ambiantes. Une augmentation de la pression diminue plusieurs distances. La distance palladium(II)-soufre axial passe de 3.16 Å à 3.00 Å et celle entre le centre métallique et un atome de soufre d'une molécule voisine passe de 3.26 Å à 3.20 Å lorsque la pression passe de 1 bar à 42.5 kbar. À une pression plus grande que 44 kbar, une transition de phase survient et le composé adopte une forme de chaîne en zigzag polymérique. Le composé se retrouve dans une coordination pseudo-octaédrique et change de couleur pour devenir noir. Il est possible d'augmenter d'avantage la pression sur ce composé. La structure à 76.8 kbar indique des distances de 2.77 Å entre le palladium(II) et le soufre axial et 3.00 Å entre le palladium(II) et le soufre équatorial d'une molécule voisine. La coordination reste encore une fois une coordination pseudo octaédrique. Il est intéressant de remarquer que les distances entre le palladium(II)<sup>98</sup> et les soufres équatoriaux (intramoléculaire) diminuent avec l'augmentation de la pression mais de manière beaucoup moins importante que la distance palladium(II)-soufre axial<sup>98</sup>.

L'exemple du  $[\text{PdCl}_2\text{9S3}]$  est intéressant car il montre la possibilité d'appliquer ce type de complexe pour sonder les grandes variations de pression<sup>97</sup>.

Dans ce chapitre sont présentés les spectres de luminescences et variations des niveaux d'énergie de ce type de molécule en fonction de la pression et de la température.

Plusieurs spectres de luminescence en fonction de la pression et de la température ont été mesurés pour comprendre l'influence des variations exercées.

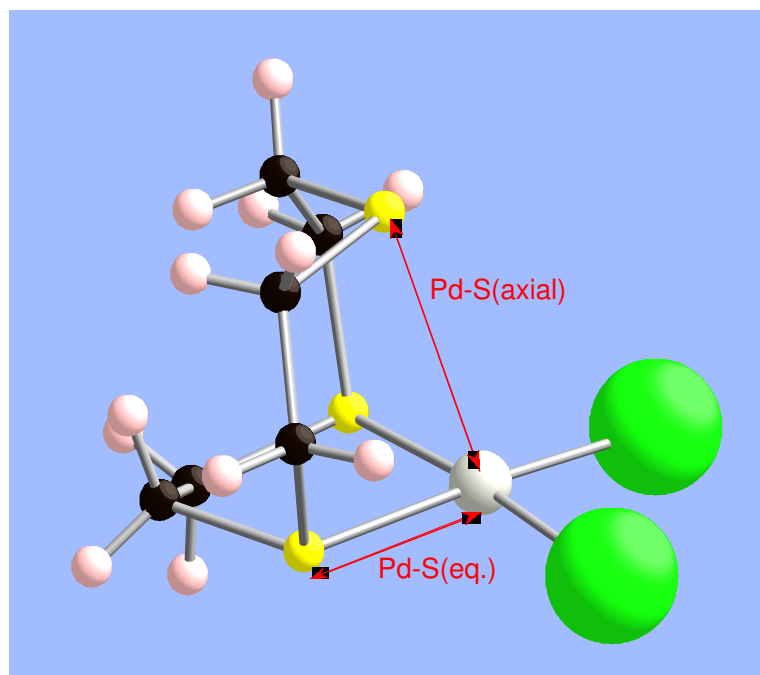


Figure 5.2 : Structure de  $[PdCl_2S_3]$

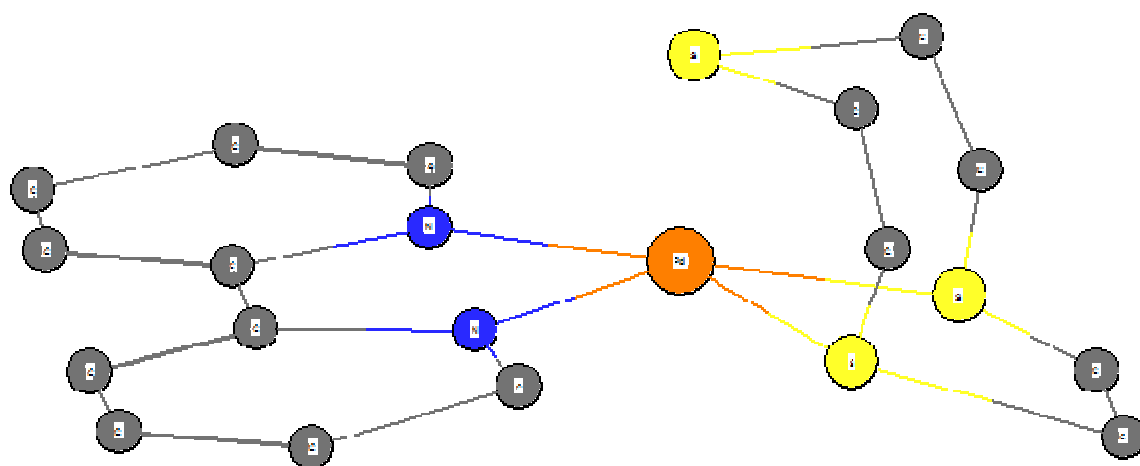
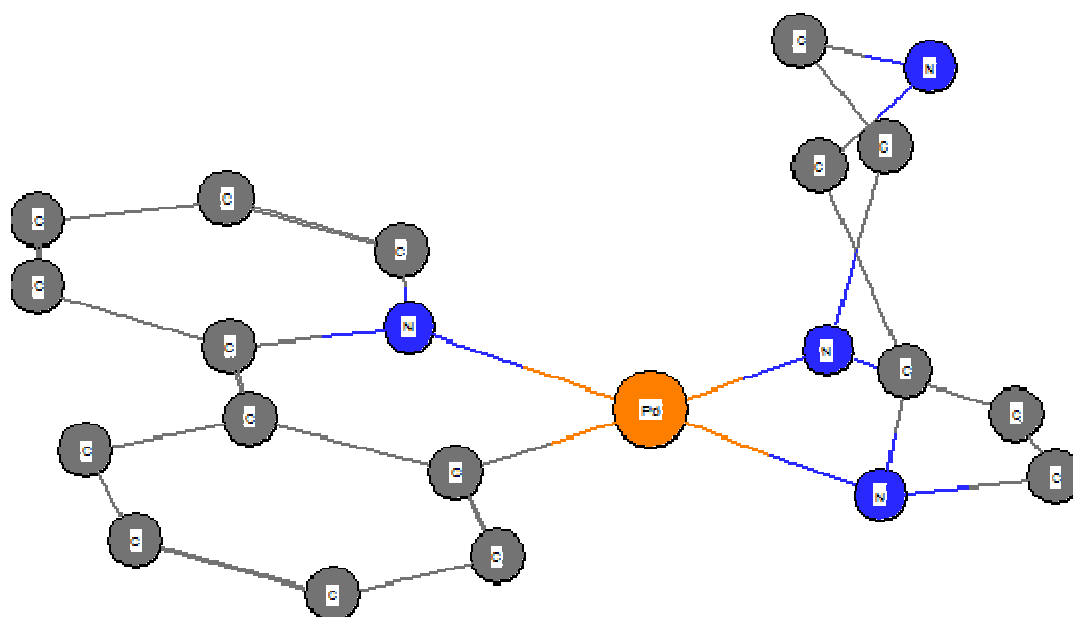


## 5.2 Composés étudiés

Les figures 5.3 à 5.6 montrent les structures des composés de platine(II) et de palladium(II) contenant un ligand 9S3 ou 9N3 étudiés dans ce chapitre. Les atomes d'hydrogène ne sont pas montrés. Le tableau 5.1 donne une liste des composés étudiés dans ce chapitre ainsi que des variations des conditions.

Composé	Condition variable
Pd(phpy)9S3	Pression et température
Pt(phpy)9S3	Température
Pd(phpy)9N3	Température
Pd(5-Clphen)9N3	Température
Pt(5-NO <sub>2</sub> phen)9S3	Pression et température

Tableau 5.1 : Composés étudiés par spectroscopie de luminescence et les conditions variées pour ces composés

Figure 5.3 : Structure de  $[\text{Pd}(\text{phpy})_9\text{S}_3]$ Figure 5.4 : Structure de  $[\text{Pd}(\text{phpy})_9\text{N}_3]$

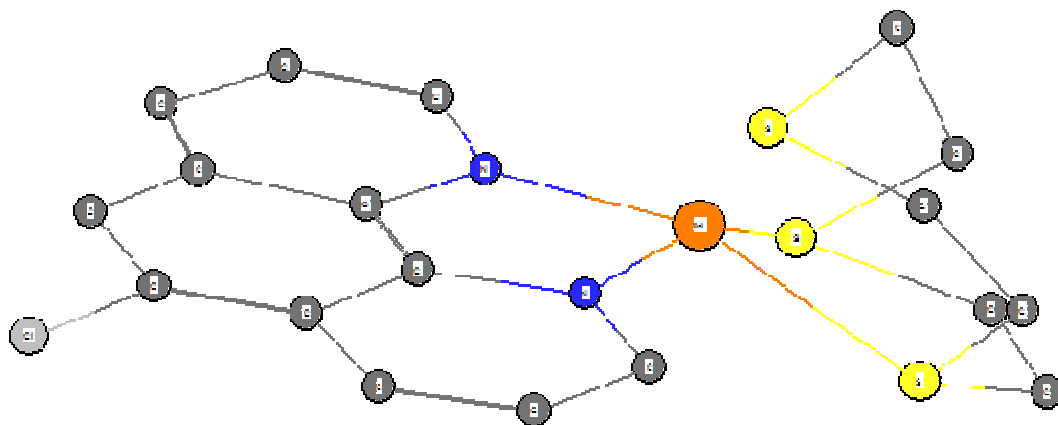


Figure 5.5 : Structure de  $[Pd(5-Clphen)9N3]$

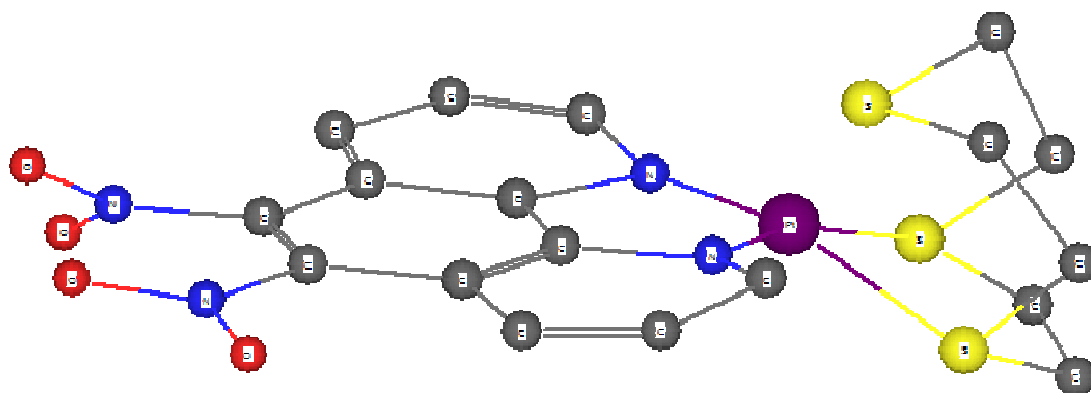


Figure 5.6 : Structure de  $[Pt(5-NO_2phen)9S3]$

### 5.3 Spectroscopie de luminescence à température variable

Les spectres de luminescence de tous les composés dans ce chapitre ont été étudiés à des températures entre 80 K de 293 K. Toutes les variations observées au cours de ces expériences sont réversibles. Les spectres de luminescence en fonction de la température sont illustrés dans les figures 5.7 à 5.11.

La figure 5.7 représente les spectres de luminescence du complexe Pd(phpy)9S3 en fonction de la température. Un déplacement de  $+0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  du maximum de la bande est observé. En vue de ce déplacement faible, il est possible de conclure que les niveaux d'énergie moléculaires de ce composé sont très peu affectés par la variation de la température.

La figure 5.8 représente le spectre de luminescence du complexe Pt(phpy)9S3 en fonction de la température. Un déplacement du maximum de la bande de luminescence de  $+2 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  est observé. Ce composé possède la même structure que le composé précédent du palladium(II) mais montre un plus grand déplacement de la bande d'émission vers les hautes énergies.

La figure 5.9 représente le spectre de luminescence du complexe Pd(phpy)9N3 en fonction de la température. Un déplacement du maximum de la bande de luminescence de  $-0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  est observé. Encore une fois le composé est très peu affecté par la variation de température. Ce complexe montre un déplacement du maximum vers le rouge avec l'augmentation de la température, une différence importante par rapport aux des deux composés précédents.

La figure 5.10 représente le spectre de luminescence du complexe Pd(5-Clphen)9N3 en fonction de la température. Un déplacement de  $-4.0 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  est observé. Encore une fois, un déplacement vers le rouge est observé avec l'augmentation de température.

La figure 5.11 représente le spectre de luminescence du complexe Pt(5-NO<sub>2</sub>phen)9N3 en fonction de la température. Un déplacement de  $+4 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  est observé. Ce complexe montre un grand déplacement vers les plus hautes énergies avec l'augmentation de la température.

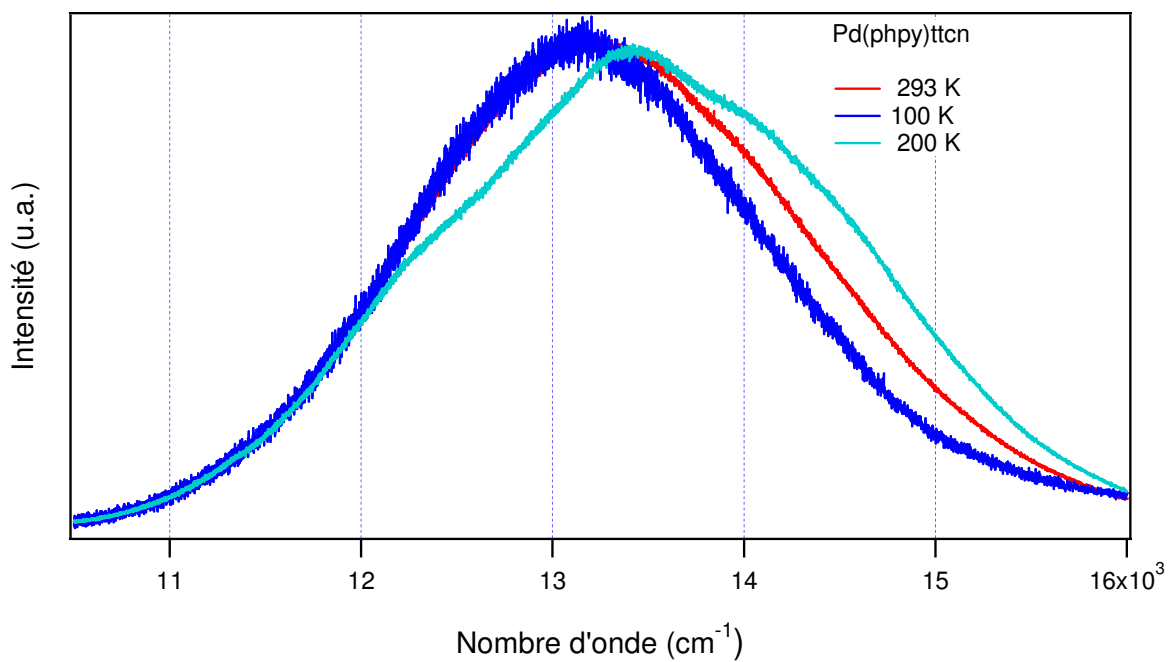


Figure 5.7: Spectres de luminescence du complexe Pd(phpy)9S3 à température variable

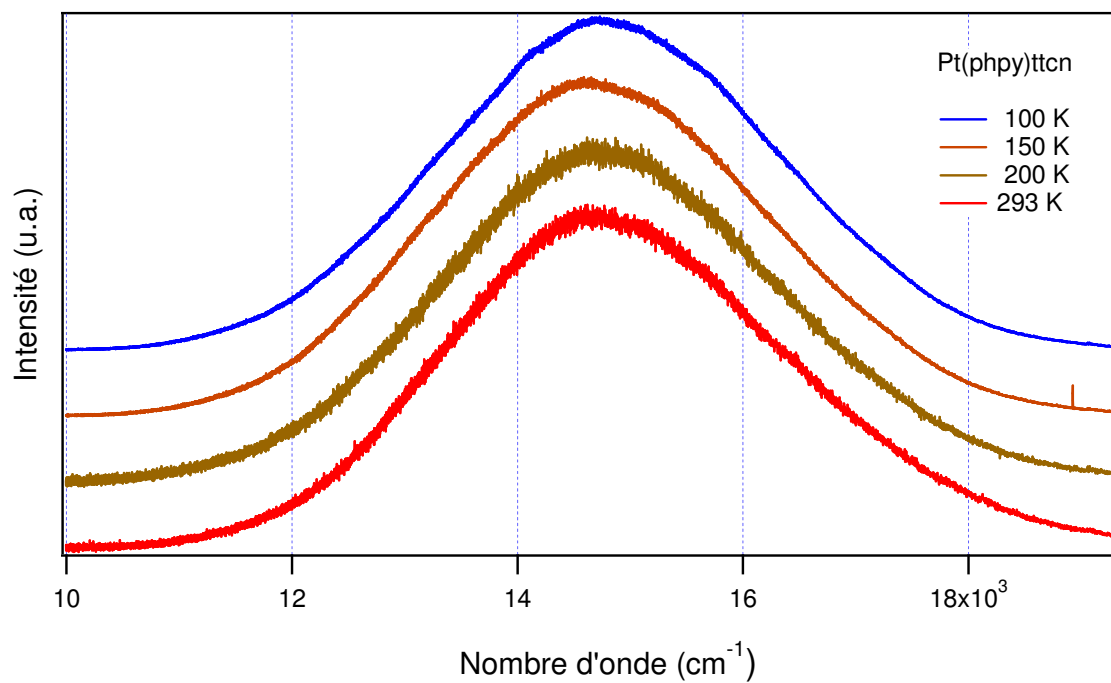


Figure 5.8: Spectres de luminescence du complexe Pt(phpy)9S3 à température variable

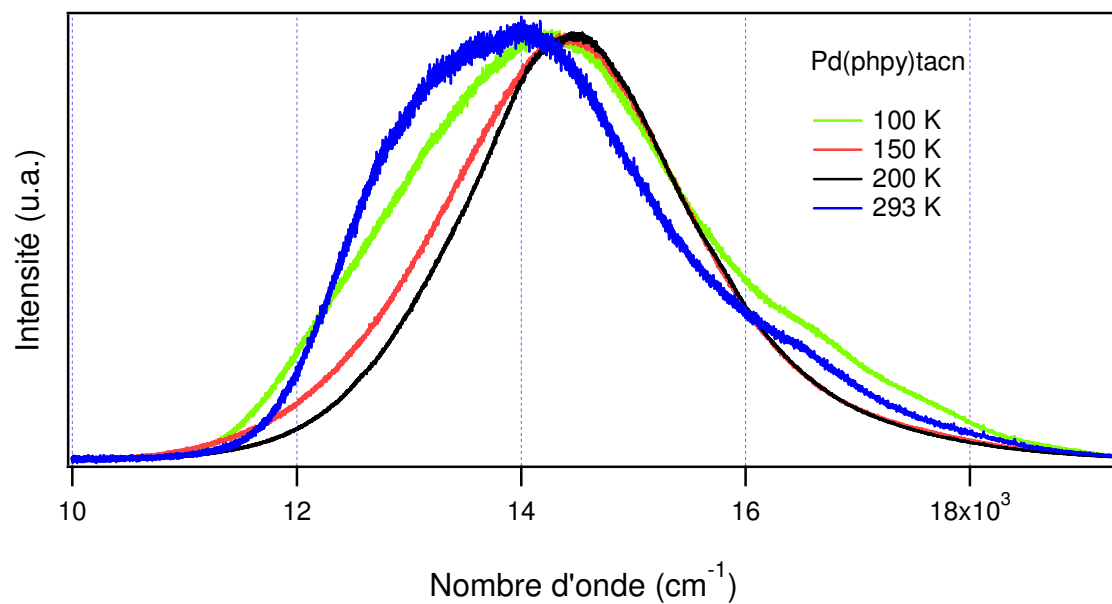


Figure 5.9: Spectres de luminescence du complexe Pd(phpy)9N3 à température variable

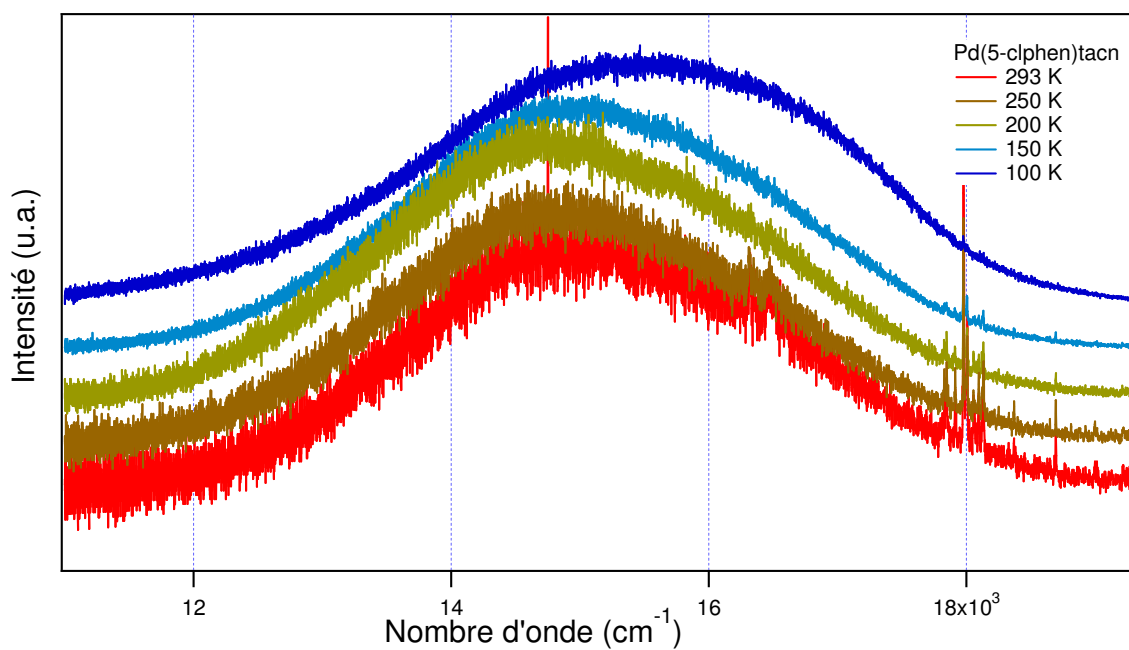


Figure 5.10: Spectres de luminescence du complexe Pd(5-Clphen)9N3 à température variable

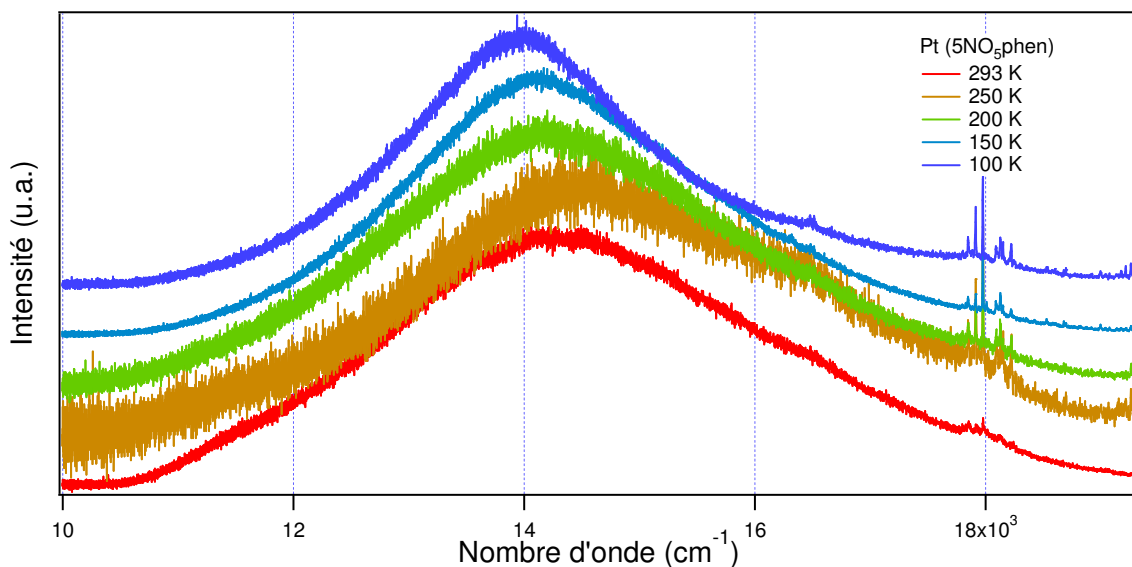


Figure 5.11: Spectres de luminescence du complexe Pt(5-NO<sub>2</sub>phen)9S3 à température variable

## 5.4 Spectroscopie Raman

Des spectres Raman ont été mesurés pour tous les composés aux conditions ambiantes pour caractériser les composés étudiés. Les figures 5.12 à 5.15 représentent les spectres Raman pour tous les composés sauf Pt(phpy)9S3. Pour ce composé, la luminescence intense a rendu impossible la mesure des spectres Raman.

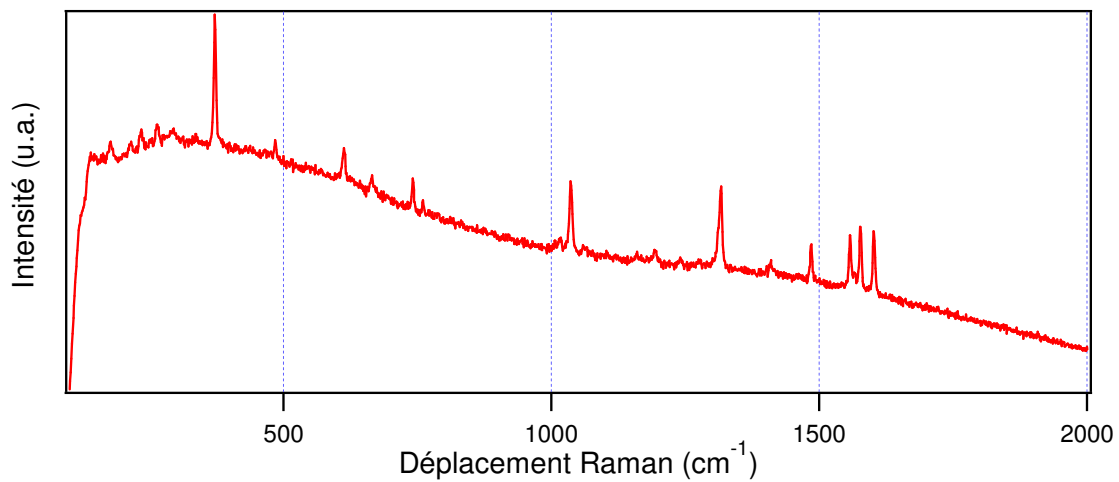


Figure 5.12 : Spectre Raman de Pd(phpy)9S3 à température ambiante

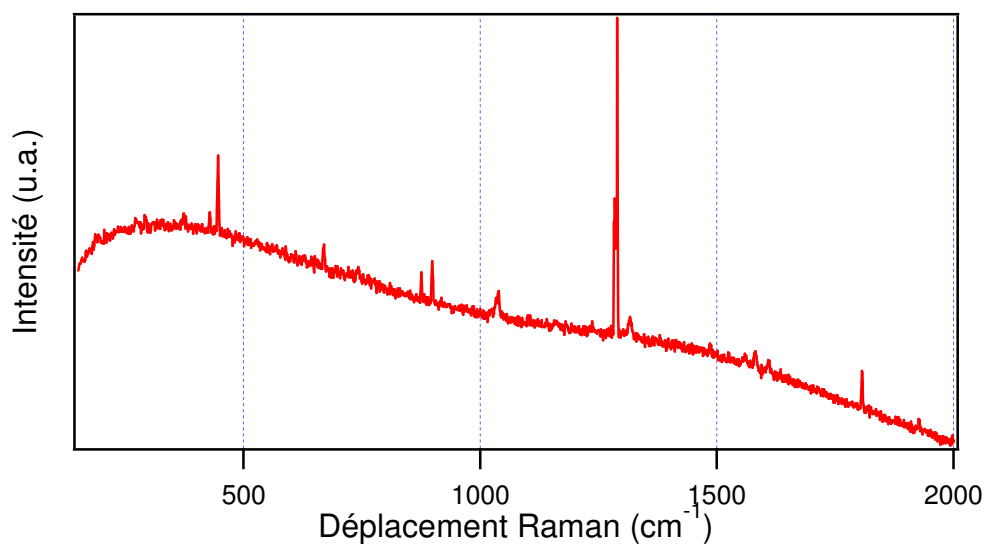


Figure 5.13 : Spectre Raman de Pd(phpy)9N3 à température ambiante



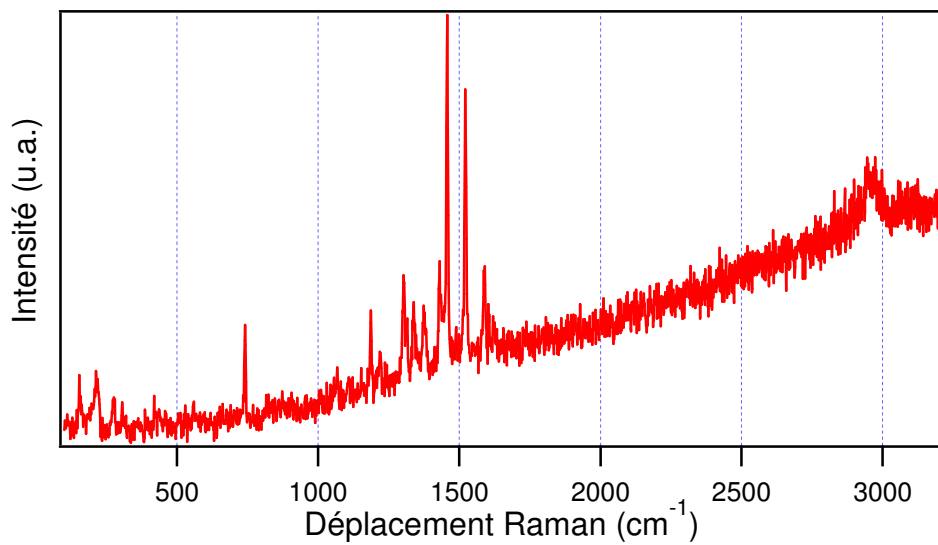


Figure 5.14 : Spectre Raman de Pd(5-Clphen)9N3 à température ambiante

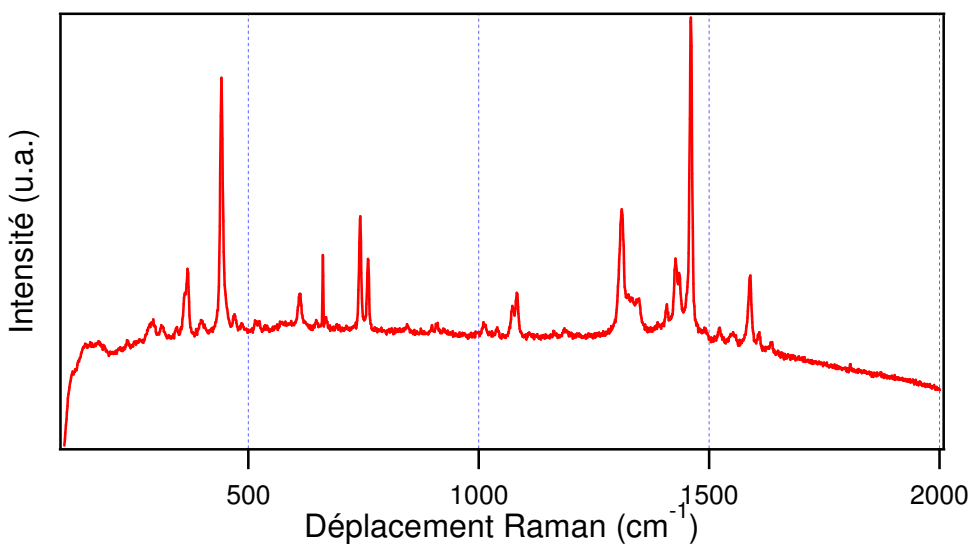


Figure 5.15 : Spectre Raman de Pd(5-NO<sub>2</sub>phen)9S3 à température ambiante

## 5.5 Spectroscopie de luminescence à pression variable

Les spectres de luminescence à pression variable ont été mesurés pour deux composés, soit le Pd(phpy)9S3 et le Pt(5-NO<sub>2</sub>phen)9S3. Les figures 5.16 et 5.17 représentent ces deux séries de spectres de luminescence. Encore une fois, les effets de la pression sont réversibles pour les deux composés.

La figure 5.16 représente la luminescence du complexe Pd(phpy)9S3 en fonction de la température. Un déplacement de +1 cm<sup>-1</sup>/kbar est observé. Ce composé présente seulement un léger déplacement du maximum d'émission vers de plus haute énergies, semblable aux observations à température variable.

La figure 5.17 représente les spectres de luminescence du complexe Pd(5-NO<sub>2</sub>phen)9S3 en fonction de la température. Un déplacement de +5 cm<sup>-1</sup>/kbar est observé. Ce complexe montre un grand déplacement vers les plus hautes énergies avec l'augmentation de la pression.

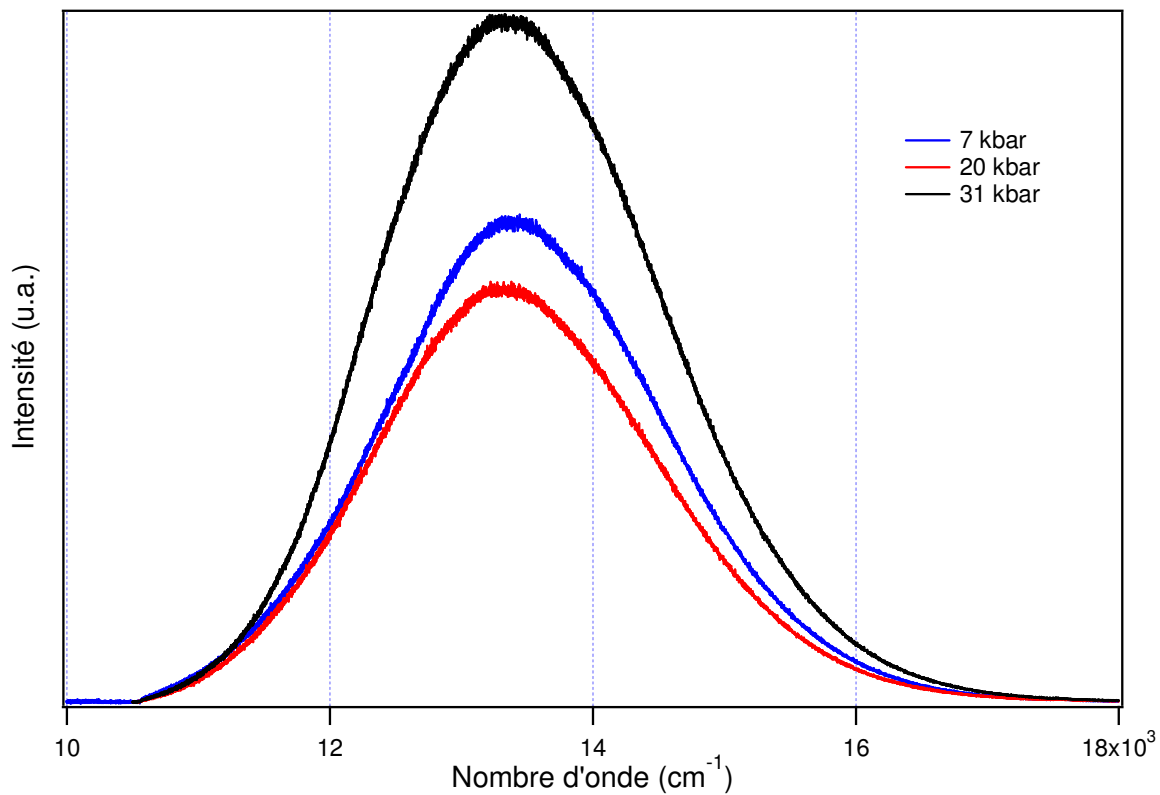


Figure 5.16: Spectres de luminescence du complexe Pd(ppy)9S3 en fonction de la pression

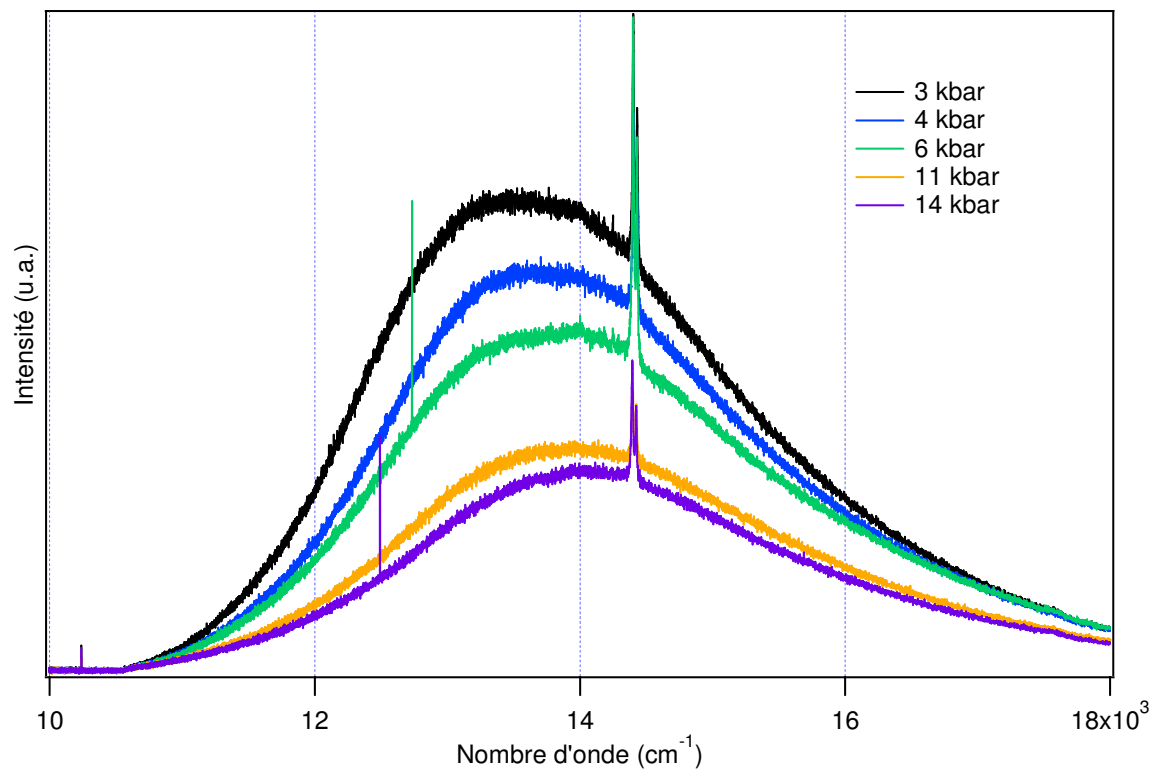


Figure 5.17: Spectres de luminescence du complexe Pt(5-NO<sub>2</sub>phen)9S3 en fonction de la pression

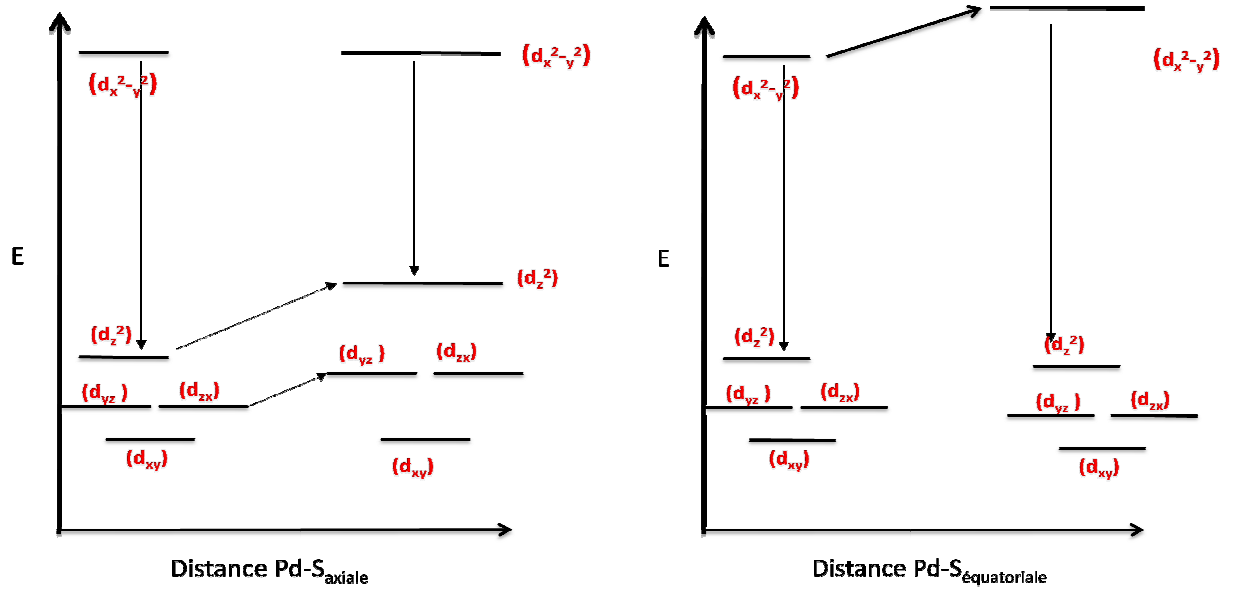


Figure 5.18 : Changement des niveaux d'énergie d'un complexe  $\text{Pt}(\text{9S3})\text{Cl}_2$  en fonction de la distance Pt-S axiale (gauche) et Pt-S équatoriale (droite)

## 5.6 Discussion

Les composés comportant des ligands de type 9S3, qui est un ligand formant un cycle à 9 avec trois sites de coordination, ont déjà été étudiés en vue de l'exploration<sup>80, 82-86, 97, 98</sup> d'interactions intéressantes impliquant souvent les centres métalliques platine(II). Il est possible de modifier la distance Pt-S axiale avec une variation de certains des ligands équatoriaux. Si l'on considère le complexe [Pt(X)(Y)(9S3)] et que l'on remplace X et Y par des ligands qui sont des meilleurs donneurs  $\pi$ , on observe une distance Pt-S axiale de plus de 3.1 Å. Si les ligands sont de bons accepteurs  $\pi$ , une distance de 2.7 Å est observée. Si on cherche à modifier les distances sans modifications des ligands, on peut utiliser la variation de la pression et de la température.

L'augmentation de la pression sur ces composés a un effet important sur les niveaux d'énergie des complexes étudiés. Le choix des métaux de transition est aussi important. Dans les complexes étudiés, le platine(II) et le palladium(II) ont été choisis. Ces métaux ont des effets différents quand la pression ou la température varie. Dans un composé du palladium(II) avec ligand 9S3, le palladium a une tendance plus grande à sortir du plan de coordination pour permettre un rapprochement entre le palladium(II) et le soufre axial. Dans un composé isostructural du platine(II), l'ion métallique n'a pas une aussi grande tendance à sortir du plan. Le composé [PdCl<sub>2</sub>9S3] a un déplacement<sup>98</sup> de +4 cm<sup>-1</sup>/kbar. Ce déplacement vers les hautes énergies est considérablement plus faible que les déplacements habituels pour les composés plans carrés du palladium(II). Le composé isostructural [PtCl<sub>2</sub>9S3] a un déplacement de la luminescence vers le rouge de -19 cm<sup>-1</sup>/kbar. La possibilité du palladium(II) de sortir de son plan est l'une des raisons pour cette différence de déplacement du maximum de la luminescence entre ces deux composés similaires.

Pour un composé symétrique comme [Pt(9S3)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ou [Pd(9S3)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> le platine(II) et le palladium(II) ne sortent pas de leur plan car la présence de deux sulfures axiaux identiques permet de former une coordination octaédrique à haute pression. La grandeur des ligands autres que le 9S3 joue aussi un rôle important dans le comportement de ces molécules avec la modification de la pression ou de la température. Si les ligands sont très encombrants, on s'attend à moins de flexibilité. La luminescence de ces composés est faible en intensité. Il

s'agit possiblement des transitions de type de transfert de charge métal à ligand. La présence de bandes Raman dans les spectres de luminescence est un bon indicateur que l'intensité relative est très faible pour les composés étudiés.

Les expériences de variation de température ont données des résultats intéressants. Les composés Pd(phpy)9S3, Ptphpy)9S3 et Pt(5-NO<sub>2</sub>phen) montrent des déplacements vers de plus hautes énergies de +0.5 cm<sup>-1</sup>/K , +2.0 cm<sup>-1</sup>/K et 4.0 cm<sup>-1</sup>/K, respectivement. La population des niveaux vibrationnels excités augmente avec la température, on peut s'attendre à ce que ces composés montrent un déplacement de leur spectre de luminescence vers le bleu. Ce type de déplacement est souvent observé pour des complexes du platine(II) et du palladium(II) possédant des ligands de type 9S3. Les composés du platine(II) montrent des déplacements plus grands par la variation de température que celui du palladium(II).

Les complexes Pd(phpy)9N3 et Pt(5-Clphen)9N3 montrent des déplacements de leurs maxima d'émission vers des basses énergies par -0.5 cm<sup>-1</sup>/K et -4.0 cm<sup>-1</sup>/K, respectivement. Ces deux composés possèdent un ligand 9N3 avec un ligand azote axial à la place d'un soufre. Dans le cas du complexe Pd(phpy)9N3, la structure montre que le ligand mène à une coordination où l'azote qui n'est pas coordonné au palladium(II) ne se retrouve pas perpendiculaire au plan. Il ne sera pas possible pour cet azote de venir interagir avec la densité électronique perpendiculaire au plan. Pour le complexe Pt(5-Clphen)9N3, un grand déplacement vers le rouge est observé en fonction de la température. Ces déplacements vers le rouge sont attribuables à l'affaiblissement des liaisons métal-ligand Pt-S à plus haute température. Plus la température augmente, plus la molécule vibre intensément. Cette vibration affecte la LUMO (orbitale  $\pi$  ou  $\pi^*$  du ligand) et la déstabiliser vers de plus basse énergie. Cet effet de vibration réduit graduellement la distance HOMO-LUMO, ce qui déplace le maximum d'émission vers le rouge.

Les spectres de luminescence des composés Pd(phpy)9S3 et Pt(5-NO<sub>2</sub>phen) ont été mesurés à pression variable. Des déplacements des maxima de la bande d'émission de +0.5 cm<sup>-1</sup>/kbar et +4 cm<sup>-1</sup>/kbar ont été obtenus. Pour le complexe Pd(phpy)9S3, le palladium(II)

peut sortir de son plan pour se rapprocher du soufre équatorial, ce qui peut mener à un nombre de coordination de 5. Ce rapprochement augmente l'énergie de l'orbitale LUMO qui est responsable du déplacement vers le bleu observé. Le déplacement total du maximum d'émission de Pd(phpy)<sub>9</sub>S<sub>3</sub> en fonction de la pression est très faible, ce qui pourrait indiquer que la pression a peu d'influence sur les niveaux d'énergie électroniques de ce composé. Le Pt(5-NO<sub>2</sub>)(phen) affiche lui aussi un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la pression appliquée sur le complexe. Le platine(II) ne sort pas beaucoup de son plan de coordination. Les diminutions des distances intermoléculaires dans le ligand augmentent l'énergie de la HOMO et causent le déplacement vers le bleu qui est observé à la figure 5.17.

La figure 5.18 représente la variation des états électroniques en fonction des distances Pt-S. L'augmentation de la pression diminue les distances Pt-S. Ces diminutions de distances ont des effets directs sur les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. La diminution de la distance Pt-S axiale déstabilise l'orbitale  $d_z^2$  (nonliante, avec densité électronique perpendiculaire au plan). La  $d_z^2$  est l'orbitale HOMO et sa déstabilisation mène à un déplacement du maximum de luminescence vers le rouge. La diminution de la distance Pt-S équatoriale déstabilise l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  ( $\sigma^*$  et située directement dans le plan) ainsi que les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  du ligand. Cette orbitale ( $\pi$  ou  $\pi^*$  du ligand) est la LUMO et sa déstabilisation mène à un déplacement vers le bleu (plus haute énergie) du maximum de luminescence.

Dans le cas d'un complexe de palladium(II), les effets sont similaires mais il faut aussi considérer la tendance du palladium(II) de sortir du plan, comme illustré par le Pd(9S3)Cl<sub>2</sub>. Cette tendance de sortir du plan brise la symétrie du complexe ce qui a un effet important sur les niveaux d'énergie.

Il n'a pas été possible de mesurer des spectres à pression variable pour les composés avec des ligands 9N3. Ces composés ont des faibles intensités de luminescence et les pressions élevées diminuent l'intensité à un point où il est très difficile de mesurer des spectres de bonne qualité.



## 6 Spectroscopie de luminescence et Raman d'un complexe du platine(II) avec interaction axiale Pt(II)-C-H

Les résultats des chapitres 4 et 5 montrent que la position de ligands en position axiale d'un complexe plan-carré du platine(II) a une grande influence sur les propriétés de luminescence. Les interactions intermoléculaires sont aussi un aspect important qu'il faut considérer pour comprendre les mécanismes de réaction menant à des changements de structure des complexes des métaux de transition. Les composés avec ligands 9S3 ou 9N3 ont donné des résultats intéressants au niveau structural et spectroscopique, décrits au chapitre précédent. Le complexe Bis(*N*-7-azaindoly)méthane, diméthyleplatine(II) (Ban(Pt)Me<sub>2</sub>) contient un ion de platine(II) en coordination plan-carré et un ligand qui possède un groupe C-H en position axiale avec la possibilité d'interaction avec le centre métallique. La structure moléculaire a un atome d'hydrogène qui est à une distance de 2.43 Å du métal en direction perpendiculaire au plan de coordination. L'effet de distances Pt-H entre 2.92 Å et 3.79 Å a été discuté au chapitre 4. L'influence de modifications de température et de pression sur le spectre de luminescence de Ban(Pt)Me<sub>2</sub> est explorée. La densité électronique de l'hydrogène est très petite, il est donc possible que les effets soient plus faibles que pour les complexes des chapitres précédents.

### 6.1 Structure du composé

La structure du composé est donnée à la figure 6.1. Une courte distance Pt-H de 2.433 Å intramoléculaire est observée. La figure 6.2 représente l'empilement des complexes de ce composé. Cette illustration montre qu'il n'y a pas d'interactions Pt(II)-Pt(II) intermoléculaires. Une interaction entre les cycles aromatiques et le centre métallique semble aussi peu probable d'après l'arrangement de ces complexes.

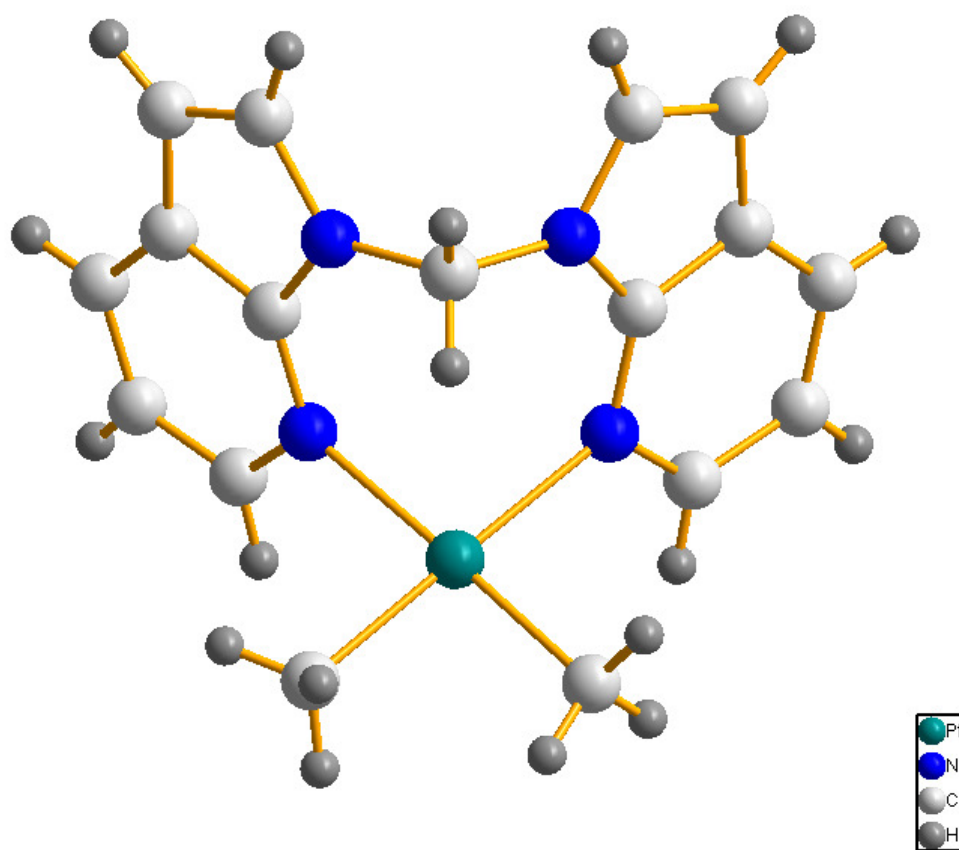


Figure 6.1 : Structure de Ban(Pt)Me<sub>2</sub>

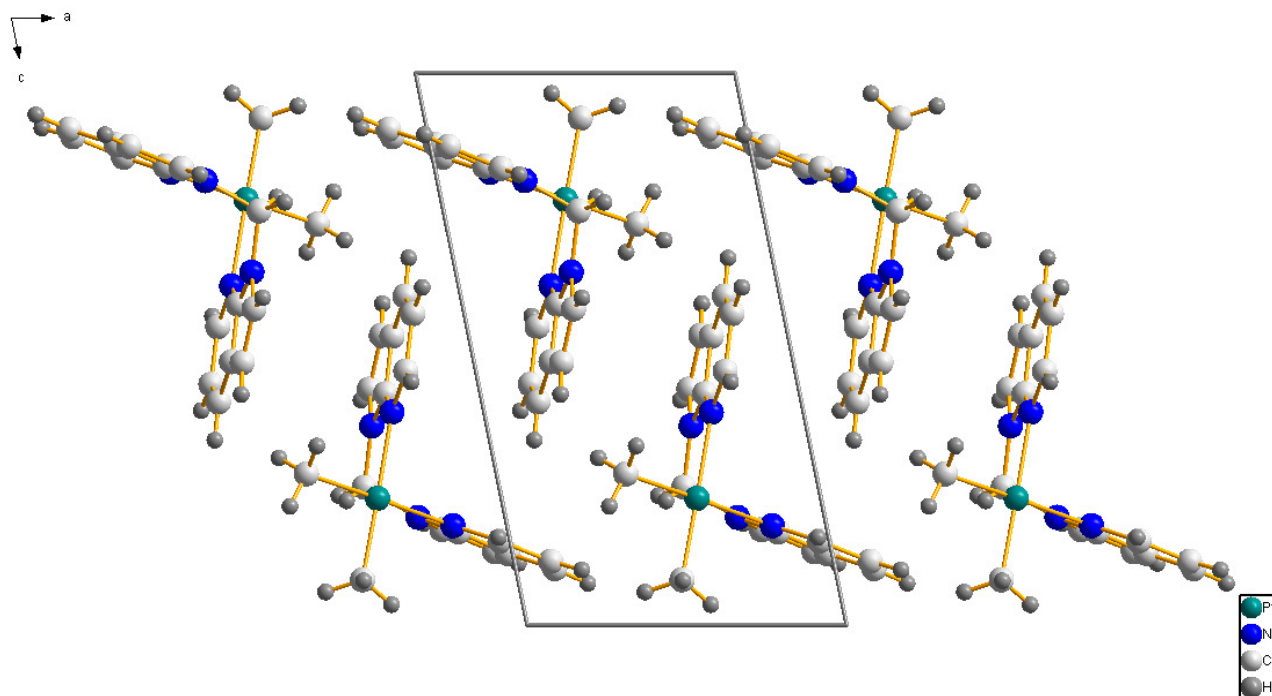


Figure 6.2 : Représentation de la maille et de l'empilement pour Ban(Pt)Me<sub>2</sub>

## 6.2 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman mesurés à des températures entre 83 K et 233 K sont montrés à la figure 6.3. À partir de ces spectres, on peut conclure qu'il n'y a pas de transition de phase et que la structure du complexe est peu affectée avec les variations de température.

Les spectres ne donnent pas beaucoup d'information sur les vibrations car l'intensité de la luminescence rend difficile la mesure des transitions de diffusion Raman. Les effets de la pression ou de la température sur ce complexe sont réversibles.

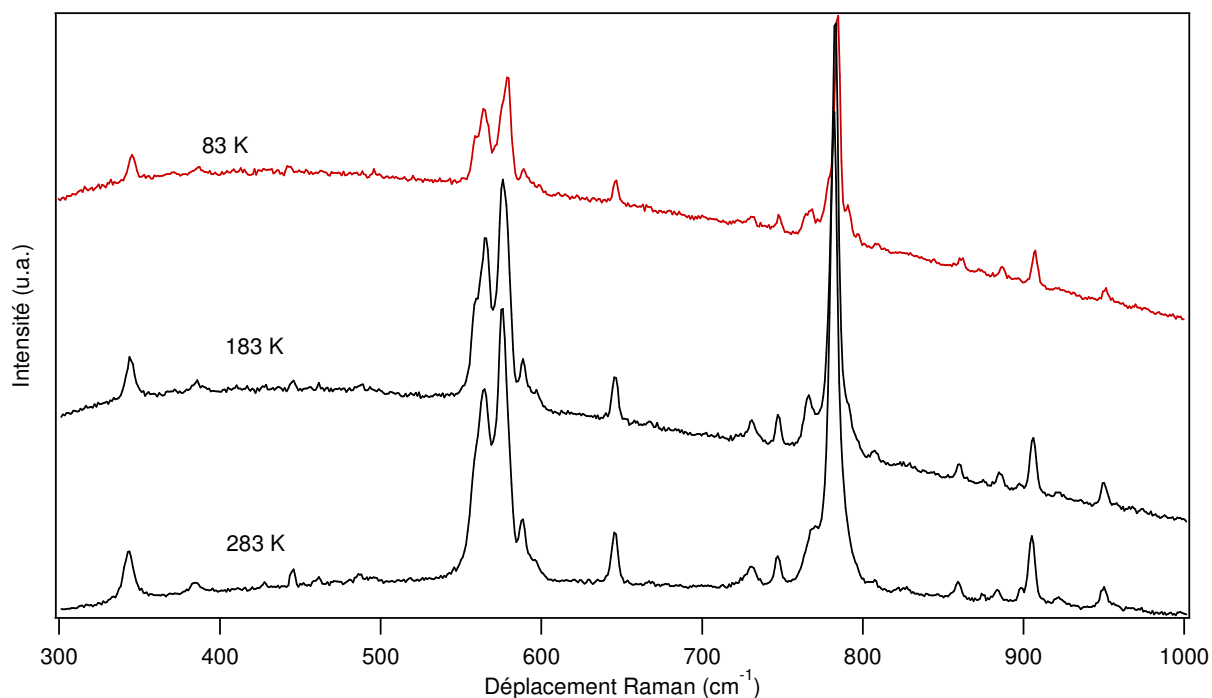


Figure 6.3 : Spectre Raman de BanPtMe<sub>2</sub> en fonction de la température

### 6.3 Spectroscopie de luminescence à température et pression variables

Dans les conditions ambiantes, on observe une luminescence sous forme d'une bande très large (similaire à une transition de type MLCT). Cette bande ne possède pas une apparence uniforme, ce qui pourrait indiquer une superposition d'émissions à partir de deux états, comme pour le composé NCNPTCl qui a été étudié au chapitre 3. Le maximum de la bande d'émission est situé à  $15860 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de luminescence en fonction de la température à la figure 6.4 montrent de la résolution vibronique à basse température (80 K) et on remarque encore une fois que la luminescence pourrait provenir de plus d'un état initial d'émission. Les différences d'énergie entre les maxima sont constantes, ce qui indique plutôt une progression vibronique. La fréquence de vibration que l'on obtient à partir du spectre est entre  $1450 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui peut être attribué à des modes d'étirement carbone-carbone du cycle aromatique. Comme dans le chapitre 3, un calcul a été effectué pour reproduire le

spectre expérimental. Le résultat est présenté à la figure 6.5. On obtient un meilleur accord en la théorie et le résultat expérimental que dans le chapitre 3.

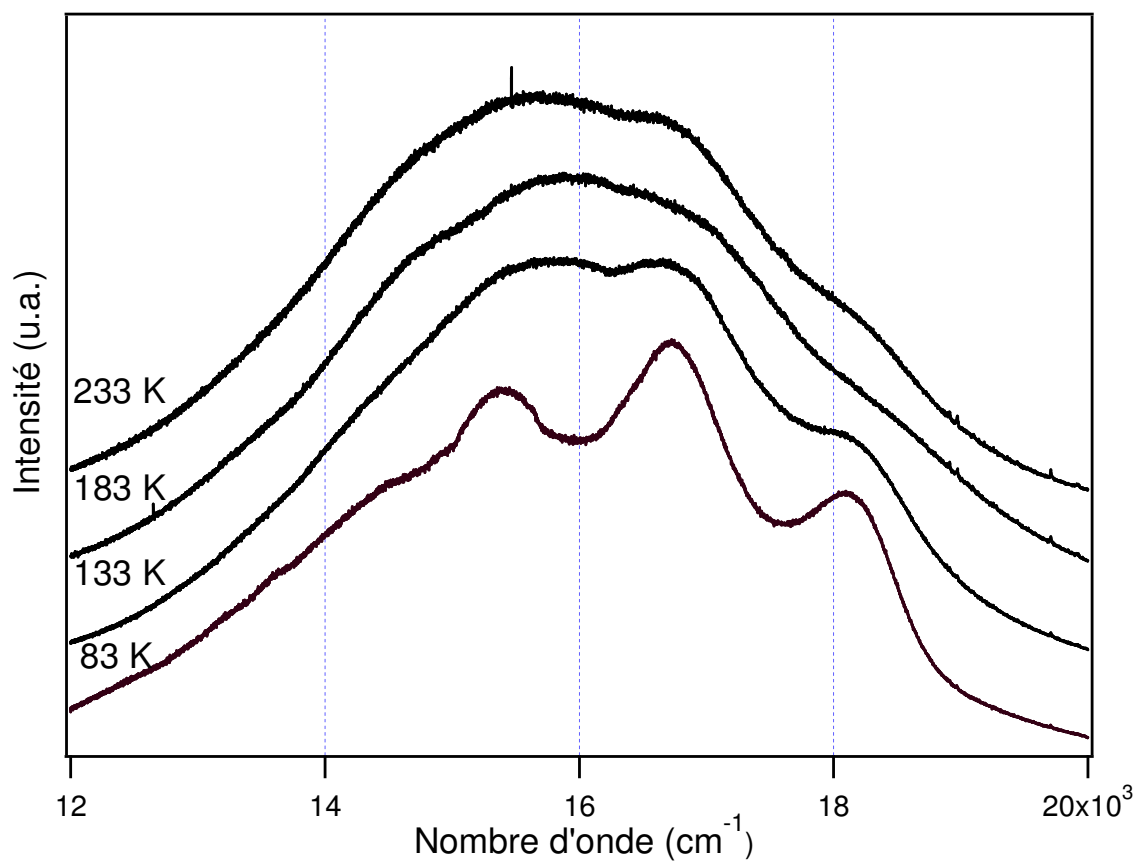


Figure 6.4 : Spectres de luminescence du composé  $\text{Ban(Pt)Me}_2$  en fonction de la température

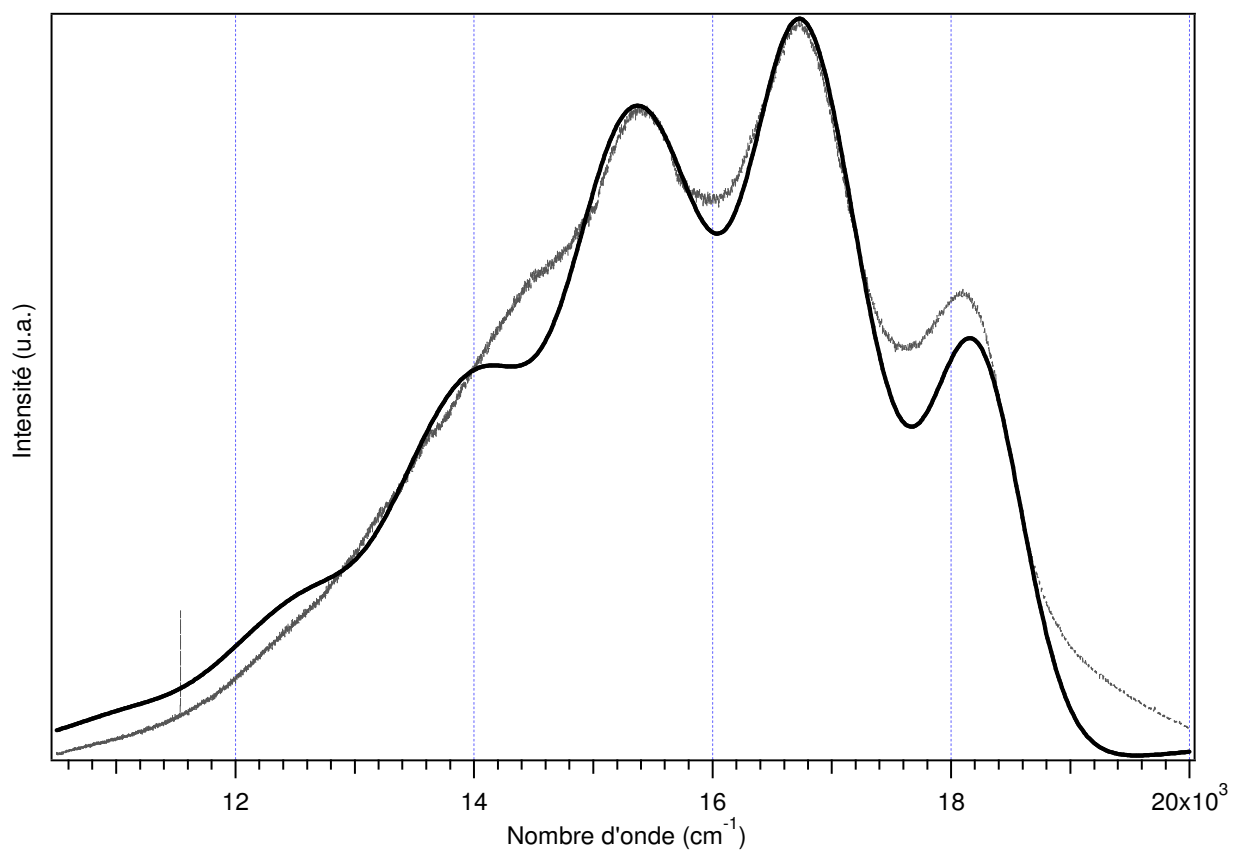


Figure 6.5 : Spectre d'émission expérimental du composé  $\text{BanPtMe}_2$  à 80 K (noir) et le spectre théorique calculé (gris). Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul sont données au tableau 6.1

Paramètre	Valeur
$E_{00}$	18170 $\text{cm}^{-1}$
Fréquence 1	1520 $\text{cm}^{-1}$
$\Delta Q_1$	1.90
Fréquence 2	975 $\text{cm}^{-1}$
$\Delta Q_2$	1.25
$\Gamma$	280 $\text{cm}^{-1}$

Tableau 6.1 : Paramètres utilisés pour le calcul théorique du spectre de luminescence de BanPtMe2 à 80 K

La luminescence de ce composé a aussi été mesurée à plusieurs pressions. Les spectres sont montrés à la figure 6.6. Des mesures de luminescence à des pressions jusqu'à 25 kbar ont été effectuées. Le maximum de la bande montre un très léger déplacement vers le bleu de +2  $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Les bandes de luminescence gardent leur apparence non symétrique et très large. On n'observe pas de transitions vibroniques résolues semblables à celles qui sont observées à basse température.

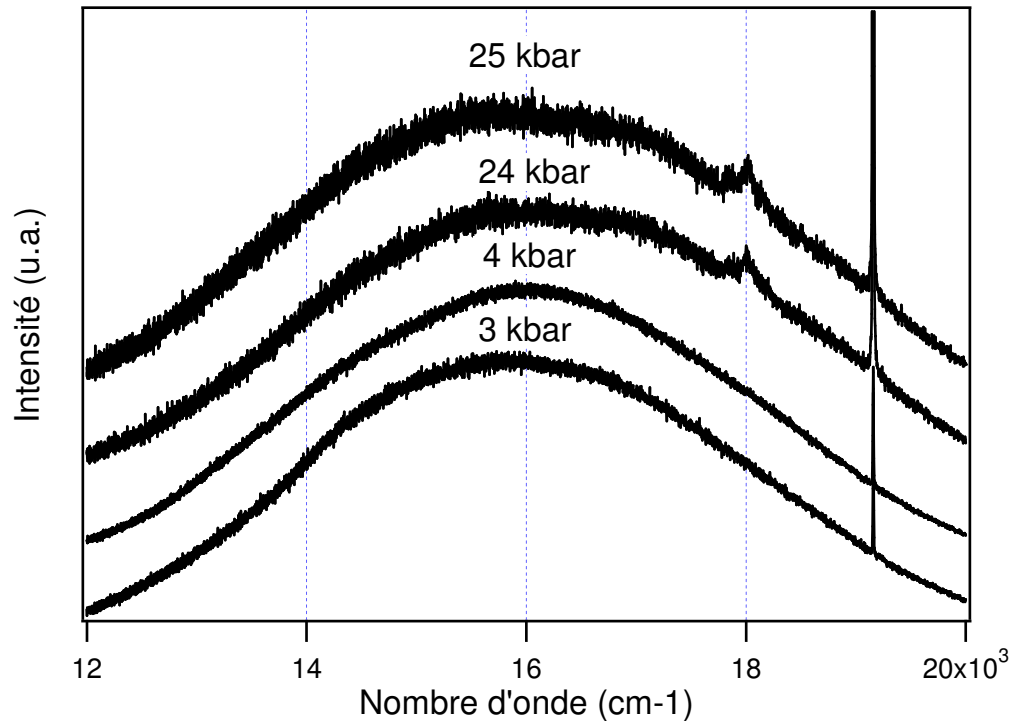


Figure 6.6 : Spectres de luminescence du composé  $\text{Ban(Pt)Me}_2$  en fonction de la pression.



## 6.4 Discussion

Le but des mesures de spectres de luminescence de  $\text{BanPtMe}_2$  est d'approfondir la compréhension des effets intramoléculaires des composés de Pt(II). Avec ce composé, on espérait retrouver une situation similaire aux complexes avec des ligands de 9S3 (ou 9N3) mais avec une interaction avec un atome d'hydrogène perpendiculaire au plan à la place d'un atome de soufre ou d'un azote. Il est possible que la petite taille de l'hydrogène ne soit pas assez importante pour affecter la densité électronique perpendiculaire au plan-carré. Il est aussi possible que pour ce ligand avec plusieurs cycles aromatiques qui sont plus rigide, que les liaisons simples du ligand 9S3 le complexe possède moins de flexibilité. Ce manque de flexibilité mène à des faibles effets de pression entre l'hydrogène et le platine(II). Il y a un très faible déplacement du maximum de la bande de luminescence vers le rouge ( $-1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ) en fonction de la température. Dans cette situation, on a une contribution presque égale entre le peuplement des états vibrationnels, effet qui cause un déplacement vers le bleu et l'affaiblissement des liaisons métal-ligand à haute température, menant à un déplacement vers le rouge causé par la stabilisation de la LUMO.

Le maximum de luminescence en fonction de la pression montre un déplacement vers le bleu de  $+2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Ce déplacement vers plus haute énergie est un effet de la pression sur les liaisons du ligand. La rigidité du composé pourrait demander une plus grande pression pour modifier des longueurs de liaison de façon importante.

L'agencement dans l'espace de  $\text{BanPtMe}_2$  ne permet pas de croire à un rapprochement favorable des centres métalliques en fonction de la pression ou de la température. La figure 6.2 montre que l'augmentation de pression mène à un rapprochement d'un centre métallique d'une molécule de  $\text{BanPtMe}_2$  à un cycle aromatique d'une autre molécule de  $\text{BanPtMe}_2$ .

Avec le spectre de luminescence à basse température, un calcul du spectre d'émission a été effectué. Le spectre calculé est une bonne approximation de la mesure expérimentale mais l'accord n'est pas parfait. Il est possible qu'un mélange d'émissions soit responsable de l'apparence non conventionnelle du spectre d'émission. On obtient des fréquences de  $1520 \text{ cm}^{-1}$  et  $975 \text{ cm}^{-1}$  à partir de ce calcul. Ces fréquences sont

attribuables à des vibrations du ligand car elles sont trop élevées en énergie pour être des vibrations métal-ligand (qui seraient de l'ordre de 200-300  $\text{cm}^{-1}$ ). Pour le calcul au chapitre 3, on avait obtenu des vibrations de 1425  $\text{cm}^{-1}$  et 600  $\text{cm}^{-1}$  qui sont aussi attribuables à des vibrations du ligand. Le calcul du spectre de luminescence à température variable, donne de nouvelles informations sur les modes vibrationnels et la structure à l'état excité de plus basse énergie de ce composé.

L'étude des spectres de  $\text{BanPtMe}_2$  montre que chaque série de composés possède des différences distinctes. Un déplacement très faible vers le bleu du maximum de luminescence ce produit avec la pression. Dans le cas de  $\text{BanPtMe}_2$ , on peut attribuer ce faible déplacement du maximum d'émission au fait qu'il s'agit d'une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  centré sur le ligand (CL). La distance Pt-C-H ne va donc pas avoir d'effet important sur la luminescence car le métal n'est pas impliqué dans cette luminescence.

## 7 Conclusion

### 7.1 Avancement des connaissances

La recherche présentée dans cette thèse a permis l'avancement des connaissances dans le domaine de la luminescence des complexes de structure plan-carrée du platine(II) et du palladium(II) qui partagent la configuration électronique  $d^8$ . Une étude approfondie des spectres et des états électroniques de ces molécules a été élaborée. Les effets de la pression et de la température ont été étudiés à l'aide de plusieurs méthodes spectroscopiques différentes, dont la spectroscopie de luminescence et la spectroscopie Raman. Ces composés montrent des variations qui sont très caractéristiques. Les structures de ces composés ont une influence très importante sur les effets spectroscopiques de la pression.

En premier lieu, les effets de variation de pression sur les spectres de luminescence de trois composés du platine(II) avec des ligands de type pinceur NCN ont été étudiés. Cette série de trois complexes montre des changements importants dans leurs états initiaux des transitions. Des déplacements du maximum de la bande de la transition de transfert de charge allant de  $-15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  à  $-24 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  ont été observés. Ces déplacements sont le résultat des rapprochements intermoléculaires causés par la pression. Il a été possible de modifier le type de transition observé pour certains de ces complexes en augmentant la pression appliquée sur ces composés. Le complexe  $\text{NCNPtCl}$  montre une transition centrée sur le ligand à basse pression et une transition de transfert de charge pour des pressions plus grandes que 1 kbar. Des spectres de luminescence à température variable ont aussi été mesurés sur ces complexes et certains composés ont donné des spectres de luminescence avec de bonne résolution vibronique. Ces structures vibroniques ont permis de faire des calculs pour reproduire les résultats expérimentaux ce qui a permis de déterminer certaines des fréquences de vibration des composés et les comparer aux spectres Raman.

Une série de cinq polymères de coordination avec des complexes  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$  comme élément de base a été étudiée. Ces composés montrent des transitions centrées sur le métal de type d-d. Trois des composés montrent un déplacement de leur maxima de luminescence vers le rouge entre  $-70 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et  $-100 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  suivi d'un déplacement

vers le bleu à plus haute pression. Ces transitions sont très intéressantes car aucun autre exemple de ce type n'est répertorié en littérature. La compétition entre les effets intramoléculaire et intermoléculaire avec la variation de pression est observable grâce à la spectroscopie de luminescence. Pour un autre composé, on observe seulement un déplacement vers le rouge de  $-92 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  et pour le dernier composé de cette série, un déplacement vers le bleu de  $+23 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ . Les structures cristallographiques de ces complexes permettent de mieux comprendre les effets de luminescence à pression variable et les interactions axiales C-H---Pt qui sont un des facteurs responsables des déplacements observés. Avec la combinaison de structure et de spectroscopie de luminescence, il a été possible de comprendre les effets de la pression sur ces composés.

La variation de la pression et de la température sur des composés de platine(II) et de palladium(II) avec ligands 1,4,7 trithiacyclononane ou 1,4,7 triazacyclononane a des influences importantes sur les spectres de luminescence. Ces composés montrent des transitions de transfert de charge. Les résultats spectroscopiques mesurés s'ajoutent aux résultats de la littérature et permettent de bien comprendre la relation entre la structure moléculaire des composés et les déplacements des bandes d'émission. Les différences entre les composés du platine(II) et du palladium(II) sont considérables car aucuns composés de palladium(II) ne montrent un déplacement vers le rouge avec la variation de pression. Le palladium(II) a une tendance à déformer son plan-carré pour se rapprocher du soufre axial. Les complexes avec des ligands 1,4,7 triazacyclononane ont des comportements différents (déplacement vers le rouge) que les complexes avec le ligand 1,4,7 trithiacyclononane (déplacement vers le bleu) avec des variations de température.

Pour approfondir les effets des ligands avec une composante axiale sur les complexes plans carrés du platine(II), une étude sur un complexe ( $\text{BanPtMe}_2$ ) ayant un hydrogène en position axiale a été effectuée. La grande rigidité du ligand empêche des rapprochements intramoléculaires comme ceux observés dans le chapitre 5. Le rapprochement intramoléculaire a un effet faible pour les transition centrée sur les ligands.

L'étude de tous ces composés plan-carré du platine(II) et du palladium(II) a permis d'observer et de caractériser une grande variété d'effets sur les spectres de luminescence. Plusieurs types de transitions ont été observés, soit des transitions centrées sur le métal,

centrées sur le ligand et transfert de charge métal-ligand. Les effets des interactions intermoléculaires, intramoléculaires et stériques ont été observés sur les déplacements de bandes de luminescence des plusieurs composés. Des nouvelles tendances dans les déplacements des maxima de luminescence ont aussi été observées au cours des expériences de cette thèse.

## 7.2 Travaux futurs

Des spectres d'absorption à pression variable pourraient donner beaucoup d'information intéressante sur le comportement des composés. Les spectres d'absorption donnent souvent plusieurs transitions électroniques, ce qui donnerait plus d'information sur les états électroniques. En solution, ces composés pourraient montrer des effets de concentration et les interactions avec le solvant pourraient aussi être étudiées.

Pour compléter l'étude sur les composés possédant des ligands 1,4,7 triazacyclononane, il faut envisager des mesures de luminescence en fonction de la pression. Ces mesures permettront de comparer systématiquement les effets spectroscopiques observés pour les composés avec ligands 1,4,7 triazacyclononane avec ceux déjà connus pour complexes avec des ligands 1,4,7 triazacyclononane.

Tous les résultats spectroscopiques devraient être combinés avec des mesures cristallographiques à haute pression. Si les structures à plusieurs pressions sont connues, il est possible de combiner l'information structurale à la spectroscopie pour caractériser en profondeur les effets de la pression sur ces complexes et beaucoup d'autres.

## 8 Bibliographie

1. Housecroft, C.; Sharpe, A., *Inorganic Chemistry*. Pearson: 2005.
2. Schmitt, M.; Popp, J., *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 20-28.
3. Moreno, M.; Bariuso, M.; Aramburu, P.; J., G.-F.; Garcia-Lastra, J., *J. Phys: Condens Matter* **2006**, 18, 315.
4. Drickamer, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1990**, 20, 1-17.
5. Hemley, R., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 51, 763-800.
6. Bray, K., *Top. Curr. Chem.* **2001**, 213, 1-94.
7. Reber, C.; Grey, J.K.; Lanthier, E.; Frantzen, K., *Comments on Inorg. Chem.* **2005**, 26, 233-254.
8. Grey, J. K.; Butler, I., *Chem. Rev.* **2001**, 219, 713-759.
9. Parsons, R.; Drickamer, H., *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 230-235.
10. Drickamer, H., *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 329-334.
11. Drickamer, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1974**, 13, 39-47.
12. Shan, Y.; Xu, J.; Chen, H., *Chem. Comm.* **2010**, 46, 4187-4189.
13. Harvey, P.; Reber, C., *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 16-23.
14. Deeth, R., *Faraday Disc.* **2003**, 124, 379-391.
15. McGuire, D.; McGuire, R.; McMillin, R., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2574-2583.
16. Tanabe, Y.; Sugano, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 753-766.
17. Tanabe, Y.; Sugano, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 766-779.
18. Tanabe, Y.; Sugano, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **1956**, 8, 864-877.
19. Lanthier, E.; Reber, C.; Carrington, T., *Chem. Phys.* **2006**, 329, 90-98.
20. *Spartan, 04*, Wavefunction Inc.: 2004.
21. Solomon, E.; Lever, A.B.L., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*. Wiley: : New York 1999; Volume I: Methodology
22. Solomon, E.; Lever, A. B. L., *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume II: Applications and Case Studies*. Wiley New York 1999.
23. John N. Lalena, D. A. C., *Principles of Inorganic Materials Design*. Wiley: 2010.

24. Pelletier, Y.; Reber, C., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 721-728.
25. Grochala, W.; Hoffmann, R.; Feng, J.; Ashcroft, N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 48, 3620-3642.
26. Wenger, O. S.; Garcia-Revilla, S.; Güdel, H.; Gray, H.; Valiente, R., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 190-192.
27. Heines, O.; Keller, H.; Armbruster, M.; Schwarz, U.; Tse, J., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9818-9825.
28. Nakagawa, I.; Shimanouchi, T., *Spectrochim. Acta.* **1964**, 20, 429-439.
29. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6th Edition.* John Wiley & Sons : 2009.
30. Sacconi, L.; Sabatini, A.; Gans, P., *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1772-1774.
31. Dyer, R.; Woodruff, W., *Vibrational spectroscopy in Applications of physical methods to inorganic and bioinorganic chemistry.* Robert, S., John Wiley & Sons Inc., : 2007; p 489-512.
32. Czernuszewicz, R.; Spiro, T., *IR, Raman, and resonance Raman spectroscopy in Inorganic electronic structure and spectroscopy.* Solomon, E.; Lever, A. B. L 1999; p 353-441.
33. Tobias, R., *J. Chem. Educ.* **1967**, 44, 2-8.
34. Edwards, C.; Butler, I., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 199, 1-53.
35. Virkler, K.; Lednev, I., *Anal. Chem.* **2009**, 81, 7773-7777.
36. Poon, K.; Dadour, I.; McKinley, A., *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1227-1237.
37. Izake, E., *Forensic Sci. Int.* **2010**, 202, 1-8.
38. Ferraro, J., *Vibrational spectroscopy at high external pressures - The diamond anvil cell.* Academic Press INC: 1984.
39. Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E.; Weinstein, J.; Wilson, C., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8609-8611.
40. Song, D.; Wang, S., *Organometallics* **2003**, 22, (11), 2187-2189.
41. Weir; Lippincott, E.; Van Valkenburg, A.; Bunting, E., *Natl. Bur. Stand. Sec. A.* **1959**, 63, 55.
42. Mills, A.; Tommons, C.; R., B.; Tedford, M.; Crilly, P., *Analyst* **2006**, 4, 495-500.
43. Pauly, S., *Polymer Handbook Wiley-Interscience.* New York, 1989.

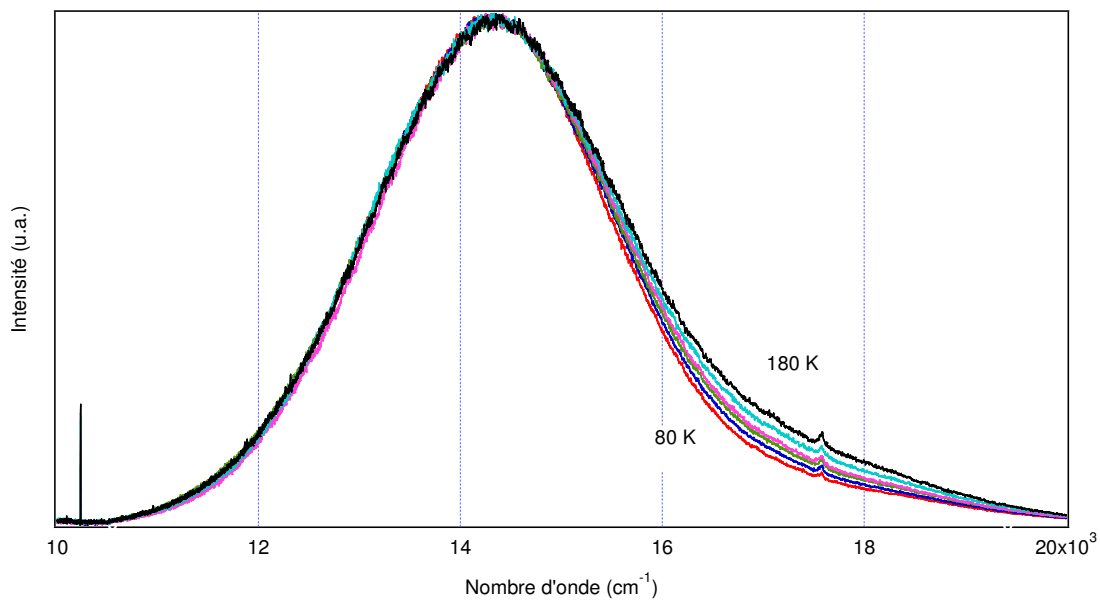
44. Davis, M.; Reber, C., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4585-4590.
45. Larson, L.; Zink, J., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3519-3523.
46. Heller, E., *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 368-375.
47. Grey, J. K.; Butler, I. S.; Reber, C., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6503-6518.
48. Jude, H.; Bauer, K.; Connick, W., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2275-2280.
49. Crites, D.; Cunningham, C.; McMillin, D., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 346-353.
50. Farley, S.; Rochester, D.; Thompson, A.; Howard, J.; Williams, J. A. G., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9690.
51. Cárdenas, D.; Echavarren, A.; Ramírez de Arellano, C., *Organometallics* **1999**, 18, 3337-3341.
52. Michalec, J.; Bejune, S.; Cuttell, D.; Summerton, G.; Gertenbach, J.; Field, J.; Haines, R.; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2193-2200.
53. Song, D.; Wu, Q.; Hook, A.; Kozin, I.; Wang, S., *Organometallics* **2001**, 20, 4683.
54. Jude, H.; Krause, J.; Connick, W. B., **2004**, 43, 725-733.
55. Okamoto, K.; Kanbara, T.; Yamamoto, T.; Wada, A., *Organometallics* **2006**, 25, 4026-4029.
56. Sotoyama, W.; Satoh, T.; Sato, H.; Matsuura, A.; Sawatari, N., *J. Phys. Chem* **2005**, 109, 9760.
57. Sotoyama, N.; Satoh, T.; Sawatari, N.; Inoue, P., *Appl. Phys. Lett.* **2005**.
58. Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Rochester, D.; Williams, J. A. G., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 285-289.
59. Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Williams, J. A. G., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 432, 110-115.
60. Virgili, D.; Cocchi, M.; Fattori, V.; Sabatini, C.; Kalinowski, J.; Williams, J. A. G., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 433, 145-149.
61. Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2596-2611.
62. Tsuzuki, T.; Tokito, S., *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices IPAP Conf. Series 6*.



63. Mroz, W.; Botta, C.; Giovanelle, U.; Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Williams, J. A. G., *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 8653.
64. Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Fattori, V.; Develay, S.; Williams, J. A. G., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163508-163511.
65. Farley D.; Rochester D.; Thompson; Howard T.; Williams J.A.G., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9690-9703.
66. Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Williams, J. A. G.; Kalinowski, J., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 023506.
67. Evans, R.; Douglas, P.; Williams, J.; Rochester, D., *J. Fluorescence* **2006**, 16, 201.
68. Williams, J. A. G., *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 205-268.
69. Miskowski, V.; Houlding, V., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1529-1533.
70. Kieft, J.; Nakamoto, K., *J. inorg. nucl. Chem.* **1967**, 29, 10, 2561-2568.
71. Grey, J. K.; Butler, I. S.; Reber, C., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6503-6518.
72. Hiltunen, L.; Hölsä, J.; Strek, W., *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 243-248.
73. Liehr, A. D.; Ballhausen, C. J., *Phys. Rev.* **1957**, 106, 1161-1163.
74. Ferguson, J., Spectroscopy of 3d Complexes. *Progr. Inorg. Chem.* **1970**, 12, 159-293.
75. Genre, C.; Levasseur-Thériault, G.; Reber, C., *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 1625-1635.
76. Sabatini, A.; Bertini, I., *Inorg. Chem.* **1965**, 4, (7), 959-961.
77. Levasseur-Thériault, G.; Reber, C.; Aronica, C.; Luneau, D., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, (6), 2379-2381.
78. Hidvegi, I.; Tuszynski, W.; Gliemann, G., *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 77, 517-519.
79. Grey, J. K.; Butler, I. S.; Reber, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9384-9385.
80. Gidney, P.; Gillard, R.; Heaton, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 132-134.
81. Miskowski, V.; Houlding, V.; Che, M.; Wang, Y., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2518-2524.
82. Collison, D.; Mabbs, F.; McInnes, E.; Taylor, K.; Welch, A.; Yellowlees, L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 329-334.
83. Fleeman, W.; Connick, W., *Comments Inorg. Chem.* **2002**, 23, 205-230.
84. Isci, H.; Dag, O.; Mason, W., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3909.

85. Green, T.; Lieberman, R.; Mitchell, N.; J., B.; Connick, W. B., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1955-1965.
86. Chatterjee, S.; Krause, J.; Connick, W. B.; Genre, C.; Rodrigue-Witchel, A.; Reber, C., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2808-2815.
87. Connick, W. B.; Miskowski, V.; Houlding, V.; Gray, H. B., *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2585.
88. Grant, G.; Poullaos, I.; Galas, D.; VanDerveer, D.; Zubkowski, J.; Valente, E., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 564-567.
89. Grant, G.; Pool, J.; VanDerveer, D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3981-3984.
90. Grant, G.; Galas, D.; Carter, S.; VanDerveer, D., *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2973-2980.
91. Grant, G.; Galas, D.; VanDerveer, D., *Polyhedron* **2002**, 21, 879-884.
92. Grant, G.; Brandow, C.; Galas, D.; Davis, J.; Pennington, W.; Valente, E.; Zubkowski, J., *Polyhedron* **2001**, 20, 3333-3342.
93. Grant, G.; Carter, J.; Russell, G.; Poullaos, J.; D., V., *Organomet. Chem.* **2001**, 637-639.
94. Bennett, A.; Canty, J.; Felixberger, J.; Rendina, C.; Sunderland, C.; Willis, A., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1951-1958.
95. Blake, A.; Gould, R.; Holder, A.; Hyde, T.; Lavery, A.; Odulate, M.; Schroder, M., *Chem. Comm.* **1987**, 188-120.
96. Contu, F.; Demartin, F.; Devillanova, A.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Salis, A.; Verani, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4401-4405.
97. Allan, D.; Blake, S.; Huang, D.; Prior, T.; Schröder, M., *Chem. Comm.* **2006**, 4081-4083.
98. Pierce, E.; Lanthier, E.; Genre, C.; Chumakov, Y.; Luneau, D.; Reber, C., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4901-4908.

## Annexe 1 : Luminescence de $K_2Pt(SCN)_4$ dans un film de PVA



Spectre de luminescence de  $K_2Pt(SCN)_4$  dans un film de PVA à 80 K.